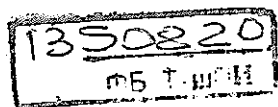


530.145(075)
Б82 Л. А. БОРИСОГЛЕБСКИЙ

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

*Издание второе,
переработанное и дополненное*

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования БССР в качестве учебного пособия для студентов физических специальностей высших учебных заведений



МИНСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «УНИВЕРСИТЕТСКОЕ»
1988

ББК 22.314я73

Б 82

УДК 530.145(075.8)

Рецензенты:

кафедра теоретической физики Вильнюсского государственного университета имени В. Капсукаса (зав. кафедрой А. А. Бандзайтис),
А. А. Богуш, доктор физико-математических наук

Борисоглебский Л. А.

Б 82 Квантовая механика: Учеб. пособие для физ. спец. вузов.— 2-е изд., перераб. и доп.— Мн.: Университетское, 1988.—623 с.: ил.

ISBN 5-7855-0028-0

Подготовлено в соответствии с новой (1986 г.) университетской программой курса «Квантовая механика». Во втором издании значительно расширен материал отдельных глав, дается формулировка основ квантовой механики с использованием пространства Гильберта. Отличается от имеющихся учебных пособий методикой изложения материала.

Для студентов физических специальностей вузов. Может быть использовано аспирантами и преподавателями вузов.

Первое издание вышло в 1981 г.

1704020000—021
Б М 317(03)—88 26—87

ББК 22.314я73

ISBN 5-7855-0028-0

© Издательство
«Университетское», 1988

ПРЕДИСЛОВИЕ

Второе издание учебного пособия «Квантовая механика», переработанное и дополненное, отличается от первого главным образом тем, что в пособие внесены изменения и дополнения в соответствии с новой программой по квантовой механике для университетов издания 1986 г. Изменены преимущественно главы III, V, VIII—X. В гл. III увеличено число представлений, в которых решается уравнение Шредингера для линейного квантового гармонического осциллятора. В гл. V значительно шире излагается теория возмущений (рассматриваются адиабатическое, внезапное и другие случаи возмущений). Более подробно рассматривается уравнение Клейна—Фока в связи с применением его для описания движения бесспиновых микрочастиц (гл. VIII). За счет включения нескольких тем из нового программного материала, посвященных применению теории системы одинаковых частиц, пополнена гл. IX. Несколько шире используется метод вторичного квантования в гл. X (с помощью этого метода, например, производится упрощенный расчет лэмбовского сдвига энергетических уровней электрона в атоме водорода).

Так как согласно новой программе в математическом аппарате квантовой механики используется пространство Гильберта, то в настоящее пособие включена новая глава (гл. XII), посвященная этому пространству и применению его в квантовой теории.

Рассмотрен более подробно вопрос об определении волновой функции атомной системы до процесса измерений по результатам этих измерений, выполненных на чистом ансамбле таких систем. В связи с этим автор посчитал нужным кратко изложить квантовую теорию процесса измерения (гл. XIII).

Кроме того, во второе издание внесено 11 новых дополнений (часть же прежних дополнений перенесена в основной текст). В большинстве из них рассматриваются те квантовомеханические задачи, решения которых связаны с довольно большим числом промежуточных выкладок.

В новом издании исправлены также замеченные неточности, опiski и опечатки.

Автор выражает глубокую благодарность рецензентам А. А. Бандзайтису и А. А. Богушу, членам кафедры теоретической физики Белгосуниверситета А. К. Горбачевичу, Л. И. Комарову, А. М. Солодухину, Г. В. Шишкину, Г. С. Шуляковскому и Н. М. Шумейко за обсуждение рукописи, ценные замечания и советы.

Автор

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Квантовая механика — наука о движении микрочастиц (элементарные частицы, атомы, атомные ядра, молекулы) и взаимодействиях между ними. Появлению квантовой механики предшествовали открытия в области спектроскопии и атомной физики. Эти открытия нельзя было объяснить в рамках классических физических представлений, что привело к кризису классической физики.

Классическая механика и электродинамика к концу XIX в. достигли высокого уровня развития. С помощью классической механики были объяснены законы движения небесных тел, на ее основе развилась кинетическая теория газов. Созданная еще в начале XIX в. волновая теория света объяснила все оптические дифракционные и интерференционные явления и приобрела прочную основу после открытия Максвеллом связи между оптическими и электромагнитными явлениями.

В дальнейшем оказалось, что применение классических теорий к объяснению процессов, происходящих в микромире, приводит во многих случаях к неверным результатам, а некоторые из этих процессов вообще нельзя объяснить, исходя из классических представлений. Так, например, классическая электродинамика давала неправильное выражение для спектральной плотности излучения абсолютно черного тела, не могла объяснить линейчатость спектров атомов, фотоэффект, эффект Комптона, т. е. те явления, в которых обнаруживалась корпускулярная природа света. Большие затруднения возникли также при рассмотрении процесса излучения в атомах (даже после установления Резерфордом более совершенной — планетарной — модели). Согласно

классической электродинамике такие атомы должны быть неустойчивыми.

Кризис классической физики привел к коренному пересмотру классических понятий, которые оказались неприменимыми при рассмотрении поведения микросистем и течения микропроцессов. Проявились качественно новые свойства микрочастиц, например волновые. В связи с этим было изменено понятие состояния микрочастицы. Согласно квантовой механике состояние движущейся микрочастицы в фиксированный момент времени определяется не значениями ее скорости (или импульса) и координат, а *волновой функцией* (см. 2.6) или *матрицей плотности* (см. дополнение II). Установлен также *принцип атомизма*, на основании которого любые вещества состоят из элементарных частиц, обладающих определенными дискретными значениями массы покоя, заряда, собственными механическими и магнитными моментами. Эти элементарные частицы могут находиться в таких состояниях, которые характеризуются дискретными квантованными значениями энергии и других физических величин.

Впоследствии оказалось, что все атомные явления можно объяснить на основе новых идей и новой теории. Такой теорией и явилась квантовая механика.

Квантовая механика возникла в 20-е гг. XX в. Ее возникновению предшествовали такие неполные, частные, менее строгие квантовые теории, как квантовая теория света и теория Бора. Сначала возникли два варианта строгой квантовой теории: «матричная» механика (разработанная Гейзенбергом) и волновая механика (построением этой теории занимался Шредингер). Затем оказалось, что эти обе теории представляют собой две различные формы одной и той же механики; одни и те же задачи решались, по сути дела, в различных «системах отсчета» или, как говорят, в различных *представлениях* ^{*)}, т. е. при нахождении волновой функции в данный момент времени в качестве независимых перемен-

^{*)} Понятие «представление» есть некоторое своеобразное обобщение понятия «система отсчета». Целесообразность введения этого понятия обусловлена тем, что в квантовой механике применяются такие системы отсчета, в которых в качестве независимых переменных — аргументов волновой функции — используются различные механические величины, меняющиеся даже дискретным образом (механические величины такого типа и использовал для построения «матричной» механики Гейзенберг).

ных, в которых она задается, или иначе — в качестве аргументов этой функции, брались различные механические величины *).

Вначале развивалась нерелятивистская квантовая механика — квантовая механика микрочастиц, движущихся с малыми скоростями (по сравнению со скоростью света), а затем релятивистская — квантовая механика микрочастиц, движущихся с любыми возможными скоростями. Построенная в основном в 30-е гг., релятивистская квантовая механика (Дирак, Фок) сыграла значительную роль в объяснении тех атомных явлений, в которых наблюдались релятивистские эффекты. Однако наиболее тонкие из этих эффектов, а также взаимопревращаемость элементарных частиц смогли теоретически строго обосновать лишь квантовая электродинамика и квантовая теория поля, возникшие из релятивистской квантовой механики и развивающиеся уже более 40 лет.

§ 1. ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТЕОРИИ

1.1. Квантовая теория света

Планк, исследуя законы теплового излучения, вывел в 1900 г. подтвержденную экспериментом формулу для спектральной плотности излучения абсолютно черного тела:

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar \omega / kT} - 1)}, \quad (1.1)$$

где ω — циклическая частота световой волны; T — абсолютная температура; c — скорость света в вакууме; k — постоянная Больцмана; $\hbar$ — постоянная Планка $\hbar$, деленная на 2π ($\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27}$ эрг·с).

При выводе формулы (1.1) Планк предполагал, что излучающий гармонический осциллятор (системе таких осцилляторов в отношении излучения эквивалентно излучающее тело) может находиться лишь в состояниях с дискретными значениями энергии, а при переходе из одного более высокого состояния в другое он излучает. Причем энергии осциллятора, отвечающие этим состоя-

*) Следует отметить, что механические величины, определяющие представление, должны быть в принципе одновременно точно измеримы, что согласно законам квантовой механики, как мы покажем ниже (см. 6.4), имеет место не всегда.

ниям, кратны величине $E = \hbar\omega$, называемой *квантом энергии*.

Впоследствии оказалось, что можно объяснить и ряд других явлений, если дополнительно предположить, что при взаимодействии света с веществом, например при рассеянии, поглощении и излучении света атомами, световой квант ведет себя как частица (фотон) с энергией $E = \hbar\omega$ (гипотеза Эйнштейна). Согласно соотношению между массой и энергией $E = mc^2$, установленному Эйнштейном, фотон с энергией $E = \hbar\omega$ должен обладать массой движения $m = \hbar\omega/c^2$ и импульсом, равным по величине $p = mc = \hbar\omega/c = \hbar k$, где k — длина волнового вектора, направленного вдоль направления распространения света. Очевидно, имеет место соотношение

$$E = cp \quad (1.1')$$

и масса покоя фотона m_0 , как следует из выражения для энергии релятивистской частицы $E = c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$, должна равняться нулю.

К процессам взаимодействия фотонов с микрочастицами, рассматриваемыми как столкновения между классическими точечными *) частицами, применяем законы сохранения энергии и импульса:

$$\hbar\omega + E = \hbar\omega' + E'; \quad (1.2)$$

$$\hbar k + P = \hbar k' + P', \quad (1.3)$$

где E и E' — начальная и конечная энергии микрочастицы, а P и P' — ее начальный и конечный импульсы; $\hbar k$, $\hbar k'$ и $\hbar\omega$, $\hbar\omega'$ — импульсы и энергии фотона соответственно.

Из (1.2) и (1.3) можно объяснить фотоэффект ($\omega' = 0$). По классической электродинамике на электрон в поле электромагнитной волны действует сила $e\vec{G}$, где e — заряд электрона; $\vec{G}$ — электрический вектор электро-

*) В настоящем пособии, если специально не будет оговорено, электрон, фотон и остальные элементарные частицы, а также составные частицы — атомные ядра будем считать точечными и эта идеализация не мешает описывать с достаточной точностью атомные явления. Если же применить квантовую механику для описания внутриядерных процессов, то конечные размеры ядер учитывать необходимо.

магнитной волны. Тогда энергия электрона должна быть пропорциональна $\vec{E}^2$ — интенсивности света. Значит, с увеличением интенсивности падающей волны должна была бы увеличиваться и кинетическая энергия электронов. В действительности же увеличивается лишь число фотоэлектронов, а энергия отдельного электрона определяется частотой падающей световой волны. Напомним, что нет никакой зависимости частоты от интенсивности света ($\omega \neq f(\vec{E}^2)$), так как в противном случае при прохождении монохроматического света через прозрачную пластинку падающая, отраженная и преломленная волны были бы разной окраски. Фотоэффект можно объяснить на основании уравнения (1.2), полагая $\omega' = 0$, тогда $\hbar\omega + E = E'$. Если χ — работа выхода, то энергию электрона внутри металла можно считать равной $-\chi$, тогда

$$\hbar\omega - \chi = m_0 v^2 / 2 \quad (1.4)$$

(формула Эйнштейна), где $m_0 v^2 / 2$ — кинетическая энергия фотоэлектрона (здесь ограничимся нерелятивистским случаем, т. е. предположим, что частота ω достаточно мала).

По формуле (1.4) можно определить постоянную $\hbar$. Пусть электроны тормозятся в электромагнитном поле с потенциалом V , тогда

$$m_0 v^2 / 2 = eV. \quad (1.5)$$

Используя (1.4), получаем

$$V = \hbar \frac{\omega}{e} - \frac{\chi}{e}. \quad (1.6)$$

Построив по данным опыта график $V = f(\omega)$, определим $\hbar$.

С помощью законов сохранения (1.2) и (1.3) можно легко объяснить эффект Комптона, т. е. рассеяние фотонов на атомных электронах. При этом будем пренебрегать энергией связи $E_{св}$ электронов в атоме (электроны будем считать покоящимися и свободными), что вполне допустимо для электронов, находящихся во внешней оболочке атома, при рассеянии на них рентгеновских лучей ($\hbar\omega \gg E_{св}$). Используя формулу $E = mc^2$, связывающую энергию и массу электрона, а также закон сохранения импульса (рис. 1), находим зависимость измене-

ния частоты рассеянного фотона от угла рассеяния ϑ . Уравнения (1.2) и (1.3) при $P=0$ принимают вид

$$\hbar\omega + m_0c^2 = \hbar\omega' + \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}}; \quad (1.7)$$

$$\hbar k = \hbar k' + \frac{m_0v}{\sqrt{1-v^2/c^2}}. \quad (1.7')$$

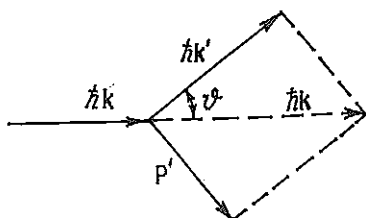


Рис. 1

Законы сохранения энергии и импульса (1.7) и (1.7') записаны в релятивистской форме, так как энергии фотонов рентгеновского излучения велики и электроны при столкновении с ними могут приобрести большие скорости. Из (1.7') и (1.7) следует (с учетом соотношения $kk' = k' \cos \vartheta$):

$$\hbar^2(k^2 - 2kk' \cos \vartheta + k'^2) = \frac{m_0^2 v^2}{1 - v^2/c^2}; \quad (1.8)$$

$$\hbar^2(\omega - \omega')^2 = m_0^2 c^4 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right)^2, \quad (1.9)$$

где $k = \omega/c$.

Вычитая (1.9) из (1.8), получаем, принимая во внимание, что $k' = \omega'/c$:

$$2\hbar^2\omega\omega'(1 - \cos \vartheta) = m_0^2 c^2 \left\{ \frac{v^2}{1 - v^2/c^2} - \frac{c^2}{1 - v^2/c^2} + \frac{2c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - c^2 \right\} = 2m_0^2 c^4 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right\}. \quad (1.10)$$

Воспользовавшись вновь соотношением (1.7), запишем

$$\hbar\omega\omega'(1 - \cos \vartheta) = m_0c^2(\omega - \omega'). \quad (1.11)$$

Из формулы (1.11) можно получить важные соотношения, выражающие зависимость частоты ω' или энергии рассеянного фотона от частоты ω или энергии па-

дающего фотона и угла рассеяния ϑ . Определим изменение длины световой волны λ в зависимости от угла рассеяния ϑ . Исходя из (1.11), имеем

$$2\hbar \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = m_0 c \left(\frac{c}{\omega'} - \frac{c}{\omega} \right)$$

или

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi\hbar}{m_0 c} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 4\pi\Lambda_c \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \quad (1.12)$$

где учтено, что, по определению, $c/\omega = \lambda/2\pi$, $c/\omega' = \lambda'/2\pi$, $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$.

Величину $\hbar/m_0 c = \Lambda_c \simeq 3,86 \cdot 10^{-11}$ см называют *комптоновской* длиной волны электрона (в релятивистской квантовомеханической системе единиц, где $m_0 = c = \hbar = 1$, $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$, Λ_c часто используется в качестве единицы длины). Из (1.12) видно, что если угол рассеяния равен нулю, то длина волны рассеянного света не меняется. Максимальное изменение длины рассеянной волны будет наблюдаться при $\vartheta = \pi$.

Формула (1.12) была подтверждена в результате экспериментальных исследований при рассеянии рентгеновских лучей на парафине, графите и других веществах. Классическая же электродинамика не смогла объяснить комpton-эффект, так как согласно ее законам (теория вынужденных колебаний осциллятора в поле электромагнитной волны) частоты рассеянного и падающего света должны быть одинаковыми^{*)}. Однако из квантового закона рассеяния фотонов, задаваемого формулой (1.12), следует классический закон рассеяния света, если в (1.12) положить $\hbar = 0$. Здесь имеет место проявление весьма важного принципа — *принципа соответствия*, который гласит: любая новая теория, претендующая на более глубокое описание физических явлений и более широкую применимость, чем старая, должна включать последнюю как предельный случай.

Легко доказать, исходя из законов сохранения (1.7) и (1.7'), что свободный электрон не может полностью поглотить фотон. Действительно, полагая $\hbar k \neq 0$, $\hbar k' = \hbar \omega'/c = 0$, из (1.7) и (1.7') или из (1.8) и (1.9) получаем соотношение

^{*)} Правда, если учесть эффект Доплера при вынужденном излучении электрона, то и классическая теория предсказывает изменение длины волны $\Delta\lambda$ рассеянного света [33], но оно отлично от (1.12) и экспериментально не подтверждается.

$$\frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} - 1 = \frac{v}{c\sqrt{1-v^2/c^2}}, \quad (1.13)$$

откуда $v=0$. Следовательно, согласно (1.7) должно быть и $k=0$, что противоречит предположению о том, что $k \neq 0$.

1.2. Теория Бора

Как уже упоминалось, классическая электродинамика не смогла объяснить линейчатые спектры атома, так как на основании ее законов нельзя было понять установленных эмпирически формулы для спектральных серий атомов. В частности, для водородоподобных атомов эти формулы имеют вид

$$\nu_{mn}^* = R_{\infty} Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.14)$$

где m и n — любые целые, положительные, не равные друг другу и отличные от нуля числа; $\nu^* = \nu/c = 1/\lambda$ — волновое число; R_{∞} — постоянная Ридберга *); Z — зарядовое число. Соотношение (1.14) иллюстрирует известный *комбинационный принцип Ридберга — Ритца*, согласно которому волновое число записывается как разность так называемых термов T_n и T_m : $\nu_{mn}^* = T_n - T_m$.

Классическая электродинамика не смогла объяснить также устойчивость излучающего атома. В 1911 г. Резерфорд обосновал планетарную модель атома. Такой атом согласно электродинамике должен быть неустойчив. Движущиеся ускоренно электроны излучают, их энергия непрерывно уменьшается, и в конце концов все они должны были бы упасть на ядро. В 1913 г. Бор впервые теоретически получил формулу (1.14) и объяснил устойчивость атома. В основе его теории лежат следующие постулаты:

1) атом может пребывать длительно только в стационарных состояниях с определенными дискретными значениями энергии $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots, E_m, \dots$, причем в этих состояниях он не излучает;

2) поглощение и испускание излучения атомом происходит скачкообразно при его переходе из одного стационарного состояния в другое. Частота испускаемого

*) Индекс ∞ означает: при выводе формулы (1.14) предполагалось, что масса ядра бесконечно велика (ядро неподвижно).

или поглощаемого атомом света при переходах определяется формулой

$$\nu_{mn} = (E_m - E_n)/h \quad (1.15)$$

(условие частот Бора), где E_m и E_n — энергии атома в m - и n -состояниях, причем $E_m > E_n$; h — постоянная Планка.

Из второго постулата вытекает комбинационный принцип Ридберга — Ритца, если положить $E_m = -chT_m$ и $E_n = -chT_n$ (см. (1.14)).

Формула (1.15), по сути дела, выражает закон сохранения энергии. Энергия излучаемого кванта равна убыли энергии атома: $E_m - E_n = \hbar\omega_{mn}$, где $\omega_{mn} = 2\pi\nu_{mn}$. Применяя эти постулаты к атому водорода и водородо-подобным атомам и вводя дополнительное условие — так называемое условие квантования, Бор теоретически получил формулы для спектральных серий. Если считать, что в атоме электроны движутся по окружностям, то условие квантования Бора гласит:

$$m_0 v r = n \hbar, \quad (1.16)$$

где $m_0 v r$ — момент количества движения электрона; m_0 — масса электрона; v — скорость электрона; r — радиус орбиты; $n = 1, 2, 3, \dots$ — квантовые числа *).

В 1915 г. Вильсон и Зоммерфельд независимо друг от друга обобщили условие квантования Бора в применении к движению электрона по эллипсу и к периодическому движению в системах с любым числом степеней свободы. Обобщенное условие квантования имеет вид

$$\oint p_i dq_i = n_i h, \quad (1.17)$$

где p_i — обобщенный импульс, отвечающий обобщенной координате q_i . Интеграл (1.17) берется по всей области изменения координаты; число значений индекса i равно числу степеней свободы; n_i — целые числа, называемые также квантовыми числами. Легко видеть из формулы (1.17), что она переходит в формулу (1.16) в случае равномерного движения частицы по окружности.

Исходя из постулатов Бора и условия квантования, можно легко получить для спектральных серий формулу

* Условие квантования фактически определяет те стационарные состояния атома и соответствующие им энергии $E_1, E_2, E_3, \dots$, о которых говорится в первом постулате Бора.

(1.14). Полная энергия электрона в поле неподвижного ядра в водородоподобном атоме равна

$$E = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{m_0 v^2}{2}. \quad (1.18)$$

По второму закону Ньютона имеем

$$\frac{m_0 v^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}, \quad (1.19)$$

где v^2/r — центростремительное ускорение; Ze^2/r^2 — кулоновская сила. Из (1.19) следует

$$\frac{m_0 v^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r}. \quad (1.20)$$

Подставляя (1.20) в (1.18), получаем

$$E = \frac{-Ze^2}{r} + \frac{Ze^2}{2r} = \frac{-Ze^2}{2r}. \quad (1.21)$$

Из (1.19) имеем

$$m_0 v^2 r = Ze^2. \quad (1.22)$$

Однако по условию квантования (1.16):

$$m_0^2 v^2 r^2 = n^2 \hbar^2. \quad (1.23)$$

Разделив левые и правые части формул (1.23) и (1.22) друг на друга, получим

$$r = r_n = n^2 \hbar^2 / m_0 Ze^2. \quad (1.24)$$

Положим $Z=1$, $n=1$. Тогда формула (1.24) примет вид

$$r_1 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \equiv a, \quad (1.24')$$

где a — атомная единица длины (радиус первой борвской орбиты в атоме водорода), численно равная $0,529 \cdot 10^{-8}$ см. Подставляя (1.24) в (1.21), будем иметь

$$E_n = \frac{-Z^2 m_0 e^4}{2n^2 \hbar^2} = \frac{-R'_\infty Z^2}{n^2}, \quad (1.25)$$

где R'_∞ — постоянная. На основании условий (1.15) и (1.25) получим

$$v_{mn}^* = \frac{m_0 e^4}{4\pi c \hbar^3} Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.26)$$

т. е. формулу (1.14).

Итак, с помощью теории Бора мы объяснили комбинационный принцип Ридберга — Ритца для водородоподобных атомов. Постоянная Ридберга согласно этой теории равна

$$R_{\infty} = m_0 e^4 / 4\pi c \hbar^3 = 109737,3 \text{ см}^{-1}. \quad (1.27)$$

Эксперимент же дает несколько меньшее значение этой постоянной. Если учесть движение ядра (оно считалось до сих пор неподвижным), то согласно с экспериментом будет значительно лучше (см. 14.4).

Заметим, что частота обращения электрона по n -й орбите Бора вокруг ядра не будет совпадать ни с одной «боровской» частотой, задаваемой (1.15). Действительно, разделив равенство (1.22) на (1.16), с учетом (1.24) получим

$$\omega_n = \frac{v_n}{r_n} = Z^2 \left(\frac{m_0 e^4}{\hbar^3} \right) \frac{1}{n^3}, \quad (1.28)$$

а из (1.26) будем иметь

$$\omega_{mn} = Z^2 \left(\frac{m_0 e^4}{2\hbar^3} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (1.29)$$

Таким образом, частота излучения не совпадает с частотой обращения электрона, что противоречит выводам классической электродинамики, согласно которой хотя бы одна из частот излучения (основной тон) должна совпадать с частотой обращения электрона.

Вычислим теперь частоту $\omega_{n+1,n}$, соответствующую переходу электрона между двумя соседними орбитами с большими квантовыми числами n и $n+1$. Получим

$$\omega_{n+1,n} = Z^2 \left(\frac{m_0 e^4}{2\hbar^3} \right) \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2}. \quad (1.30)$$

При больших n эта частота будет почти совпадать с частотой обращения электрона (1.28). Следовательно, если квантовые числа n достаточно велики, то можно сказать, что атом при переходе электрона между соседними уровнями, излучая, ведет себя в пределе как классическая система. Это второй пример проявления принципа соответствия, о котором уже упоминалось в 1.1.

Постулат Бора о наличии дискретных энергетических уровней у атомов подтверждается многими экспериментами, в частности известными опытами Франка и Герца (в этих опытах доказано существование дискретных

энергетических уровней атома ртути [1]). Впоследствии опыты подтвердили, что не только энергия, но и другие физические величины, характеризующие микросистему, принимают дискретные значения. Например, опыт Штерна и Герлаха устанавливает дискретность проекций магнитного и механического моментов атомов на некоторое направление. В дальнейшем оказалось, что и абсолютные величины этих моментов также принимают дискретные значения.

Теория Бора сыграла большую роль в развитии квантовой атомной теории. Однако она не лишена недостатков. Эта теория не могла описать атом с числом электронов, большим единицы, решить вопрос об интенсивности излучения атомов и т. п. Кроме того, она и непоследовательна, как это видно из приведенного выше расчета, в котором наряду с квантовыми законами применяются и классические.

§ 2. ВОЛНЫ ДЕ БРОЙЛЯ. ПОНЯТИЕ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

2.1. Длина волны де Бройля

Во многих случаях на опыте световые волны, как уже упоминалось, ведут себя как частицы (фотоны). При этом имеют место соотношения

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k, \quad (2.1)$$

где E — энергия фотона; ω — частота; $\hbar$ — постоянная Планка, деленная на 2π ; p — импульс фотона; k — волновой вектор.

В начале 20-х гг. де Бройль в связи с двойственным характером света предположил, что эта двойственность (или, как говорят, *корпускулярно-волновой дуализм*) может быть присуща и другим физическим объектам. Он допустил, что физические объекты, обычно ведущие себя как корпускулы, могут обладать также и волновыми свойствами. У де Бройля появилась идея связать с движением любой свободной частицы некоторую монохроматическую плоскую волну $\psi = \psi_0 e^{-i(\omega t - kx)}$, причем ω и k связаны с энергией E и импульсом p частицы так,

* Почему плоскую монохроматическую волну записываем в таком виде, объясним позже (см. 6.5).

как и в случае квантовой теории света (см. 1.2), т. е. $\omega = E/\hbar$ и $k = p/\hbar$. Тогда

$$\psi = \psi_0 e^{(-i/\hbar)(Et - pr)}, \quad (2.1')$$

где ψ_0 — амплитуда. Такого типа волны названы *волнами де Бройля*.

Волновые свойства частиц должны проявляться в экспериментах, типичных для световых и, вообще, электромагнитных волн, например, в дифракционных и интерференционных явлениях. Определим длину волны де Бройля как функцию от энергии E :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (2.2)$$

Для частиц с небольшими скоростями имеем: $E = p^2/2m_0$, откуда $p = \sqrt{2m_0E}$ и $\lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2m_0E}$, т. е. $\lambda \sim (m_0E)^{-1/2}$. Для электронов $m_0 \simeq 9 \cdot 10^{-28}$ г. Учитывая, что $\hbar \simeq 10^{-27}$ эрг·с, и выражая энергию в электрон-вольтах, получаем для электрона

$$\lambda_{\text{эл}} = 12,2 \cdot 10^{-8} \text{ см} / \sqrt{V}, \quad (2.2')$$

где V — ускоряющий потенциал в вольтах. Из формулы (2.2') видно, что электронам с энергиями порядка 1 эВ соответствуют длины волн де Бройля порядка нескольких ангстрем (порядка длин волн рентгеновских лучей). Поэтому для наблюдения дифракции электронов следует использовать кристаллические решетки. Первые опыты по дифракции электронов провели Дэвиссон и Джермер, Томсон и Тартаковский.

2.2. Опыты Дэвиссона и Джермера

На поверхность монокристалла падает монохроматический пучок электронов *) (рис. 2, а), т. е. пучок электронов, обладающих одинаковыми импульсами p . Отраженные электроны затем улавливаются с помощью фарадеева цилиндра, соединенного с гальванометром. Оказывается, что число отраженных электронов максималь-

*) Монохроматичность пучка электронов, источником которых, например, является накаливаемая металлическая нить, достигается в достаточной степени, если предварительно пропустить их через ускоряющее поле, сообщаящее им скорости, значительно большие тепловых, а затем неоднократно диафрагмировать. Небольшим отклонением от монохроматичности здесь и в дальнейшем будем пренебрегать.

но в определенных направлениях их распространения. Распределение максимумов числа электронов подчинялось обычной дифракционной формуле для рентгеновских лучей. В этих опытах использовались медленные электроны с энергией 30—400 эВ. Поэтому большинство электронов отражалось от первой плоскости кристалла, не проникая в глубь его (рис. 2, б). На рис. 2, б ϑ —

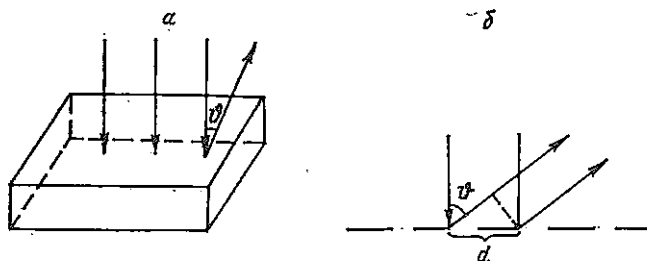


Рис. 2

угол отражения, d — постоянная кристаллической решетки (для NaCl $d=2,8 \cdot 10^{-8}$ см).

Разность хода между соседними лучами равна $d \sin \vartheta$. Из условия интерференционных максимумов $d \sin \vartheta = n\lambda$, где $n=1, 2, 3, \dots$, можно определить углы ϑ , соответствующие этим максимумам. Положим $n=1$, тогда $d \sin \vartheta = \lambda = 12,2 \cdot 10^{-8} \text{ см} / \sqrt{V}$ (согласно (2.2')). Для определенного кристалла d — величина постоянная, вследствие чего из последнего соотношения получаем

$$\sqrt{V} \sin \vartheta = \text{const.} \quad (2.3)$$

Меняя ускоряющий потенциал, измеряем угол, под которым наблюдается первый или вообще любой фиксированный максимум. Оказывается, произведение $\sqrt{V} \sin \vartheta$ действительно равно постоянной величине.

2.3. Опыты Томсона и Тартаковского

В этих опытах исследовалась дифракция электронов на поликристаллической пластинке малой толщины (около 10^{-5} см) (рис. 3, а). Поэтому поглощение электронов было гораздо меньшим, чем в предыдущем опыте. Отражение электронов происходит здесь не только от первой плоскости, но и от внутренних плоскостей (рис. 3, б).

Легко найти условие максимума (условие Брэгга — Вульфа) (см. рис. 3, б):

$$2d \sin \varphi = n\lambda, \quad (2.4)$$

где $n=1, 2, 3, \dots$

Поликристаллическая пластинка спрессована из монокристалликов, плоскости которых ориентированы раз-

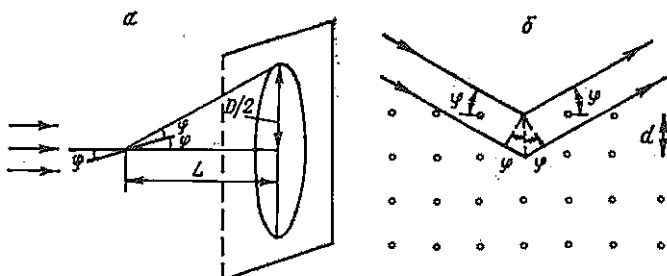


Рис. 3

личным образом. Поэтому на экране появляются дифракционные кольца. Диаметр кольца D определяется из следующего соотношения: $(D/2) : L = \operatorname{tg} 2\varphi$ (см. рис. 3, а). Полагая $n=1$ и учитывая, что угол φ мал, получаем с учетом (2.2') и (2.4)

$$\frac{D}{2L} \simeq 2\varphi; \quad \frac{dD}{2L} \simeq \frac{12,2 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{V}},$$

откуда

$$D\sqrt{V} = \text{const.} \quad (2.4')$$

Опыт показывает, что эта связь между D и V действительно имеет место. Следовательно, рассмотренными выше опытами подтверждаются волновые свойства электрона и тем самым гипотеза де Бройля. Были выполнены также аналогичные опыты по дифракции молекул H_2 и He на кристаллах LiF , «тепловых» нейтронов — на кристаллах NaCl . Эти опыты подтвердили наличие волновых свойств у молекул, атомов и нейтронов. Таким образом установлено, что волновыми свойствами обладают в сущности любые микрочастицы.

Волновые свойства электронов в дальнейшем были использованы для изучения поведения электронных пучков в различных электромагнитных полях. Возникла новая отрасль физики и техники — электронная оптика. Важнейшим достижением электронной оптики является

создание электронного микроскопа, дающего ввиду малости длин электронных волн максимальное увеличение в 1 миллион раз, в то время как с помощью обычных оптических микроскопов достигается максимальное увеличение лишь в 2 тысячи раз. Еще большим увеличением, чем электронные микроскопы, обладают протонные микроскопы, конструкция которых основана на использовании волновых свойств протонов.

2.4. Дисперсия волн де Бройля

Одно из основных свойств волн де Бройля — их дисперсия. Волна де Бройля дается формулой (см. (2.1'))

$$\psi = \psi_0 e^{-i(\omega t - kx)}, \quad (2.5)$$

где $\omega = E/\hbar$, $k = p/\hbar$. Для простоты рассмотрим волну де Бройля, распространяющуюся вдоль оси x :

$$\psi = \psi_0 e^{-i(\omega t - kx)}. \quad (2.5')$$

Для определенного значения фазы $\varphi = C$ имеет место

$$\omega t - kx = C. \quad (2.6)$$

Продифференцировав это равенство по времени, получим $\omega - k(dx/dt) = 0$, откуда *фазовая* скорость волны де Бройля равна

$$u = dx/dt = \omega/k. \quad (2.6')$$

Дисперсия световых волн определяется зависимостью фазовой скорости от длины волны в веществе. В случае волн де Бройля имеет место равенство (для нерелятивистских электронов)

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2m_0\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m_0}, \quad (2.7)$$

откуда согласно (2.6')

$$u = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k^2}{2m_0 k} = \frac{\hbar k^*}{2m_0}. \quad (2.7')$$

^{*}) Отметим, что определения частоты и фазовой скорости волны де Бройля не однозначны и зависят от того, рассматриваем ли энергию частицы в нерелятивистском (см. (2.7) и (2.7')) или релятивистском случае. Для релятивистской частицы $\omega = E/\hbar = (c/\hbar)\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$. Отсюда в нерелятивистском приближении имеем $\omega = E/\hbar \simeq (m_0 c^2/\hbar) + (p^2/2m_0\hbar)$, что отличается от ω , задаваемой (2.7), на постоянную величину $m_0 c^2/\hbar$. Однако вследствие того, что во всех опытах по дифракции и интерференции волн де Бройля существенную роль играет лишь разность их фаз, а не полные значения этих фаз, указанная неоднозначность не влияет на результаты эксперимента.

Поскольку $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$, то согласно (2.7') $u \sim 1/\lambda$. Следовательно, в отличие от световых волн волны де Бройля обладают дисперсией даже в вакууме, т. е. волны де Бройля различной длины распространяются с разной скоростью. Как видно из (2.7'), фазовая скорость волны де Бройля не равна скорости частицы.

Какой же физический смысл имеет волна де Бройля? Это плоская монохроматическая волна с постоянной амплитудой, которая занимает все пространство; движущаяся же частица локализована в определенной ограниченной области пространства. Имела место попытка теснее связать частицу и волны де Бройля. Вначале стремились отождествлять частицу с пакетом волн де Бройля на том основании, что групповая скорость пакета совпала со скоростью частицы. Рассмотрим подробнее эту попытку.

2.5. Пакет волн де Бройля

Пусть E_0 и p_0 — энергия и импульс частицы, которой соответствует волна де Бройля (2.5') с частотой $\omega_0 = E_0/\hbar$ и волновым вектором $k_0 = p_0/\hbar$. Построим волновой пакет (группу волн) в виде (так, как это делается в оптике [29])

$$\psi = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} c(k) e^{-i(\omega t - kx)} dk, \quad (2.8)$$

где $2\Delta k$ — ширина волнового пакета; $c(k)$ — амплитуда отдельной волны, входящей в пакет. Будем считать, что Δk — достаточно малый интервал. Тогда разложим функции $\omega(k)$ и $c(k)$ в точке $k = k_0$ в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} (k - k_0) + \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\omega}{dk^2} \right)_{k=k_0} (k - k_0)^2 + \dots; \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$c(k) = c(k_0) + \left(\frac{dc(k)}{dk} \right)_{k=k_0} (k - k_0) + \dots$$

Предположим, что после подстановки (2.9) в (2.8) при достаточно малом $k - k_0$ можно остановиться в разложении $\omega(k)$ на первых двух членах, а в разложении $c(k)$ — на первом. Тогда получим

$$\begin{aligned}\psi &= c(k_0) \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} e^{-i \{ \omega_0 t + (d\omega/dk)_{k=k_0} (k-k_0) t - k_0 x - (k-k_0)x \}} dk = \\ &= c(k_0) \left\{ \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} e^{-i \{ (d\omega/dk)_{k=k_0} t - x \} (k-k_0)} dk \right\} e^{-i (\omega_0 t - k_0 x)}, \quad (2.8')\end{aligned}$$

где, очевидно, $c(k_0) \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} e^{-i \{ (d\omega/dk)_{k=k_0} t - x \} (k-k_0)} dk$ — ампли-

туда группы волн; $e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)}$ — фаза группы волн. Фаза группы волн совпадает с фазой центральной волны, непосредственно связанной с энергией и импульсом частицы соотношениями $E_0 = \hbar \omega_0$; $p_0 = \hbar k_0$. Производя в (2.8') замену переменной $k - k_0 = \xi$, получаем

$$\psi = c(k_0) \left\{ \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} e^{-i \{ (d\omega/dk)_{k=k_0} t - x \} \xi} d\xi \right\} e^{-i (\omega_0 t - k_0 x)}. \quad (2.8'')$$

Принтегрируем (2.8'') по ξ и окончательно запишем

$$\begin{aligned}\psi &= 2c(k_0) \frac{\sin \{ [(d\omega/dk)_{k=k_0} \cdot t - x] \Delta k \}}{(d\omega/dk)_{k=k_0} \cdot t - x} e^{-i (\omega_0 t - k_0 x)} \equiv \\ &\equiv A(x, t) e^{-i (\omega_0 t - k_0 x)}.\end{aligned} \quad (2.10)$$

Из (2.10) следует, что в данный момент времени главные максимумы амплитуды A и ее квадрата A^2 будут в точке

$$x = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} \cdot t \quad (2.10')$$

(предел выражения типа $\sin(\alpha \Delta k)/\alpha$, где $\alpha = (d\omega/dk)_{k=k_0} t - x$, равен Δk при $\alpha \rightarrow 0$). Эти максимумы будут перемещаться со скоростью

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m_0} = v, \quad (2.11)$$

равной скорости частицы. По определению, $(d\omega/dk)_{k=k_0}$ называется групповой скоростью волнового пакета. Легко видеть из (2.10), что первые минимумы величин A и A^2 будут в точках x_1 и x_2 , лежащих слева и справа от точки, задаваемой соотношением (2.10'), причем

$$\left(\left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} t - x_1 \right) \Delta k = \pi; \quad \left(\left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} t - x_2 \right) \Delta k = -\pi.$$

Очевидно, расстояние между x_2 и x_1 равно:

$$x_2 - x_1 \equiv \Delta x = 2\pi/\Delta k \quad (2.11')$$

и определяет размер области главного максимума квадрата амплитуды A^2 волнового пакета (2.10) в данный момент времени t . Обозначим величину этого максимума через B_0 ($B_0 = (A_0^2)_{\max}$), а величины остальных максимумов — через $B_1, B_2, B_3, \dots, B_n, \dots$. Из (2.10) видно, что эти максимумы будут находиться в точках, в которых $\sin((d\omega/dk)_{k=k_0}t - x)\Delta k = \pm 1$, т. е. в точках, в которых имеет место равенство

$$\left(\left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} t - x \right) \Delta k = \pm (2n+1) \frac{\pi}{2},$$

где $n=1, 2, 3, \dots$. Используя это равенство и соотношение (2.10), легко показать, что величина n -го максимума B_n будет меньше B_0 в $((2n+1)/2)^2\pi^2$ раз. Так, например, $B_1/B_0 = 4/9\pi^2 < 1/20$; $B_2/B_0 = 4/25\pi^2 < 1/60$; $B_3/B_0 < 1/100$ и т. д. Малость всех максимумов с $n=1, 2, 3, \dots$ по сравнению с главным максимумом B_0 дает основание пренебречь ими (вместе с принадлежащими им областями), что мы и сделаем. Тогда рассматриваемый пакет волн де Бройля в данный момент времени t будет локализован на отрезке Δx , причем очевидно, что в принципе можно подобрать такое Δk согласно формуле (2.11'), чтобы отрезок Δx был равен размеру частицы. Поскольку эта область локализации волнового пакета движется согласно (2.11) со скоростью частицы, то, казалось бы, создается возможность отождествления пакета волн де Бройля с самой частицей. Однако это оказывается возможным лишь для такого промежутка времени, для которого при подстановке (2.9) в (2.8) третьим членом в разложении (2.9) по сравнению со вторым членом можно пренебречь. Легко видеть, что третий член в подынтегральном выражении (2.8) играет значительную роль, если после истечения некоторого промежутка времени Δt будет иметь место соотношение [6]

$$\Delta t \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\omega}{dk^2} \right)_{k=k_0} (\Delta k)^2 \simeq \pi. \quad (2.12)$$

Используя (2.11) и (2.11'), получаем из (2.12) для времени «расплывания» Δt пакета волн де Бройля формулу

$$\Delta t \simeq \frac{m_0(\Delta x)^2}{2\pi\hbar}. \quad (2.12')$$

Для макроскопической частицы с $m_0=1$ г при $\Delta x=1$ мм время «расплывания» пакета равно $\Delta t \approx 10^{24}$ с и, значит, волновой пакет весьма устойчив. Для электрона с $m_0 \approx 9 \cdot 10^{-28}$ г при $\Delta x=10^{-13}$ см ($\Delta x \equiv r_0 = e^2/m_0 c^2$ — «классический» радиус электрона) будем иметь $\Delta t \approx 10^{-27}$ с, т. е. волновой пакет «расплывается» почти мгновенно. Следовательно, отождествить электрон с пакетом волн де Бройля невозможно.

В заключение следует отметить, что в релятивистском случае групповая скорость волнового пакета также равна скорости частицы, так как имеет место соотношение

$$\left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} \Big|_{k=k_0} = \left(\frac{dE}{dp} \right)_{p=p_0} = \frac{cp_0}{\sqrt{p_0^2 + m_0^2 c^2}} = v < c.$$

Что касается фазовой скорости волнового пакета, описывающего свободную релятивистскую частицу с массой покоя $m_0 \neq 0$, то она, оказывается, будет больше скорости света в вакууме. В самом деле,

$$u = \frac{\omega_0}{k_0} = \frac{\hbar\omega_0}{\hbar k_0} = \frac{E_0}{p_0} = \frac{c \sqrt{p_0^2 + m_0^2 c^2}}{p_0} = c \sqrt{1 + m_0^2 c^2 / p_0^2} > c.$$

Этот факт, однако, не противоречит частной теории относительности, так как скорость распространения волнового сигнала, как известно, определяется скоростью переноса энергии волны и, значит, скоростью перемещения квадрата ее амплитуды (т. е. групповой скоростью, равной скорости частицы $v < c$, а не скоростью фазы).

Наконец, укажем, что только в случае релятивистской частицы, обладающей нулевой массой покоя ($m_0 = 0$), в частности, фотона, фазовая и групповая скорости равны друг другу. Действительно,

$$u = \omega_0/k_0 = c; \quad \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} = \left(\frac{dE}{dp} \right)_{p=p_0} = \left(\frac{d(cp)}{dp} \right)_{p=p_0} = c.$$

2.6. Вероятностная интерпретация волн де Бройля. Волновая функция

Для простоты рассмотрим дифракцию электронов, обладающих одной и той же энергией и импульсом, на щели (мысленный опыт, эквивалентный опытам по дифракции электронов на кристаллах). Эти электроны пе-

ред щелью описываются первичными волнами де Бройля с определенной частотой $\omega = E/\hbar$ и волновым вектором $k = p/\hbar$ вида

$$\psi = \psi_0 e^{(-i/\hbar)(Et - px)}, \quad (2.5'')$$

где постоянная амплитуда волны ψ_0 определяется из условий нормировки (как это делается, будет показано позже), а ось x взята в направлении движения электронов (рис. 4). Для простоты предположим, что ширина щели сравнима с длиной $\lambda = 2\pi\hbar/p$ волны де Бройля, задаваемой (2.5''). Тогда ни длины волн де Бройля, ни соответствующие им импульсы электронов по абсолютной величине при дифракции не изменяются [1].

Явление дифракции электронов на щели из-за их бесспорно установленных волновых свойств объясняется согласно принципу Гюйгенса — Френеля возникновением вторичных волн де Бройля и их интерференцией. В результате последней на экране, достаточно удаленном от щели, получается хорошо известная из курса оптики дифракционная картина (схематически представленная на рис. 4), которую в принципе можно наблюдать на опыте при достаточно большом количестве дифрагируемых электронов в виде соответствующих почернений различной интенсивности на фотопластинке и которую можно объяснить, сопоставляя каждому прошедшему через щель электрону с импульсом p' , попадающему на фотопластинку, волну де Бройля типа

$$\psi_{p'}(r, t) = c(p') e^{(-i/\hbar)(Et - p' \cdot r)}, \quad (2.5''')$$

где $|p'| = |p|$; $c(p')$ — амплитуда. Очевидно, величина $|\psi_{p'}(r, t)|^2 = |c(p')|^2$ определяет интенсивность этих волн де Бройля, которая будет различной для различных направлений импульсов электронов и, следовательно, различной для разных точек на экране.

Вначале отметим, что волновыми свойствами обладает каждый отдельный дифрагируемый электрон. Если бу-

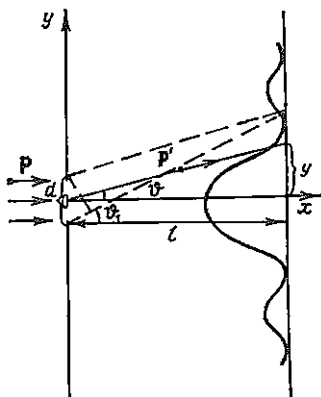


Рис. 4

дем пропускать через щель только по одному электрону вместо большого их числа, но так, чтобы полное число электронов, прошедших через щель, осталось тем же, то результирующая дифракционная картина, например распределение почернений на фотопластинке, полученное за время экспозиции, не изменится. Подобный эксперимент был проделан Биберманом, Сушкиным и Фабрикантом [11]. В их опыте каждый акт рассеяния электрона кристаллом был отделен от предыдущего промежутком времени, в 30 000 раз большим, чем время, необходимое для прохождения электроном пути от источника к детектору.

Покажем, что нельзя отождествлять интенсивность $|c(p')|^2 = |\psi_p(r, t)|^2$ волны де Бройля, описывающей падающий на экран в определенной точке электрон с определенным импульсом p' , с самим электроном, точнее, с плотностью электрона, как это, казалось, можно сделать, глядя на дифракционную картину, представленную на рис. 4. С этой целью обратим внимание на прохождение через щель одного из дифрагируемых электронов. Проходя через щель, волна де Бройля, описывающая падающий электрон, подвергается дифракции, т. е. порождает совокупность вторичных волн де Бройля. Согласно общей теории дифракции волн вторичные волны де Бройля интерферируют и должны дать ту же дифракционную картину на достаточно удаленном от щели экране, что и в случае прохождения через щель большого количества электронов (см. рис. 4), но с гораздо менее интенсивными интерференционными полосами. Так как интенсивности $|c(p')|^2$ волн де Бройля, являющихся результатом интерференции вторичных волн де Бройля, отличны от нуля во многих точках экрана, то и электрон (если плотность его отождествить с $|c(p')|^2$) должен был бы одновременно находиться в этих же точках, т. е. должен разделиться на части, что решительно противоречит опыту.

1. Физическая интерпретация волн де Бройля, свободная от указанных противоречий, впервые дана Борном. Она называется *статистической* или *вероятностной*. Для ее обоснования вернемся снова к случаю дифракции электронов на щели (см. рис. 4). Из дифракционной картины видно, что каждый из дифрагируемых электронов может перемещаться лишь в том направлении, в каком интенсивность $|c(p')|^2 = |\psi_p(r, t)|^2$ волн де Бройля, задаваемых (2.5'''), будет отлична от нуля. Итак, в на-

правлении максимумов $|\psi_{p'}(r, t)|^2$ будет двигаться наибольшее число электронов, в направлении минимумов не будет двигаться ни один электрон. Отсюда следует, что для каждого электрона наиболее вероятно, что он устремится в направлении одного из максимумов, а вероятность того, что он полетит к одному из минимумов, равна нулю. Имеется некоторая отличная от нуля вероятность, что электроны будут двигаться и в других направлениях. Если учесть, что каждая точка на плоском экране коррелирована с направлением импульса p' электрона, т. е. с углом дифракции ϑ (например, на рис. 4 координата y любой точки на экране связана с углом ϑ зависимостью $y = l \operatorname{tg} \vartheta$, где l — расстояние экрана от щели, а $\operatorname{tg} \vartheta = p'_y/p'_x$), то на основании рассмотренного нами опыта по дифракции электронов на щели напрашивается сама собой следующая интерпретация волн де Бройля. Интенсивность волн де Бройля, равная $|\psi_{p'}(r, t)|^2$, в какой-то точке пространства в данный момент времени пропорциональна вероятности обнаружения частицы в этой точке.

Необходимо также отметить, что на основании изложенного выше величина $|c(p')|^2$, очевидно, может быть интерпретирована как величина, пропорциональная вероятности получить при измерении импульса дифрагируемого электрона значение p' (тем самым и вероятности того, что этот электрон описывается волной де Бройля, задаваемой соотношением (2.5'')).

2. Как показано выше, свободные микрочастицы обладают волновыми свойствами. Если микрочастица находится в различных полях, то описать ее волновые свойства с помощью таких простых функций, как волна де Бройля, может оказаться невозможным. Функцию, которая описывает волновые свойства несвободной частицы, более целесообразно назвать не волной, а *волновой функцией*. Она является некоторой функцией от x, y, z и t , определенной во всех точках пространства и во времени. Будем обозначать ее через $\psi(x, y, z, t)$. Естественно принять, что в любом случае квадрат модуля волновой функции $|\psi(x, y, z, t)|^2$, как и в случае волн де Бройля (см. выше), будет пропорционален вероятности найти частицу в точке (x, y, z) в заданный момент времени t . Вероятность же найти частицу в бесконечно малом объеме dv , расположенном в окрестности точки (x, y, z) , пропорциональна этому объему. Конечно, $\psi(x, y, z, t)$ в любой точке бесконечно малого объема dv будет одинакова

(ввиду бесконечной малости объема). Тогда вероятность dW найти частицу в объеме dv будет пропорциональна $|\psi|^2 dv$, откуда видно, что $dW/dv = |\psi(x, y, z, t)|^2$ можно рассматривать как *плотность вероятности* найти частицу в точке (x, y, z) в момент времени t (если коэффициент пропорциональности положить равным единице). Но для такой трактовки согласно теории вероятностей необходимо, чтобы функция $\psi(x, y, z, t)$ удовлетворяла определенному условию нормировки. Это условие нормировки получаем на основании утверждения, что вероятность найти частицу в какой-то точке всего объема равна единице, т. е. согласно теореме сложения вероятностей

$$W = \int_V |\psi|^2 dv = 1, \quad (2.13)$$

где W — полная вероятность; V — объем, в котором с полной достоверностью находится частица. Если $W = \int_V |\psi|^2 dv = B \neq 1$ (т. е. волновая функция $\psi(x, y, z, t)$ не нормирована), то и в этом случае нетрудно дать определение плотности вероятности найти частицу в точке (x, y, z) в момент времени t ; она будет равна

$$w = \frac{dW}{dv} = \frac{|\psi|^2}{\int_V |\psi|^2 dv}. \quad (2.13')$$

Из (2.13') видно, что волновые функции ψ и $C\psi$, где C — произвольное постоянное число, описывают одно и то же состояние частицы, поскольку плотность вероятности в обоих случаях остается неизменной*). Как будет показано ниже, волновые функции ψ удовлетворяют определенным дифференциальным уравнениям — уравнениям Шредингера. Из того, что функции ψ и $C\psi$ описывают одно и то же состояние микрочастицы, вытекает, что они должны быть при любом C одновременно решениями одного и того же дифференциального уравнения. Очевидно, это возможно лишь тогда, когда указанное уравнение будет линейным и однородным.

Наконец, следует обратить внимание на то, что, если

*) Остаются также без изменения и средние значения различных механических величин, характеризующих состояние частицы (см. 6.6). Следует отметить, что в классической механике функции $\Psi(x)$ и $C\Psi(x)$, описывающие какое-то волновое движение, относились бы к различным состояниям этого движения.

волновая функция частицы ψ тождественно равна нулю во всей области изменений ее аргументов, то вероятность найти частицу в этой области равна нулю и, значит, функция $\psi \equiv 0$ не описывает никакого состояния частицы.

Хотя в действительности частица всегда находится в каком-то конечном объеме пространства, однако в теории часто бывает важно условие нормировки волновой функции отнести ко всему бесконечному пространству, т. е. положить $\int |\psi|^2 dv = 1$. Из вероятностной трактовки волновой функции следует, что она должна быть непрерывной, однозначной и конечной во всем пространстве изменений ее аргументов. При интегрировании по конечному объему V непрерывной функции условие нормировки всегда выполняется (т. е. интеграл $\int_V |\psi|^2 dv$

не расходится). При интегрировании $|\psi|^2$ по бесконечному объему интеграл $\int |\psi|^2 dv$ может быть бесконечно большой величиной. Тогда пронормировать функцию ψ обычным способом невозможно. Примером является волна де Бройля $\psi = \psi_0 e^{(-i/\hbar)(Et - pr)}$, где ψ_0 — константа. Действительно, $|\psi|^2 = |\psi_0|^2$ и $\int |\psi_0|^2 dv = \infty$. В таких случаях нормировка волн по всему пространству может быть осуществлена с помощью так называемой δ -функции Дирака (см. ниже), но $|\psi|^2$ уже не будет плотностью вероятности. В этом случае можно сказать, что величина $|\psi|^2$ пропорциональна вероятности найти частицу в данный момент времени в данной точке пространства (в том смысле, что отношение величин $|\psi|^2$ для различных точек пространства даст относительную вероятность найти частицу в этих точках).

Волновая функция должна удовлетворять условиям непрерывности, однозначности и конечности в том пространстве, в котором она определена. Эти условия называют *стандартными*. Но на волновую функцию налагаются и другие условия. Так, например, если заранее предположить, что вероятность нахождения частицы в бесконечно удаленных точках бесконечного пространства равна нулю, то от описывающей ее волновой функции ψ требуется и *квадратичная интегрируемость* (при взятии интеграла $\int |\psi|^2 dv$ по всему бесконечному пространству). Тогда на бесконечности волновая функция должна равняться нулю. Условия последнего типа называются *граничными*.

Следует отметить, что сформулированные выше требования, предъявляемые к волновой функции, имеют

место в тех случаях, когда волновая функция задается не только в координатном представлении, но и во всех других представлениях, в которых в качестве аргументов волновой функции взяты независимые механические переменные, меняющиеся непрерывным образом (о волновых функциях в остальных представлениях см. § 6).

2.7. Принцип суперпозиции состояний

В классической механике для задания состояния механической системы необходимо знать координаты и скорости (или импульсы) всех частиц данной системы в данный момент времени. В квантовой механике этого сделать нельзя, так как между канонически сопряженными

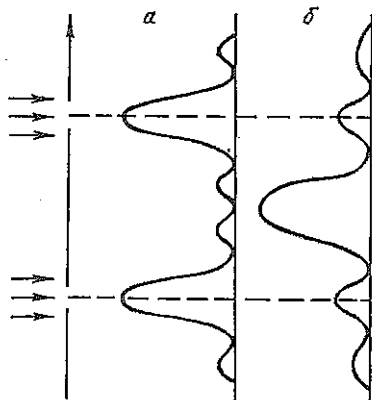


Рис. 5

импульсами и координатами микрочастиц имеет место, как покажем ниже, соотношение неопределенностей^{*)}. Из этого соотношения следует, что импульс и положение микрочастицы не могут быть определены одновременно точно и микрочастица, таким образом, не обладает траекторией. Отсутствие траекторий у микрочастиц объясняется наличием у них волновых свойств, что можно показать на следующем опыте по дифракции электронов.

Через две щели в диафрагме пропускаются электроны (рис. 5). Если пропускать пучок электронов через одну щель, закрыв другую, а затем наоборот, то на экране получаем две различные интерференционные картины (для одной и другой щели) (см. рис. 5, а). Если же пропускать одновременно оба пучка электронов через обе щели, то интерференционная картина на экране окажется отличной от предыдущих. Наряду с прежним распределением интенсивностей волн де Бройля, являющимся

^{*)} Под канонически сопряженными импульсами и координатами подразумеваются те импульсы и координаты, классическая скобка Пуассона которых равна единице, например, $[p_x, x] = [p_y, y] = [p_z, z] = 1$.

результатом интерференции вторичных волн де Бройля, возникает согласно общей теории дифракции волн новое распределение максимумов и минимумов этих интенсивностей (см. рис. 5, б). Это было бы невозможно, если бы электроны обладали траекторией. В самом деле, если предположить обратное, то возник бы естественный вопрос, каким образом поток движущихся независимо друг от друга электронов, каждый из которых проходит только через одну щель, может образовывать интерференционную картину, наблюдаемую лишь при наличии обеих щелей, и на этот вопрос у нас не было бы ответа.

Из сказанного следует, что классическое понятие состояния микрочастицы в квантовой механике не применимо. В квантовой механике считается, что если известна волновая функция микрочастицы, то тем самым полностью определено ее состояние (один из основных постулатов квантовой механики). Основанием для такого утверждения может служить то обстоятельство, что волновая функция, как это следует из опытов по дифракции и интерференции волн де Бройля, определяет полностью волновые свойства микрочастицы. Кроме того, зная волновую функцию микрочастицы (см. ниже), можно определить в данный момент времени вероятность получить тот или иной результат при измерении любых физических величин, характеризующих движение микрочастицы *), и вычислить их точные средние значения (а также получить точные значения некоторых из них).

Отметим, однако, что частицы могут пребывать в таких состояниях, которые нельзя описать волновыми функциями. Эти состояния определяются так называемой матрицей плотности (см. дополнение II). В настоящей книге будут рассматриваться, главным образом, те состояния частиц, которые описываются волновыми функциями.

Естественно остановиться на вопросе об определении волновой функции в данный момент времени. Из общего выражения для волн де Бройля (2.1), описывающей свободную частицу, видно, что волна де Бройля будет определена как функция от координат с точностью до нормирующего множителя в том случае, если будут известны численные значения компонент импульса частицы p_x , p_y и p_z (в выражение для волн де Бройля они

*) В дальнейшем будем использовать термин «частица» вместо «микрочастица», если это не будет приводить к недоразумению.

входят как параметры). Таким образом, число независимых физических величин ^{*)}, принимающих одновременно определенные численные значения и определяющих волну де Бройля, а значит, и состояние свободной частицы в данный момент времени, в квантовой механике в два раза меньше (p_x, p_y, p_z), чем в классической (p_x, p_y, p_z, x, y, z), и равно числу степеней свободы частицы ^{**)}. Непосредственный расчет волновых функций любых атомных систем доказывает это утверждение. О совокупности независимых физических величин, определяющих состояние атомной системы в данный момент времени, говорят, что они составляют *полный набор* таких величин.

Одним из основных принципов квантовой механики является *принцип суперпозиции состояний*, который гласит: если какая-либо частица или вообще атомная система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, то она может находиться и в состоянии, описываемом волновой функцией

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \dots, \quad (2.14)$$

где коэффициенты $c_1, c_2, c_3, \dots$ — в общем случае комплексные числа. Если волновые функции $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ определяются совокупностями значений одного и того же полного набора физических величин, то величина $|c_i|^2$ пропорциональна или равна вероятности того, что частица будет обнаружена в состоянии, описываемом волновой функцией ψ_i (в первом случае $\sum_i |c_i|^2 < \infty$, а во вто-

ром — $\sum_i |c_i|^2 = 1$). Если функции ψ_i , входящие в суперпозицию, описывают состояния, которые бесконечно мало отличаются друг от друга, то сумма (2.14) превращается в интеграл по непрерывно меняющимся параметрам, определяющим эти состояния.

В качестве примера проявления принципа суперпозиции рассмотрим (см. 2.6) опыт по дифракции монохроматического пучка электронов на щели, ширина которой порядка длины волны де Бройля, описывающей каждый

^{*)} Под физическими величинами здесь и в дальнейшем будем подразумевать как механические величины, так и их функции.

^{**)} Если учесть, что частица может находиться в различных состояниях, определяемых значениями дополнительных чисто квантовых независимых физических величин, то число степеней свободы ее увеличится на число этих величин. Без учета чисто квантовых физических величин число степеней свободы частицы имеет тот же смысл, что и в классической механике.

из этих электронов. Тогда на достаточно далеком расстоянии от щели состояние каждого из дифрагируемых электронов может быть описано волновой функцией $\psi(x, y, z, t)$, являющейся суперпозицией волн де Бройля типа (2.5'''):

$$\psi(x, y, z, t) = \int c(\mathbf{p}') e^{(-i/\hbar)(Et - \mathbf{p}' \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{p}', \quad (2.14')$$

где в общем случае $d\mathbf{p}' = dp'_x dp'_y dp'_z$, причем величина $|c(\mathbf{p}')|^2$ пропорциональна вероятности обнаружения электрона в состоянии, описываемом волной де Бройля $e^{(-i/\hbar)(Et - \mathbf{p}' \cdot \mathbf{r})}$ (в состоянии с определенным импульсом $\mathbf{p}'$). Следует отметить, что величина $|c(\mathbf{p}')|^2 d\mathbf{p}'$ пропорциональна вероятности обнаружения электрона с компонентами импульса, лежащими в интервалах $p'_x, p'_x + dp'_x; p'_y, p'_y + dp'_y; p'_z, p'_z + dp'_z$).

Принцип суперпозиции имеет место и в классической механике. В результате суперпозиции функций, задающих зависимость координат макрочастицы от времени и тем самым описывающих различные ее состояния, образуется функция, описывающая новое состояние макрочастицы. Однако принцип суперпозиции в классической механике существенно отличается от квантовомеханического.

Покажем это на примере суперпозиции двух различных линейных гармонических колебаний макрочастицы и двух различных волновых функций микрочастицы. Допустим для простоты, что слагаемые колебания макрочастицы происходят вдоль оси x с одинаковой частотой ω , но с различными амплитудами a_1 и a_2 и начальными фазами φ_1 и φ_2 . Тогда функцию $x(t)$, описывающую результирующее колебание, можно представить согласно теории колебаний в виде

$$x(t) = A \sin(\omega t + \varphi) = a_1 \sin(\omega t + \varphi_1) + a_2 \sin(\omega t + \varphi_2),$$

где амплитуда A и начальная фаза φ не равны a_1 и a_2 и φ_1 и φ_2 соответственно. Иначе обстоит дело при суперпозиции двух различных волновых функций микрочастицы ψ_1 и ψ_2 . Пусть функция ψ_1 описывает состояние микрочастицы, в котором при одновременном измерении физиче-

*) Отметим также, что при измерении импульса у электрона последний переходит из состояния, описываемого волновым пакетом (2.14'), в состояние с совершенно определенным импульсом $\mathbf{p}'$, описываемое соответствующей компонентой волнового пакета (2.14'). Такой переход называется *редукцией волнового пакета*.

1135082.0

ских величин, образующих полный набор, получим совокупность их численных значений λ_1, μ_1, ν_1 , а функция ψ_2 описывает состояние микрочастицы, в котором при измерении этих же физических величин будем иметь совокупность их численных значений λ_2, μ_2, ν_2 . Образует суперпозицию $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$. Тогда функция ψ будет описывать новое состояние микрочастицы, в котором при измерении указанных физических величин получим, однако, одну из двух указанных совокупностей их численных значений λ_1, μ_1, ν_1 или λ_2, μ_2, ν_2 , но с различными вероятностями, пропорциональными величинам $|c_1|^2$ и $|c_2|^2$.

В заключение следует отметить, что принцип суперпозиции, как видно из (2.14) и сказанного в 2.6, может иметь место лишь в том случае, если волновые функции $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, а также и волновая функция ψ удовлетворяют линейным однородным дифференциальным уравнениям, какими и являются уравнения Шредингера.

2.8. Аналогия между механикой и оптикой. Уравнение Шредингера для частицы, движущейся в потенциальном поле

Волновой функцией, описывающей свободную частицу, является волна де Бройля. Возникает вопрос, как найти волновую функцию несвободной частицы; например частицы, движущейся в потенциальном поле?

Шредингер получил дифференциальное уравнение для волновой функции частицы, движущейся в потенциальном поле, на основе аналогии между оптикой и механикой *). Покажем, как это можно сделать. Потенциальную энергию частицы запишем в виде $U(x, y, z)$. Пусть частица в данный момент времени описывается волновой функцией $\psi(x, y, z)$, дифференциальное уравнение для которой надо установить. Решая это дифференциальное уравнение, находим функцию $\psi(x, y, z)$. Известно, что при движении частицы в потенциальном поле ее полная энергия сохраняется (т. е. $E = \text{const}$). Такое движение аналогично движению свободной частицы, для которой также имеем $E = \text{const}$. На основании этой аналогии предположим, что зависимость от времени волновой функции частицы с определенным значением энергии в потенциальном поле такая же, как и для волны

*) Идея использования оптико-механической аналогии для построения волновой механики принадлежит де Бройлю.

де Бройля $\psi = \psi_0 e^{(-i/\hbar)(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})}$. Таким образом, волновая функция частицы, движущейся в потенциальном поле, будет иметь вид

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{(-i/\hbar)Et}.$$

Чтобы получить дифференциальное уравнение для функции $\psi(x, y, z)$, поступим следующим образом. Сначала установим аналогию между известным принципом Ферма в геометрической оптике и принципом наименьшего действия в классической механике.

Принцип Ферма гласит: интеграл

$$\int_1^2 \frac{ds}{v} = \min \quad (2.15)$$

для действительного пути луча, где ds — бесконечно малый элемент пути; v — скорость луча. Для однородной среды $v = \text{const}$ и принцип Ферма примет вид $\int_1^2 ds = \min$,

т. е. луч должен идти от точки 1 к точке 2 по прямой. На основании принципа Ферма, как известно, можно установить законы геометрической оптики.

Принцип наименьшего действия по Мопертюи гласит: для действительного пути частицы в стационарном внешнем поле интеграл

$$\int_1^2 p ds = \min, \quad (2.16)$$

где p — импульс частицы. Для свободной частицы $p = \text{const}$ и $\int_1^2 ds = \min$, т. е. частица движется по прямой.

Сведем формально принцип Ферма (2.15) к принципу наименьшего действия по Мопертюи (2.16). Умножая (2.15) на постоянную $\hbar\omega$, будем иметь $\hbar\omega \int_1^2 (ds/v) = \min$, откуда

с учетом соотношений $\omega/v = k$, $\hbar k = p$ получим $\int_1^2 p ds = \min$.

Теперь, наоборот, перейдем к принципу Ферма от принципа наименьшего действия по Мопертюи. Рассмотрим движение частицы в потенциальном поле. Ее полная энергия постоянна и равна

$$E = (p^2/2m_0) + U(x, y, z) = \text{const}, \quad (2.17)$$

а импульс равен

$$p = \sqrt{2m_0(E - U(x, y, z))}.$$

Тогда принцип наименьшего действия для нашего случая запишем в виде (см. (2.16))

$$\int_1^2 \sqrt{2m_0(E - U(x, y, z))} ds = \min. \quad (2.18)$$

Исходя из (2.18), решение задачи об определении действительного пути движения частицы в потенциальном поле находится вариационным методом.

Сведем решение этой задачи к решению аналогичной оптической задачи. Поступим формально. Разделим (2.18) на постоянную E :

$$\int_1^2 \frac{\sqrt{2m_0(E - U(x, y, z))}}{E} ds = \min. \quad (2.19)$$

Размерность подинтегральной величины равна $[1/v]$. Формально вводим скорость:

$$v' = \frac{E}{\sqrt{2m_0(E - U(x, y, z))}}. \quad (2.19')$$

Тогда (2.19) примет вид принципа Ферма $\int_1^2 (ds/v') = \min$ для случая движения света в неоднородной среде, так как имеет место $v' = v'(x, y, z)$.

Поскольку решения задач геометрической оптики, как показано, могут быть сведены к решениям соответствующих задач классической механики, естественно предположить, что и решения задач волновой оптики должны свестись к решениям соответствующих задач некоторой еще неизвестной волновой (или квантовой) механики. Следовательно, должна существовать аналогия между основным волновым уравнением волновой оптики и основным неизвестным нам еще волновым уравнением квантовой механики. Найдем его для случая движения частицы в потенциальном поле.

Основное уравнение волновой оптики (волновое уравнение) имеет вид

$$\Delta\psi - (1/v^2)\ddot{\psi} = 0 \quad (2.20)$$

для света, движущегося в однородной среде со скоростью v . Если в этом уравнении заменить постоянную v на $v' = v'(x, y, z)$, то уравнение будет относиться к распространению света в неоднородной среде:

$$\Delta\psi - (1/v'^2)\ddot{\psi} = 0. \quad (2.21)$$

Пусть скорость световой волны задается формулой (2.19'), т. е. предположим, что результат перехода от неизвестного нам уравнения волновой механики для частицы, движущейся в потенциальном поле, к соответствующему основному уравнению волновой оптики известен. Тогда, подставляя (2.19') в уравнение (2.21) и отождествляя в последнем функцию ψ с квантовомеханической волновой функцией частицы $\psi(x, y, z, t)$, можно надеяться, что получим волновое уравнение волновой механики для частицы, движущейся в потенциальном поле. Итак, будем иметь

$$\Delta\psi(x, y, z, t) - \frac{2m_0(E - U(x, y, z))}{E^2}\ddot{\psi}(x, y, z, t) = 0.$$

Полагая $\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{(-i/\hbar)Et}$ (согласно примечанию в начале настоящего пункта), получаем

$$\Delta\psi - \frac{2m_0(E - U(x, y, z))}{E^2}\left(-\frac{E^2}{\hbar^2}\right)\psi = 0$$

и окончательно

$$(-\hbar^2/2m_0)\Delta\psi + U(x, y, z)\psi = E\psi, \quad (2.22)$$

где $\psi = \psi(x, y, z)$. Соотношение (2.22) и есть уравнение Шредингера или квантовомеханическое волновое уравнение для частицы, движущейся в потенциальном поле. Решая его, находим координатную часть волновой функции $\psi(x, y, z, t)$ частицы. Временная зависимость этой функции задается множителем $e^{(-i/\hbar)Et}$. Функция $\psi(x, y, z)$ должна быть непрерывной, однозначной и конечной во всем пространстве изменения x, y, z . Поскольку $\psi(x, y, z)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению второго порядка (2.22), то она должна обладать непрерывной первой производной. Вид функции $\psi(x, y, z)$, кроме того, будет зависеть от двух постоянных интегрирования, т. е. от двух граничных условий, налагаемых на нее при постановке той или иной конкретной квантовомеханической задачи. Может оказаться, что решение, удовлетворяющее всем упомянутым условиям, возможно только для определенных значений параметра E , т. е. при E_n , где $n = 1, 2, 3, \dots$. Тогда E_n — энергетические уровни частицы. Нахождение волновых функций и энергетических уровней квантовомеханических систем — одна из основных задач квантовой механики.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ И ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 3. ОПЕРАТОРЫ И ИХ СВОЙСТВА

3.1. Примеры операторов

Оператор — символ, выражающий действие, с помощью которого из одной функции получается другая. Так, если с помощью оператора L из функции $\psi(x)$ получается функция $\varphi(x)$, то пишут

$$L\psi(x) = \varphi(x). \quad (3.1)$$

Приведем некоторые примеры операторов: a , $U(x, y, z)$, d/dx , ∇ , где $a = \text{const}$. Тогда согласно (3.1) $a\psi = \varphi$ и $U(x, y, z)\psi = \varphi$; a и $U(x, y, z)$ — операторы умножения. Оператор ∇ , действуя на $\psi(x)$, дает $\nabla\psi(x) = \varphi(x)$; оператор d/dx , действуя на $\psi(x)$, дает $d\psi(x)/dx = \varphi(x)$.

В уравнении Шредингера (см. (2.22))

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

оператором является

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(x, y, z).$$

Интегральный оператор. Пусть $\int K(x, \xi) \psi(\xi) d\xi = \varphi(x)$, где $\int K(x, \xi) d\xi$ — интегральный оператор; $K(x, \xi)$ — его ядро.

Матричный оператор. Пусть $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix}$ — n -мерный

вектор, записанный в виде матрицы-столбца. Рассмотрим линейное преобразование в n -мерном пространстве $\varphi_i =$

$= \sum_{k=1}^n a_{ik} \psi_k$. Его можно записать в виде $A\psi = \varphi$, где A — матрица, составленная из коэффициентов a_{ik} :

$$A = \{a_{ik}\} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix}.$$

Здесь A называем матричным оператором. При этом имеет место

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n-1} & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n-1} & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn-1} & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \dots \\ \psi_n \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n a_{1i} \psi_i \\ \sum_{i=1}^n a_{2i} \psi_i \\ \dots \\ \sum_{i=1}^n a_{ni} \psi_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \dots \\ \varphi_n \end{bmatrix}.$$

3.2. Действия над операторами

Сумма операторов есть также оператор $L_1 + L_2 = L$. Это значит, что

$$(L_1 + L_2)\psi = L_1\psi + L_2\psi = L\psi. \quad (3.2)$$

Единичным оператором будем считать такой оператор L , для которого равенство $L\psi = \psi$ выполняется при любой функции ψ . Обозначим его через I .

Операторы A и B равны, т. е. $A = B$, если при любой функции ψ имеет место $A\psi = B\psi$.

Произведение операторов $A \cdot B = C$ определяется следующим образом:

$$C \cdot \psi = A \cdot B\psi = A(B\psi). \quad (3.3)$$

Возведение оператора A в степень: $A^n = \underbrace{AA \dots A}_n$.

A — проективный оператор, если имеет место $A^2 = A$. Например, $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$. Действительно, $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$.

В общем случае операторы не подчиняются коммутативному закону умножения: $AB \neq BA$. Например, операторы x и d/dx не коммутируют друг с другом. Имеем

$$x \frac{d}{dx} \psi = x \frac{d\psi}{dx}; \quad \frac{d}{dx} x\psi = \psi + x \frac{d\psi}{dx}.$$

Видно, что $x(d/dx) - (d/dx)x \neq 0$. Оператор $AB - BA$ называется коммутатором или коммутантом, а соотношение $AB - BA = C$ — коммутативным или перестановочным соотношением. В нашем случае

$$\frac{d}{dx} x - x \frac{d}{dx} = 1. \quad (3.3')$$

Заметим, что запись различных операторных соотношений, в частности соотношения (3.3'), надо понимать символически. Конкретный их смысл раскрывается лишь тогда, когда у каждого члена данного соотношения написать справа функцию ψ , действия на которую всех операторов, входящих в соотношение, полностью определены. Например, (3.3') означает $(d/dx)(x\psi(x)) - x(d\psi(x)/dx) = \psi(x)$.

Обратный оператор L^{-1} по отношению к оператору L определяется из соотношения $LL^{-1} = L^{-1}L = I$. Для матричного оператора A обратный ему оператор A^{-1} существует тогда, когда определитель $|A| \neq 0$.

Если операторы L и M коммутируют и оператор M^{-1} существует, то деление оператора L на оператор M определим как умножение оператора L на оператор M^{-1} , т. е. $L : M = LM^{-1}$.

3.3. Собственные значения и собственные функции операторов

Любая постоянная величина при умножении ее на какую-то функцию может рассматриваться как оператор умножения. Однако иногда операторы, хотя и не являются постоянными, в результате действия на некоторые

функции приводят к умножению этих функций на постоянную величину, именно

$$L\psi = \lambda\psi. \quad (3.4)$$

При решении квантовомеханических задач в координатном представлении (см. 1.1, 2.6) обычно оперируют функциями, которые подчиняются стандартным требованиям непрерывности, однозначности и конечности во всей области изменения их непрерывно меняющихся аргументов. Часто требуется от функций выполнения еще одного условия — квадратичной интегрируемости. Если функция ψ в (3.4) подчиняется стандартным или всем указанным требованиям, она называется *собственной функцией оператора L* , а число λ — *собственным значением* этого оператора. Говорят, что собственная функция ψ оператора L принадлежит собственному значению оператора, равному λ . Приведем пример. Напишем уравнение Шредингера для частицы, движущейся в потенциальном поле: $\{(-\hbar^2/2m_0)\Delta + U(x, y, z)\}\psi = E\psi$ (см. (2.22)). Обозначим оператор $(-\hbar^2/2m_0)\Delta + U(x, y, z)$ через H . Оператор H обычно называют *оператором Гамильтона* (почему так, объясним ниже). Тогда уравнение Шредингера примет вид

$$H\psi = E\psi. \quad (3.5)$$

В потенциальном поле энергия частицы остается постоянной. Следовательно, постоянное число E — собственное значение оператора H ; ψ — его собственная функция. Одна из основных задач квантовой механики — нахождение собственных функций и собственных значений оператора Гамильтона.

Пусть

$$L\psi_n = \lambda_n\psi_n. \quad (3.6)$$

Если λ_n принимает только дискретный ряд численных значений $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$, а функции ψ_n удовлетворяют стандартным условиям и условию квадратичной интегрируемости, то говорят, что оператор обладает дискретным спектром собственных значений (дискретный спектр может быть бесконечным). Если же

$$L\psi(x, \lambda) = \lambda\psi(x, \lambda), \quad (3.6')$$

где λ может принимать любые значения в некотором интервале изменения параметра λ , а функция $\psi(x, \lambda)$ удовлетворяет стандартным условиям (без включения

условия квадратичной интегрируемости)*), то говорят, что оператор L обладает сплошным (непрерывным) спектром собственных значений в этом интервале.

Могут быть и такие случаи, когда в одном интервале изменения параметра λ собственные значения λ оператора L могут изменяться непрерывным образом, а в другом — образовывать дискретный спектр.

Если одному и тому же собственному значению λ_n оператора соответствует несколько линейно независимых собственных функций, то говорят о *вырождении* собственного значения λ_n . Пусть $L\psi_{ni} = \lambda_n\psi_{ni}$, где $i = 1, 2, 3, \dots, m_n$. Тогда целое число m_n называется *кратностью вырождения*.

Нетрудно показать, что собственные значения оператора L^{-1} будут обратными к собственным значениям λ_n , т. е. равными λ_n^{-1} . В самом деле, имеет место $LL^{-1}\psi_n = L^{-1}L\psi_n = L^{-1}\lambda_n\psi_n = \psi_n$, откуда

$$L^{-1}\psi_n = \lambda_n^{-1}\psi_n. \quad (3.6'')$$

Из (3.6'') вытекает, что оператор L^{-1} существует лишь при условии, если ни одно из собственных значений λ_n оператора L не равно нулю.

3.4. Линейные операторы

Оператор L называется *линейным*, если удовлетворяет следующим условиям:

$$L(a\psi) = aL\psi; \quad (3.7)$$

$$L(\psi_1 + \psi_2) = L\psi_1 + L\psi_2, \quad (3.8)$$

где a — постоянная.

Если оператор не удовлетворяет условиям (3.7) и (3.8), то он не является линейным. Например, оператор $\sqrt{}$ нелинейный, так как $\sqrt{a\psi} \neq a\sqrt{\psi}$; оператор $()^2$ также нелинейный, ибо $(a\psi)^2 \neq a(\psi)^2$. Примером линейного оператора является d/dx , так как имеют место соотношения

$$\frac{d}{dx}(a\psi) = a \frac{d\psi}{dx}; \quad \frac{d}{dx}(\psi_1 + \psi_2) = \frac{d\psi_1}{dx} + \frac{d\psi_2}{dx}.$$

*) В отличие от собственных функций ψ_n функции $\psi(x, \lambda)$ в математике называются обобщенными собственными функциями. Термин «обобщенные» в дальнейшем будем опускать.

Оператор Лапласа Δ — линейный оператор. Матричные и интегральные операторы также линейны. Линейные операторы играют важную роль в квантовой механике в силу того, что не нарушают принципа суперпозиции (см. 2.7).

3.5. Скалярное произведение двух функций

Под *скалярным произведением* функций φ и ψ , подчиняющихся стандартным условиям и условию квадратичной интегрируемости (см. 2.6), подразумевается обычно следующее выражение (для одномерного случая):

$$(\varphi, \psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) \psi(x) dx, \quad (3.9)$$

где звездочка означает комплексное сопряжение. Это выражение равно конечному числу. Из-за условия квадратичной интегрируемости функции φ и ψ на бесконечности должны обращаться в нуль.

Выражение

$$(\psi, \psi) = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx \quad (3.10)$$

называется *нормой* функции.

Если в волновой функции частицы $\psi(x)$ необходимо учесть еще зависимость ее от чисто квантовой физической переменной, меняющейся дискретным образом (например, от проекции спина частицы), то волновую функцию $\psi(x)$ обычно записывают в виде матрицы-столбца

$$\psi(x) = \begin{bmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \\ \vdots \\ \psi_n(x) \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (3.11)$$

где число компонент $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x), \dots$ должно равняться числу возможных значений указанной до-

полнительной переменной. Тогда скалярное произведение двух таких функций φ и ψ определяется так:

$$(\varphi, \psi) = \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^*(x) \psi_n(x) dx. \quad (3.12)$$

Вводя понятие матрицы-строки $\varphi^* = (\varphi_1^*, \varphi_2^*, \dots, \varphi_n^*, \dots)$, соотношение (3.12) можно записать формально также в виде (3.9).

Как будет показано ниже (см. § 6), существуют такие представления, в которых волновая функция $\psi(x)$ может быть записана в виде матрицы-столбца (3.11) с постоянными компонентами $c_1, c_2, \dots, c_n, \dots$, а φ^* — в виде матрицы-строки с постоянными компонентами $b_1^*, b_2^*, \dots, b_n^*, \dots$, т. е. $\varphi^* = (b_1^*, b_2^*, \dots, b_n^*, \dots)$. Тогда скалярное произведение (φ, ψ) определяется так:

$$(\varphi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i. \quad (3.12')$$

Определением скалярного произведения функций $\varphi(x, y, z)$ и $\psi(x, y, z)$ является равенство

$$(\varphi, \psi) = \iiint \varphi^*(x, y, z) \psi(x, y, z) dx dy dz. \quad (3.13)$$

Норма функции в трехмерном случае определяется аналогично (3.10). Обобщение понятия скалярного произведения на n -мерный случай тривиально.

Свойства скалярного произведения функций. Скалярное произведение двух функций φ и ψ обладает следующими элементарными свойствами:

- 1) $(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^*$;
- 2) $(\varphi, \psi_1 + \psi_2) = (\varphi, \psi_1) + (\varphi, \psi_2)$;
- 3) $(\varphi_1 + \varphi_2, \psi) = (\varphi_1, \psi) + (\varphi_2, \psi)$;
- 4) $(\lambda\varphi, \psi) = \lambda^*(\varphi, \psi)$, $\lambda = \text{const}$;
- 5) $(\varphi, \lambda\psi) = \lambda(\varphi, \psi)$.

Эти свойства очевидны и справедливы для всех определений скалярного произведения.

3.6. Сопряженные линейные операторы

Пусть A и B — линейные операторы. Если выполняется условие

$$(A\varphi, \psi) = (\varphi, B\psi), \quad (3.15)$$

то говорят, что операторы A и B сопряжены друг к другу: $B=A^+$ и $A=B^+$, индекс «+» — знак сопряжения.

Примеры.

1. Пусть оператор C есть число. Найдем C^+ . Имеем
 $(\varphi, C\psi) = \int \varphi^*(x) C\psi(x) dx$; $(C^+\varphi, \psi) = \int C^{+*}\varphi^*(x)\psi(x) dx$.

Согласно определению (3.15) должно выполняться равенство

$$\int C^{+*}\varphi^*(x)\psi(x) dx = \int \varphi^*(x) C\psi(x) dx.$$

Следовательно, $C^{+*} = C$ или

$$C^+ = C^*. \quad (3.16)$$

Сопряженный оператор к постоянной есть число, являющееся комплексным сопряжением от постоянной.

2. Возьмем оператор умножения $U(x)$. Найдем $U^+(x)$. Аналогичным рассуждением можно показать, что $U^+(x) = U^*(x)$. Следовательно, если L — оператор умножения, то $L^+ = L^*$.

3. Найдем $(d/dx)^+$. Имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\left(\frac{d}{dx} \right)^+ \varphi(x) \right)^* \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) \left(\frac{d}{dx} \right) \psi(x) dx.$$

Проинтегрируем по частям интеграл в правой части:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) \left(\frac{d}{dx} \right) \psi(x) dx = \varphi^*(x) \psi(x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varphi^*(x)}{dx} \psi(x) dx.$$

Следовательно, учитывая, что $\varphi^*(x)$ и $\psi(x)$ на бесконечности равны нулю, будем иметь

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^+ = - \frac{d}{dx}. \quad (3.17)$$

Таким образом, имеет место

$$\left(\varphi, \frac{d\psi}{dx} \right) = - \left(\frac{d\varphi}{dx}, \psi \right). \quad (3.17')$$

Необходимо отметить, что равенство (3.17') выполняется и в том случае, когда хотя бы одна из функций φ или ψ равна нулю на $\pm\infty$. Из (3.17') следует равенство

$$\left(\varphi, \frac{d^n \psi}{dx^n} \right) = (-1)^n \left(\frac{d^n \varphi}{dx^n}, \psi \right), \quad (3.18)$$

которое непосредственно доказывается путем переноса n раз оператора d/dx от действия на функцию ψ к действию на функцию φ и использования неоднократно (3.17').

4. Пусть дан матричный оператор A в пространстве функций φ и ψ , заданных в виде матриц-столбцов (3.12'). Условие сопряженности (3.15) в этом случае гласит:

$$(A^+\varphi, \psi) = (\varphi, A\psi); \quad (\varphi, A\psi) = \sum_{i, k} \varphi_i^* A_{ik} \psi_k;$$

$$(A^+\varphi, \psi) = \sum_{i, k} A_{ik}^{+\ast} \varphi_k^* \psi_i,$$

где A_{ik} и A_{ik}^+ — матричные элементы.

Меняя порядок суммирования в первой сумме, получаем

$$\sum_{i, k} \varphi_i^* A_{ik} \psi_k = \sum_{i, k} \varphi_k^* A_{ki} \psi_i.$$

Сравнивая подчеркнутые выражения, имеем $A_{ik}^{+\ast} = A_{ki}$, $A_{ik}^+ = A_{ki}^*$, т. е.

$$A^+ = \tilde{A}^*, \quad (3.19)$$

где $\tilde{A}$ — матрица, транспонированная по отношению к матрице A .

Итак, чтобы получить сопряженный оператор A^+ к матричному оператору A , необходимо матричные элементы оператора A транспонировать и взять от них комплексные сопряжения.

Легко доказать, что если $L = \int K(x, \xi) d\xi$, то $L^+ = \int K^*(\xi, x) d\xi$. Справедливо следующее соотношение:

$$(AB)^+ = B^+ A^+, \quad (3.20)$$

которое доказывается так:

$$(\varphi, AB\psi) = (A^+\varphi, B\psi) = (B^+ A^+\varphi, \psi) = ((AB)^+\varphi, \psi).$$

3.7. Эрмитовы [самосопряженные] операторы

Оператор L называется эрмитовым (самосопряженным), если $L^+ = L$, т. е. (см. (3.15))

$$(L\psi, \varphi) = (\psi, L\varphi), \quad (3.21)$$

причем ψ и φ обращаются в нуль на $\pm\infty$.

В квантовой механике обычно употребляются линей-

ные самосопряженные операторы, важнейшее свойство которых — вещественность их собственных значений. Действительно, пусть в соотношении (3.21) ψ — собственная функция оператора $L: L\psi = \lambda\psi$, тогда согласно (3.21) $(\lambda\psi, \psi) = (\psi, \lambda\psi)$ или с учетом (3.14) $\lambda^*(\psi, \psi) = \lambda(\psi, \psi)$. Отсюда следует, что $\lambda^* = \lambda$, так как всегда $(\psi, \psi) > 0$ ($\psi \neq 0$)^{*}.

Пусть оператор C равен постоянной величине. Сопряженный оператор к нему $C^+ = C^*$. Для того чтобы оператор C был эрмитовым, должно $C = C^+$. Следовательно, $C = C^*$. Любая операция умножения на вещественную постоянную — самосопряженный оператор.

Координаты x, y, z — линейные самосопряженные операторы (x, y, z — вещественны).

Если оператор умножения $U(x, y, z)$ — вещественная функция, то она также является самосопряженным оператором (см. 3.6, пример 2).

Оператор d/dx не есть самосопряженный, так как

$$\left(\frac{d}{dx}\right)^+ = -\frac{d}{dx} \neq \frac{d}{dx}.$$

Операторы, для которых выполняется равенство $A^+ = -A$, называются *антиэрмитовыми*, например d/dx и i .

Если взять произведение двух антиэрмитовых (или эрмитовых) операторов, то может оказаться, что новый оператор будет эрмитовым. Покажем, когда это имеет место. Если $A^+ = -A$, $B^+ = -B$, то согласно (3.20)

$$(AB)^+ = B^+A^+ = (-B)(-A) = BA. \quad (3.22)$$

Как видно из (3.22), произведение антиэрмитовых (или эрмитовых) операторов AB будет самосопряженным оператором, если операторы A и B коммутируют. Например, $i(d/dx)$ — самосопряженный, т. е. эрмитовый, оператор. Этот оператор есть произведение антиэрмитовых и коммутирующих операторов. Оператор $(d/dx)(d/dx) = d^2/dx^2$ — эрмитовый оператор. Он также является произведением антиэрмитовых коммутирующих операторов. Очевидно, что алгебраическая сумма эрмитовых операторов является эрмитовым оператором. Поэтому из эрмитовости операторов d^2/dx^2 , d^2/dy^2 , d^2/dz^2

^{*} Обычно функции ψ являются волновыми функциями или входят в них в качестве множителя (см. 4.1). Волновые же функции тождественно не могут равняться нулю (см. 2.6).

следует, что $\Delta = (\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)$ — эрмитовый (или самосопряженный) оператор. Оператор $H = -(\hbar^2/2m_0)\Delta + U(x, y, z)$ — самосопряженный оператор, так как потенциальная энергия $U(x, y, z)$ — вещественная функция координат, а Δ — эрмитовый оператор. Следовательно, собственные значения оператора H , т. е. энергетические уровни, вещественны (как это и должно быть). Из (3.22) вытекает, что если оператор L — самосопряженный, то и оператор L^2 тоже будет самосопряженным.

Пусть теперь $L^2 = I$, где I — единичный оператор. Тогда собственные значения λ оператора L равны ± 1 . Для доказательства напомним уравнение для собственных функций ψ и собственных значений λ оператора L

$$L\psi = \lambda\psi \quad (3.23)$$

и подействуем на это уравнение слева и справа оператором L . Будем иметь, с одной стороны, $L^2\psi = \lambda^2\psi$, а с другой — $L^2\psi = \psi$, откуда следует $\lambda^2 = 1$ и $\lambda = \pm 1$.

Если $L^+ = L^{-1}$, т. е. $L^+L = I$, то оператор L называется *унитарным*. Собственные значения унитарного оператора по модулю равны единице. Действительно, если $L\psi = \lambda\psi$, то

$$(\psi, \psi) = (\psi, L^+L\psi) = (L\psi, L\psi) = \lambda^* \lambda (\psi, \psi) = |\lambda|^2 (\psi, \psi),$$

откуда $|\lambda| = 1$.

§ 4. ОСНОВНЫЕ АКСИОМЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

4.1. Формулировка аксиом и их обсуждение

Первая основная аксиома квантовой механики состоит из двух утверждений:

а) каждой физической величине классической механики в квантовой механике сопоставляется линейный самосопряженный оператор;

б) соотношения между физическими величинами классической механики однозначно переходят в квантовой механике в такие же соотношения между изображающими их операторами, если в эти соотношения не входят произведения физических величин, операторы которых не коммутируют.

На вопрос, в какое соотношение между некоммутирующими операторами переходит произведение физиче-

ских величин классической физики, можно ответить, используя различные дополнительные свойства этих величин (см. 4.2), налагая на произведение операторов условия эрмитовости или, наконец, применяя специальные методы [51]. Изложение этих методов выходит за рамки настоящего пособия.

Первая часть (а) основной аксиомы квантовой механики необратима, так как существуют такие линейные самосопряженные операторы, которые изображают чисто квантовые физические величины и которым в классической механике прямо не может быть сопоставлена ни одна физическая величина (например, оператор собственного магнитного момента электрона μ_s). Однако этим чисто квантовым физическим величинам иногда соответствуют определенные классические аналоги. Так, например, классическим аналогом оператора собственного магнитного момента электрона μ_s будет орбитальный магнитный момент μ_l заряженной точечной частицы. Тогда вторая часть (б) аксиомы в применении к операторам чисто квантовых физических величин, обладающих классическими аналогами, может быть переформулирована следующим образом:

б') операторы чисто квантовых физических величин удовлетворяют тем же соотношениям, что и их классические аналоги и операторы этих аналогов.

Примеры.

1. Пусть задан орбитальный магнитный момент μ_l какой-то точечной частицы. Тогда магнитное поле, создаваемое этой частицей, как в классической, так и в квантовой (в операторной форме) теории будет равно $\vec{H}_l = \text{rot } \vec{A}_l$, где $\vec{A}_l = \mu_l \times \vec{r}/r^3$ — векторный потенциал. Согласно утверждению б') магнитное поле, создаваемое электроном из-за наличия у него собственного магнитного момента, задаваемого оператором μ_s , будет также удовлетворять соотношению $\vec{H}_s = \text{rot } \vec{A}_s$, где $\vec{A}_s = \mu_s \times \vec{r}/r^3$.

2. Если на частицу с орбитальным магнитным моментом μ_l действует заданное внешнее магнитное поле $\vec{H}$, то энергия магнитного взаимодействия частицы с внешним полем равна $W_l = -(\mu_l \vec{H})$ (в квантовой механике согласно утверждению б) это равенство будет уже операторным). Такое же выражение имеем и для оператора энергии магнитного взаимодействия собственного магнитного момента электрона с полем $\vec{H}$, т. е. $W_s = -(\mu_s \vec{H})$.

Таким образом, при формулировке первой основной аксиомы выделяются математические аспекты квантовой механики. Физическое содержание этой аксиомы, связь ее с экспериментом раскрывает вторая аксиома.

Вторая основная аксиома квантовой механики гласит: если при сколь угодно многократном измерении некоторой физической величины L , производимом над атомной системой, описываемой волновой функцией ψ , всегда получается одно и то же число λ , то это число — собственное значение оператора $\hat{L}$, изображающего эту физическую величину, а ψ — собственная функция оператора $\hat{L}$ (или линейная комбинация этих функций в случае вырождения), т. е. $\hat{L}\psi = \lambda\psi$ (« $\wedge$ » — знак, который будем иногда употреблять для указания того, что имеем дело с оператором). Вторая аксиома обратима.

Подробнее остановимся на понятии многократного измерения в квантовой механике, поскольку оно отличается от классического. Дело в том, что воздействия измерительного прибора на макро- и микрочастицы в процессе измерения различны. Если воздействием измерительного прибора на макрочастицу при определенных условиях опыта можно пренебречь, т. е. можно считать состояние макрочастицы после измерения не изменившимся, то этого обычно нельзя сделать в отношении микрочастицы. Воздействие измерительного прибора на микрочастицу (или атомную систему) настолько велико, что она, как правило, переходит в процессе измерения в новое состояние. Покажем это на примерах измерений импульсов свободно движущихся макро- и микрочастиц.

Пусть свободная нерелятивистская макрочастица с массой M движется вдоль некоторой шкалы (силу тяготения не учитываем). Фиксируя положения макрочастицы с помощью мгновенных фотоснимков, получаемых через очень очень малые равные промежутки времени, можно неоднократно измерить с достаточной точностью ее скорость, а затем, умножая скорость на массу частицы M , и ее импульс, убедиться, что при использовании очень чувствительных фотопленок и достаточно слабой освещенности скорость и импульс макрочастицы не меняются в процессе измерения. Следовательно, воздействиями световых фотонов на макрочастицу, имевшими место при фотосъемках, можно пренебречь.

Иначе обстоит дело с микрочастицей. Если, например,

измерять импульс свободного электрона, используя законы сохранения импульса и энергии при столкновении его с фотоном по известным энергиям и импульсам этого фотона до и после столкновения (см. 1.1, рис. 1, а также 7.2), то конечный импульс электрона будет другим по сравнению с начальным. И следовательно, электрон в процессе измерения его импульса переходит в другое состояние.

Таким образом, в связи с изложенным возникает вопрос, как произвести многократное измерение физической величины, характеризующей атомную систему, о которой говорится во второй аксиоме, в частности, импульса свободно движущегося электрона? Обычно имеются две возможности выполнения такого измерения. Во-первых, можно повторить измерение импульса у одного и того же электрона, но для этого необходимо каждый раз после выполнения измерения подействовать на него таким образом, чтобы он возвратился в то же состояние, в котором пребывал до измерения. Во-вторых, многократным измерением импульса у электрона можно считать измерение импульсов у достаточно большого числа электронов, о которых достоверно известно, что все они находятся в одинаковых состояниях (т. е. обладают одинаковыми импульсами)*). Очевидно, что во втором случае выполнить многократное измерение значительно легче, чем в первом.

Однако следует отметить, что в последнее время [19] разрабатывается теория «невозмущающих» измерений, производимых над одной атомной системой. Измерительный прибор конструируется таким образом, чтобы повторение измерения некоторых физических величин не привело к изменению их значений (см. 8.2).

Из второй аксиомы следует, что собственные значения линейного самосопряженного оператора, изображающего физическую величину, являются возможными результатами измерения этой величины на опыте. Именно это следствие из второй аксиомы обычно и проверяется экспериментально.

Уже упоминалось, что вид волновой функции зависит от того, в каком представлении она задана (какие независимые переменные физические величины взяты в качестве ее аргументов (см. 2.6)). Вид операторов также

*) Без учета спинных свойств электрона (они рассматриваются в гл. VIII—X).

зависит от представления, в котором они задаются. Однако операторы обладают весьма важными свойствами: соотношения между ними и их собственные значения остаются неизменными при переходе от одного представления к другому (см. 6.3). Последнее обстоятельство и позволило сформулировать обе основные аксиомы независимо от представления, в котором одновременно заданы волновые функции и операторы, изображающие физические величины. Наконец, из второй аксиомы вытекает, что собственная функция ψ оператора $\hat{L}$, изображающего какую-то физическую величину, которая характеризует состояние частицы, или линейная комбинация этих функций, принадлежащая одному и тому же собственному значению λ , может быть ее волновой функцией или входить в эту волновую функцию в качестве множителя (ведь $\hat{L}\psi = \lambda\psi$ — линейное однородное уравнение).

4.2. Операторы простейших физических величин

Линейные операторы, изображающие согласно первой аксиоме различные физические величины, должны быть самосопряженными, поскольку их собственные значения как возможные результаты измерения согласно второй аксиоме должны быть вещественными. Найдем их в координатном представлении. Физические величины в этом представлении изображаются линейными самосопряженными операторами, действующими на волновую функцию как на функцию от координат (декартовых, сферических и др.). Общий метод нахождения операторов будет дан в теории представлений (§ 6). Здесь же для этого используем основные аксиомы и некоторое дополнительное предположение об операторах физических величин, определяющих представление.

Это дополнительное предположение гласит: линейными самосопряженными операторами, изображающими координаты x , y , z (независимые переменные), будут операторы умножения, т. е. сами координаты (переменные)*). Итак:

$$\hat{x} = x; \quad \hat{y} = y; \quad \hat{z} = z. \quad (4.1)$$

*) Что касается переменной t , то в квантовой механике обычно предполагается, что эта величина в любом представлении — оператор умножения (фактически является параметром).

В дальнейшем покажем (см. 6.3), что любой оператор, обладающий непрерывным спектром собственных значений, в своем собственном представлении — оператор умножения.

Функции координат $U(x, y, z)$ также являются операторами умножения.

Оператор импульса. Найдем $\hat{p}$ — оператор импульса частицы. Пусть p_x — x -компонента импульса. Для нахождения оператора $\hat{p}_x$ в представлении координат x, y, z можно использовать вторую основную аксиому. Должно быть $\hat{p}_x \psi = p_x \psi$, если ψ — собственная функция оператора $\hat{p}_x$; p_x — собственное значение оператора $\hat{p}_x$.

Пусть ψ — волна де Бройля, распространяющаяся вдоль оси x и равная

$$\psi = \psi_0 e^{(-i/\hbar)(Et - p_x x)}, \quad \psi_0 = \text{const.}$$

По определению, она является волновой функцией, описывающей свободную частицу, обладающую определенным импульсом p_x . Тогда согласно второй основной аксиоме квантовой механики эту функцию можно считать собственной функцией оператора $\hat{p}_x$, отвечающей его собственному значению p_x , и написать:

$$\hat{p}_x \psi_0 e^{(-i/\hbar)(Et - p_x x)} = p_x \psi_0 e^{(-i/\hbar)(Et - p_x x)}.$$

Отсюда видно, что $\hat{p}_x = -i\hbar(\partial/\partial x)$. Аналогично находим $\hat{p}_y = -i\hbar(\partial/\partial y)$ и $\hat{p}_z = -i\hbar(\partial/\partial z)$.

Ранее было доказано, что оператор $i(\partial/\partial x)$ — самосопряженный, следовательно, операторы компонент импульса $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ — также самосопряженные операторы. Оператор импульса равен

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla, \quad (4.2)$$

где $\nabla = i(\partial/\partial x) + j(\partial/\partial y) + k(\partial/\partial z)$; i, j, k — орты.

Эрмитизация операторов. При рассмотрении вопроса об определении оператора L произведения двух физических величин, изображаемых некоммутирующими линейными самосопряженными операторами $\hat{A}$ и $\hat{B}$ (см. аксиому б)), возникают два затруднения. С одной стороны, не-

известно, какой оператор сопоставить этому произведению: $\hat{A}\hat{B}$ или $\hat{B}\hat{A}$ (имеет место неоднозначность, о которой уже упоминалось), а с другой — оба этих оператора не являются самосопряженными и поэтому не могут изображать физические величины. Из этих затруднений выйти весьма просто. Написав следующее, имеющее место в классической физике очевидное тождество

$$L = AB = \frac{1}{2} (AB + BA)$$

и заменив правую сторону его операторами, получим оператор

$$\hat{L} = \frac{1}{2} (\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}). \quad (4.3)$$

Нетрудно доказать, что $\hat{L}$ — самосопряженный оператор. Действительно,

$$\begin{aligned} \hat{L}^+ &= \frac{1}{2} (\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})^+ = \frac{1}{2} (\hat{B}^+\hat{A}^+ + \hat{A}^+\hat{B}^+) = \\ &= \frac{1}{2} (\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) = \hat{L}. \end{aligned} \quad (4.3')$$

Легко заметить, что если $\hat{A}$ и $\hat{B}$ являются эрмитовым и антиэрмитовым некоммутирующими операторами соответственно, то с их помощью можно построить следующий самосопряженный оператор (см. (34.42) и [7, с. 166]):

$$\hat{L} = \frac{1}{2} (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}). \quad (4.3'')$$

Операторы энергии. Для нахождения оператора кинетической энергии воспользуемся вторым утверждением первой аксиомы. Тогда с учетом (4.2) получим

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta. \quad (4.4)$$

Найдем оператор полной энергии частицы, движущейся в потенциальном поле (потенциальная энергия частицы $U(x, y, z)$). Из классической механики известно, что в этом случае полная энергия частицы равна ее функции Гамильтона, т. е. $E \equiv H = p^2/2m_0 + U(x, y, z)$. Следовательно, оператор $\hat{H}$ с учетом (4.4) равен

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(x, y, z). \quad (4.5)$$

Теперь ясно, что уравнение Шредингера, которое было получено нами для частицы в потенциальном поле на основе аналогии между оптикой и механикой (см. 2.8), имеет вид $\hat{H}\psi = E\psi$, т. е.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(x, y, z) \right) \psi = E\psi, \quad (4.5')$$

и является уравнением для собственных функций и собственных значений оператора полной энергии — оператора Гамильтона. В дальнейшем покажем, что если частица находится в любом стационарном состоянии, т. е. в состоянии с определенным значением энергии, то координатная часть ее волновой функции будет собственной функцией оператора полной энергии.

Оператор орбитального момента количества движения. В классической механике вектор момента количества движения частицы определяется следующим образом:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x).$$

Тогда в соответствии со вторым утверждением первой аксиомы квантовой механики (см. 4.1) оператор вектора момента равен

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{r} \times (-i\hbar \nabla) = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla. \quad (4.6)$$

Назовем его оператором орбитального момента количества движения микрочастицы (чтобы отличить от оператора собственного механического момента количества движения или спина частицы). Оператор $\hat{L}_x$ -компоненты орбитального момента количества движения запишется в виде

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = y(-i\hbar \nabla_z) - z(-i\hbar \nabla_y) = \\ &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right). \end{aligned}$$

Аналогично запишем $\hat{L}_y = -i\hbar(z(\partial/\partial x) - x(\partial/\partial z))$ и $\hat{L}_z = -i\hbar(x(\partial/\partial y) - y(\partial/\partial x))$. Значит, $\hat{\mathbf{L}} = i\hat{L}_x + j\hat{L}_y + k\hat{L}_z$ — эрмитов оператор, так как состоит из суммы произведений взаимокommутующих антиэрмитовых операторов

$i\hbar x_i$ и $\pm(\partial/\partial x_j)$, $i \neq j$, умноженных соответственно на орты i, j, k . Заметим, что в операторы компонент момента количества движения входят произведения коммутирующих операторов, следовательно, оператор момента количества движения определяется однозначно.

Оператор орбитального магнитного момента. В классической электродинамике магнитный момент μ_l заряженной частицы пропорционален ее механическому моменту L и задается формулой

$$\mu_l = \frac{e}{2m_0c} L = \frac{e}{2m_0c} (r \times p), \quad (4.7)$$

где m_0 , e — масса и заряд частицы соответственно; c — скорость света; $e/2m_0c$ — так называемое гиромангнитное отношение. Согласно первой основной аксиоме соотношение (4.7) в квантовой механике перейдет в аналогичное соотношение между операторами, а именно (см. (4.6))

$$\hat{\mu}_l = \frac{e}{2m_0c} \hat{L} = \frac{-ie\hbar}{2m_0c} (r \times \nabla). \quad (4.7')$$

В отличие от оператора собственного магнитного момента микрочастицы оператор $\hat{\mu}_l$ назовем оператором ее орбитального магнитного момента.

Квантовые скобки Пуассона. В классической механике скобки Пуассона определяются в тесной связи с функцией Гамильтона. Как известно, функция Гамильтона механической системы является функцией обобщенных координат, импульсов и времени: $H = H(p_i, q_i, t)$. Если известно H , то уравнения движения системы в классической механике можно записать так (в форме Гамильтона):

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{dq_i}{dt}; \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{dp_i}{dt}. \quad (4.8)$$

Найдем полную производную по времени от какой-то функции $F(p_i, q_i, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} \right) = \frac{\partial F}{\partial t} + \\ &+ \sum_i \left(-\frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial F}{\partial q_i} \right), \end{aligned}$$

т. е.

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \quad (4.9)$$

где выражение

$$[H, F] = \sum_i \left\{ \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial F}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right\} \quad (4.9')$$

называют *классическими скобками Пуассона*.

Воспользуемся первой основной аксиомой квантовой механики. Тогда если $\hat{F}$ — какой-либо оператор ^{*)}, а $\hat{H}$ — оператор Гамильтона, то в соответствии с (4.9) имеет место следующее равенство:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{F}], \quad (4.10)$$

где $[\hat{H}, \hat{F}]$ — квантовые скобки Пуассона. Предположим, что не только физические величины H и F превращаются в операторы, которые могут не коммутировать в общем случае, но и сама скобка Пуассона переходит в некоторый неизвестный нам оператор. Запишем классические скобки Пуассона для функций $F(p_i, q_i, t)$ и $G(p_i, q_i, t)$:

$$[F, G] = \sum_i \left\{ \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} \right\}.$$

Найдем оператор $[\hat{F}, \hat{G}]$, т. е. квантовые скобки Пуассона. Классические скобки Пуассона обладают различными свойствами, в частности:

$$[p_k, q_l] = \delta_{kl}; \quad \delta_{kl} = \begin{cases} 1, & k = l; \\ 0, & k \neq l; \end{cases} \quad [p_k, q_k] = 1; \quad (4.11)$$

$$[F_1 \cdot F_2, G] = F_1[F_2, G] + [F_1, G]F_2; \quad (4.12)$$

$$[F_1, G_1 \cdot G_2] = G_1[F, G_2] + [F, G_1]G_2. \quad (4.12')$$

Этих свойств достаточно, чтобы определить квантовые скобки Пуассона. Опять воспользуемся первой основной аксиомой квантовой механики, т. е. будем считать, что квантовые скобки Пуассона также обладают указанными свойствами.

Переходя к квантовым скобкам Пуассона, необходимо строго соблюдать при записи порядок операторов,

^{*)} Конечно, $\hat{F}$ — оператор, изображающий физическую величину.

так как в общем случае они не коммутируют. Положим $F = F_1 \cdot F_2$ и $G = G_1 \cdot G_2$. Применим свойства (4.12) и (4.12') как в прямом, так и в обратном порядке к следующим скобкам Пуассона:

$$\begin{aligned}[F_1 \cdot F_2, G_1 \cdot G_2] &= F_1[F_2, G_1 \cdot G_2] + [F_1, G_1 \cdot G_2]F_2 = \\ &= F_1 G_1[F_2, G_2] + F_1[F_2, G_1]G_2 + G_1[F_1, G_2]F_2 + [F_1, G_1]G_2 F_2; \\ [F_1 \cdot F_2, G_1 \cdot G_2] &= G_1[F_1 \cdot F_2, G_2] + [F_1 \cdot F_2, G_1]G_2 = \\ &= G_1 F_1[F_2, G_2] + G_1[F_1, G_2]F_2 + F_1[F_2, G_1]G_2 + [F_1, G_1]F_2 G_2.\end{aligned}$$

Результаты использования правил (4.12) и (4.12') как в прямом, так и обратном порядке должны быть одинаковыми и в квантовой механике. Приравнявая правые части обоих равенств, получаем

$$\begin{aligned}\widehat{[F_1 G_1]} \widehat{G_2 F_2} + \widehat{F_1 G_1} \widehat{[F_2, G_2]} &= \widehat{G_1 \cdot F_1} \widehat{[F_2, G_2]} + [\widehat{F_1}, \widehat{G_1}] \widehat{F_2 \cdot G_2}; \\ (\widehat{F_1 G_1} - \widehat{G_1 F_1}) \widehat{[F_2, G_2]} &= [\widehat{F_1}, \widehat{G_1}] (\widehat{F_2 G_2} - \widehat{G_2 F_2}).\end{aligned}$$

Операторы $\widehat{F_1}$, $\widehat{G_1}$, $\widehat{F_2}$, $\widehat{G_2}$ в данном случае любые. Полученное равенство должно соблюдаться, чтобы не нарушалась первая аксиома. Для того чтобы это равенство соблюдалось тождественно, необходимо, чтобы

$$\widehat{[F_1, G_1]} = C(\widehat{F_1 G_1} - \widehat{G_1 F_1}); \quad \widehat{[F_2, G_2]} = C(\widehat{F_2 G_2} - \widehat{G_2 F_2}),$$

где C — универсальная постоянная. Найдем C . Для опе-

раторов $\widehat{p_x}$ и $\widehat{x}$ скобка Пуассона равна $\widehat{[p_x, x]} = C(\widehat{p_x x} - \widehat{x p_x}) = 1$ в силу $\widehat{[p_i, q_i]} = 1$ и первой основной аксиомы. Отсюда $-i\hbar C((d/dx)x - x(d/dx)) = 1$, следовательно, $C = i/\hbar$, так как $-iC\hbar = 1$. Окончательно квантовые скобки Пуассона примут вид

$$\widehat{[F, G]} = \frac{i}{\hbar} (\widehat{FG} - \widehat{GF}). \quad (4.13)$$

Таким образом, квантовые скобки Пуассона пропорциональны коммутатору операторов $\widehat{F}$ и $\widehat{G}$ и будут сопряженным оператором, если операторы $\widehat{F}$ и $\widehat{G}$ будут

самосопряженными. В дальнейшем квадратные скобки будем использовать лишь для обозначения квантовых скобок Пуассона.

В заключение настоящего параграфа еще раз отметим, что вторая основная аксиома (см. выше) подтверждается непосредственно или косвенно на опыте. Пусть оператор $\hat{L}$, изображающий некоторую физическую величину, известен. Напишем согласно этой аксиоме уравнение

$$\hat{L}\psi = \lambda\psi, \quad (4.14)$$

где λ — собственное значение оператора $\hat{L}$; ψ — собственная функция оператора $\hat{L}$. Определив λ чисто теоретически путем решения уравнения (4.14), а затем, измерив физическую величину на опыте, можно проверить вторую аксиому*). Задачи такого типа или близкие к ним часто решаются в настоящем пособии (см., например, § 9, 11—15, 26, 31).

§ 5. ОРТОНОРМИРОВКА СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ ЛИНЕЙНЫХ САМОСОПРЯЖЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ

Из основных аксиом видно, какое важное значение в квантовой механике имеют собственные функции линейных самосопряженных операторов, изображающих различные физические величины. Особую роль в математическом аппарате квантовой механики играют так называемые ортонормированные собственные функции, к рассмотрению которых перейдем.

5.1. Дискретный спектр собственных значений оператора при отсутствии вырождения

Пусть задано уравнение

$$\hat{L}\psi(x, y, z) = \lambda\psi(x, y, z), \quad (5.1)$$

где $\hat{L}$ — самосопряженный оператор; λ , ψ — собственное значение и собственная функция оператора соответствен-

*) Тем самым проверяем первую аксиому и другие основные положения квантовой механики.

но. Уравнение (5.1) линейно и однородно, поэтому ему удовлетворяет не только функция ψ , но и функция $C\psi$, где C — произвольная постоянная. Такой произвол можно устранить, налагая на функцию ψ условие нормировки

$$\int |\psi|^2 dv = 1, \quad (5.2)$$

где интегрирование производится по всему бесконечному объему^{*}). Оказывается, что нормировка к единице всегда возможна для собственных функций оператора, обладающего дискретным спектром собственных значений. Рассмотрим этот случай. Итак,

$$\hat{L}\psi_n = \lambda_n \psi_n, \quad (5.3)$$

где $n=1, 2, \dots$. Предположим при этом, что различные собственные функции (с точностью до постоянного множителя) принадлежат разным собственным значениям λ_n (отсутствие вырождения).

Определение. Функции φ и ψ ортогональны друг к другу, если их скалярное произведение $(\varphi, \psi) = 0$.

Теорема 5.1. Собственные функции оператора $\hat{L}$, принадлежащие любым двум его различным собственным значениям, ортогональны друг к другу.

Дано: $\hat{L}\psi_n = \lambda_n \psi_n$; $\hat{L}\psi_m = \lambda_m \psi_m$; $\lambda_n \neq \lambda_m$.

Доказать, что $(\psi_n, \psi_m) = 0$.

Доказательство. Так как оператор $\hat{L}$ — самосопряженный, то согласно (3.21)

$$(\hat{L}\psi_m, \psi_n) = (\psi_m, \hat{L}\psi_n); \quad (\lambda_m \psi_m, \psi_n) = (\psi_m, \lambda_n \psi_n).$$

Но из (3.14) следует

$$\lambda_m^* (\psi_m, \psi_n) = \lambda_n (\psi_m, \psi_n),$$

причем

$$\lambda_m^* = \lambda_m, \quad \lambda_n^* = \lambda_n,$$

так как собственные значения самосопряженного оператора вещественны. Следовательно, $(\lambda_m - \lambda_n)(\psi_m, \psi_n) = 0$, откуда $(\psi_m, \psi_n) = 0$ потому, что по условию $\lambda_m \neq \lambda_n$. Теорема доказана.

^{*}) Здесь и в дальнейшем будем считать: если пределы интегрирования не указаны явно, то подразумевается интегрирование по всему бесконечному пространству.

Так как собственные функции определены из уравнения (5.3) с точностью до постоянного множителя, можно потребовать, чтобы выполнялось условие нормировки $\int |\psi_n|^2 dv = 1$. Допустим, что $\int |\psi_n|^2 dv = C$, где C — постоянная (вещественное положительное число). Функция ψ_n должна удовлетворять стандартным требованиям (см. 2.6) и быть квадратично интегрируема. Положим $\psi'_n = C_n \psi_n$, где C_n такое, что

$$\int |\psi'_n|^2 dv = 1, \text{ т. е. } \int |C_n|^2 |\psi_n|^2 dv = 1; \quad (5.4)$$

$$|C_n|^2 \int |\psi_n|^2 dv = |C_n|^2 \cdot C = 1,$$

откуда получим

$$|C_n| = \frac{1}{\sqrt{C}}. \quad (5.4')$$

Таким образом, подбирая C_n по формуле (5.4'), нормируем собственную функцию ψ_n к единице. Однако и условие нормировки оставляет некоторый произвол в выборе собственной функции. Как видно из уравнений (5.3), (5.4) и (5.4'), собственная функция определяется с точностью до произвольного фазового множителя $e^{i\alpha}$ ($|e^{i\alpha}|^2 = 1$), т. е. $\psi'_n = |C_n| e^{i\alpha} \psi_n$. Все же это обстоятельство не приводит к каким-либо неопределенностям в физических результатах теории, поскольку в результаты расчетов, которые сравниваются с экспериментальными данными, всегда входят квадраты модулей собственных или волновых функций, а не сами функции.

Следовательно, если собственные функции оператора $\hat{L}$, принадлежащие дискретным собственным значениям оператора $\hat{L}$, при отсутствии вырождения пронормировать, то они будут удовлетворять условиям:

$$\begin{aligned} (\psi_m, \psi_n) &= \delta_{mn}; \quad \delta_{mn} = 0, \text{ если } m \neq n; \\ \delta_{mn} &= 1, \text{ если } m = n. \end{aligned} \quad (5.5)$$

В этом случае они называются *ортонормированными*.

Собственные функции ψ_n оператора L линейно независимы, т. е. любая их линейная комбинация $\sum C_n \psi_n$ равна нулю лишь в том случае, если все коэффициенты C_n в ней равны нулю. Чтобы доказать это утверждение, умножим скалярно равенство $\sum C_n \psi_n = 0$ на любую функцию ψ_n , находящуюся под знаком суммы. Тогда ввиду

взаимной ортогональности функций ψ_h и $\psi_{n \neq h}$ получим

$$(\psi_h, \sum_n C_n \psi_n) = \sum_n C_n (\psi_h, \psi_n) = C_h (\psi_h, \psi_h) = 0. \quad (5.5')$$

Так как $(\psi_h, \psi_h) \neq 0$, то $C_h = 0$. Поскольку C_h — любое из C_n , находящихся под знаком суммы $\sum_n C_n \psi_n$, утверждение доказано.

5.2. Дискретный спектр собственных значений оператора при наличии вырождения

Пусть оператор $\hat{L}$ обладает дискретными собственными значениями и имеет место вырождение, т. е.

$$\hat{L} \psi_{ni} = \lambda_n \psi_{ni}, \quad (5.6)$$

где $i = 1, 2, \dots, m_n$. Здесь одному и тому же собственному значению λ_n принадлежит несколько собственных функций $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \dots, \psi_{nm_n}$, где m_n — кратность вырождения. Уравнению (5.6) удовлетворяет, очевидно, также любая линейная комбинация функций $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \dots$

$\dots, \psi_{nm_n}$, т. е. $\psi'_{ni} = \sum_{j=1}^{m_n} C_{ij} \psi_{nj}$. Нормировка выполняется

так же, как и в предыдущем случае. Если $\int |\psi_{ni}|^2 dv \neq 1$, то в качестве собственной функции возьмем $\psi_{ni} = C_i \psi'_{ni}$, где C_i подбираем так, чтобы $\int |\psi'_{ni}|^2 dv = 1$. Доказательство того, что собственные функции, принадлежащие двум

различным собственным значениям оператора $\hat{L}$, ортогональны, проводится так же, как и в 5.1. Доказать, что собственные функции, принадлежащие одному и тому же собственному значению, ортогональны, нельзя прежним способом (см. 5.1). Покажем, что если данные функции ψ_{ni} не ортогональны, то можем заменить их последовательностью функций, являющихся их линейными комбинациями и удовлетворяющих уравнению (5.6), и потребовать, чтобы они были ортогональны. Рассмотрим случай двукратного вырождения. Имеет место

$$\hat{L} \psi_1 = \lambda_1 \psi_1; \quad \hat{L} \psi_2 = \lambda_1 \psi_2. \quad (5.7)$$

Допустим, что ψ_1 и ψ_2 не ортогональны, т. е. $(\psi_1, \psi_2) \neq$

$\neq 0$. Тогда вместо ψ_1 и ψ_2 выберем функции $\psi'_1 = \psi_1$ и $\psi'_2 = \psi_1 + a\psi_2$, удовлетворяющие уравнению (5.7). Выберем a так, чтобы $(\psi'_1, \psi'_2) = 0$, т. е.

$$(\psi_1, \psi_1 + a\psi_2) = 0; \quad (\psi_1, \psi_1) + a(\psi_1, \psi_2) = 0,$$

откуда $a = -(\psi_1, \psi_1)/(\psi_1, \psi_2)$ (учитываем, что по условию $(\psi_1, \psi_2) \neq 0$). Аналогично производится ортогонализация собственных функций и при m_n -кратном вырождении. Полученные описанным выше способом ортонормированные собственные функции оператора $\hat{L}$, как и в предыдущем случае, линейно независимы (доказательство аналогично).

5.3. Нормировка собственных функций оператора, обладающего сплошным спектром собственных значений. δ-Функция Дирака

Рассмотрим вопрос о нормировке собственных функций в сплошном спектре собственных значений для простоты в одномерном случае, т. е. для функций, зависящих от одного аргумента.

На собственные функции оператора $\hat{L}$, обладающего сплошным спектром собственных значений, нельзя (см. 2.6) наложить обычное условие нормировки по бесконечному пространству. Попробуем наложить это условие на собственные дифференциалы этих функций. Собственный дифференциал функции $\psi(x, \lambda): \Delta\psi(x, \lambda) =$

$$= \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda. \text{ Если } F'_\lambda(x, \lambda) = \psi(x, \lambda), \text{ где } F'_\lambda(x, \lambda) —$$

производная по аргументу λ от первообразной по отношению к $\psi(x, \lambda)$ функции $F(x, \lambda)$, то $\Delta\psi(x, \lambda) = F(x, \lambda + \Delta\lambda) - F(x, \lambda)$. Понятие собственного дифференциала, казалось бы, являющееся чисто математическим понятием, на самом деле более близко к физической реальности, чем, например, понятие монохроматической волны де Бройля. Понятие собственного дифференциала в применении к волне де Бройля, именно $\Delta\psi(x, p) =$

$$= \int_p^{p+\Delta p} c(p) e^{(i/\hbar)px} dp, \text{ связано с тем фактом, что пред-}$$

ставление о монохроматическом пучке электронов, которое мы все время использовали, по сути дела, является идеализацией. В действительности даже при самой со-

вершенной монохроматизации пучка электронов (см. сноску в 2.2) импульсы электронов лежат в пределах p и $p + \Delta p$, где Δp мало, и фактически «монохроматические» электроны описываются не монохроматической волной де Бройля, а очень узким волновым пакетом, имеющим вид собственного дифференциала:

$$\psi = \int_p^{p+\Delta p} c(p) e^{(i/\hbar)px} dp \equiv \Delta\psi(x, p).$$

Итак, мы определили собственный дифференциал $\Delta\psi(x, \lambda)$. Теперь возьмем второй собственный дифференциал

$$\Delta\psi(x, \lambda') = \int_{\lambda'}^{\lambda'+\Delta\lambda} \psi(x, \lambda') d\lambda'$$

и докажем следующую теорему.

Теорема 5.2. Если интервалы $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$ и $(\lambda', \lambda' + \Delta\lambda')$ не перекрываются, то собственные дифференциалы $\Delta\psi(x, \lambda)$ и $\Delta\psi(x, \lambda')$ ортогональны. Имеет место

$$(\Delta\psi(x, \lambda'), \Delta\psi(x, \lambda)) = 0. \quad (5.8)$$

Доказательство. Предположим, что $\lambda' < \lambda' + \Delta\lambda' < \lambda < \lambda + \Delta\lambda$. Воспользуемся тем, что оператор $\hat{L}$ самосопряженный и выполняется равенство

$$\hat{L}\psi(x, \lambda) = \lambda\psi(x, \lambda). \quad (5.9)$$

На основании самосопряженности оператора $\hat{L}$ можно записать

$$(\hat{L}\Delta\psi(x, \lambda'), \Delta\psi(x, \lambda)) = (\Delta\psi(x, \lambda'), \hat{L}\Delta\psi(x, \lambda)). \quad (5.10)$$

Оператор $\hat{L}$ действует на переменную x , поэтому имеет место

$$\begin{aligned} \hat{L} \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda &= \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \hat{L}\psi(x, \lambda) d\lambda = \\ &= \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \lambda\psi(x, \lambda) d\lambda = \bar{\lambda} \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda = \bar{\lambda}\Delta\psi(x, \lambda). \end{aligned}$$

Здесь $\hat{L}$ вносим под знак интеграла, так как $\hat{L}$ действует на переменную x , а интегрирование производится по

λ . Интервалы $\Delta\lambda$ и $\Delta\lambda'$ считаются настолько малыми, что функции в них не меняют знак. Вследствие этого (5.10) запишем в виде

$$(\bar{\lambda}'\Delta\psi(x, \lambda'), \Delta\psi(x, \lambda)) = (\Delta\psi(x, \lambda'), \bar{\lambda}\Delta\psi(x, \lambda))$$

или

$$(\bar{\lambda}' - \bar{\lambda})(\Delta\psi(x, \lambda'), \Delta\psi(x, \lambda)) = 0.$$

Но так как $\bar{\lambda}' \neq \bar{\lambda}$ (интервалы не перекрываются), то $(\Delta\psi(x, \lambda'), \Delta\psi(x, \lambda)) = 0$, что и требовалось доказать.

Рассмотрим случай, когда интервалы полностью совпадают. Легко видеть, что остальные возможные расположения интервалов сводятся к рассматриваемым нами двум случаям. Допустим, что $\lambda = \lambda'$ и $\Delta\lambda = \Delta\lambda'$.

Теорема 5.3. При полном перекрытии интервалов скалярное произведение собственных дифференциалов для малых интервалов $\Delta\lambda$ будет малой величиной, порядка $C\Delta\lambda$:

$$(\Delta\psi(x, \lambda'), \Delta\psi(x, \lambda)) \simeq C\Delta\lambda, \quad (5.11)$$

где C — некоторая постоянная.

Можно нормировать $\psi(x, \lambda)$ так, чтобы $C=1$. Например, можно взять вместо функции $\psi(x, \lambda)$, удовлетворяющей уравнению (5.9), функцию $\psi'(x, \lambda) = C'\psi(x, \lambda)$ и выбрать C' так, чтобы $C=1$. Если учесть эту перенормировку, то соотношение (5.11) можно записать так:

$$\lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \frac{(\Delta\psi(x, \lambda'), \Delta\psi(x, \lambda))}{\Delta\lambda} = 1. \quad (5.12)$$

Для доказательства соотношений (5.11) и (5.12) вначале запишем скалярное произведение собственных дифференциалов I в явном виде:

$$I = \int dx \int_{\lambda'}^{\lambda' + \Delta\lambda'} \psi^*(x, \lambda') d\lambda' \int_{\lambda}^{\lambda + \Delta\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda. \quad (5.13)$$

Раздвинем в одном из интегралов по λ пределы интегрирования. В качестве этих пределов возьмем λ_1 и λ_2 , удовлетворяющие $\lambda_1 < \lambda' < \lambda' + \Delta\lambda' < \lambda_2$. Значение скалярного произведения при этом не изменится, так как добавим к интервалам λ' , $\lambda' + \Delta\lambda'$ части, которые не перекрываются с интервалом λ , $\lambda + \Delta\lambda$, а по теореме 5.2 такие добавки к скалярному произведению равны нулю. Получим следующее равенство:

$$I = \int dx \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \psi^*(x, \lambda') d\lambda' \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda.$$

Для малого $\Delta\lambda$ имеем

$$\begin{aligned} \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda &\simeq \psi(x, \lambda) \Delta\lambda; \\ I &\simeq \int dx \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \psi^*(x, \lambda') d\lambda' \psi(x, \lambda) \Delta\lambda = \\ &= \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda' \int \psi^*(x, \lambda') \psi(x, \lambda) dx \right) \Delta\lambda. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Величина, стоящая в скобках соотношения (5.14), не зависит от x , а зависит от λ_1 и λ_2 , т. е. это будет уже какая-то константа C , и теорема 5.3 доказана. Соответствующим выбором функции $\psi(x, \lambda)$ (взяв вместо $\psi(x, \lambda)$ функцию $C\psi(x, \lambda)$) можно обратить постоянную C в единицу. Равенство $C=1$ будет тем точнее, чем меньше $\Delta\lambda$. При соответствующем выборе $\psi(x, \lambda)$ и $\psi(x, \lambda')$

$$\begin{aligned} (\Delta\psi(x, \lambda'), \Delta\psi(x, \lambda)) &\simeq \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda' \int \psi^*(x, \lambda') \times \right. \\ &\quad \left. \times \psi(x, \lambda) dx \right) \Delta\lambda = \Delta\lambda. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Следовательно, сокращая полученное равенство на $\Delta\lambda$, имеем

$$\int_{\lambda_1 < \lambda}^{\lambda_2 > \lambda' + \Delta\lambda'} d\lambda' \int \psi^*(x, \lambda') \psi(x, \lambda) dx = 1. \quad (5.16)$$

Обозначим $\int \psi^*(x, \lambda') \psi(x, \lambda) dx = \delta(\lambda' - \lambda)$, где $\delta(\lambda' - \lambda)$ — так называемая δ -функция. В этом случае говорят, что функция $\psi(x, \lambda)$ нормирована к δ -функции, если имеет место (5.16). Как видно из (5.16) и теоремы 5.2, δ -функция обладает следующими свойствами:

$$\begin{aligned} \int_{\lambda'}^{\lambda' + \Delta\lambda'} \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' &= 1, \text{ если } \lambda' < \lambda < \lambda' + \Delta\lambda'; \\ \int_{\lambda'}^{\lambda' + \Delta\lambda'} \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' &= 0, \text{ если } \lambda < \lambda' \text{ или } \lambda > \lambda' + \Delta\lambda'. \end{aligned} \quad (5.16')$$

Очевидно, что конечным результатом квантовомеханических расчетов, сравнимым непосредственно с экспериментом, не может быть выражение, содержащее δ -функцию.

Примеры.

1. Рассмотрим оператор $\hat{p}_x$ с непрерывным спектром собственных значений и собственные функции, соответствующие этому оператору: $\psi(x) = Ce^{(i/\hbar)\lambda x}$ ($p_x \equiv \lambda$). Про- нормируем эти собственные функции к δ -функции. Итак,

$$\hat{p}_x \psi(x) = \lambda \psi(x); \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}.$$

Найдем

$$\begin{aligned} \Delta \psi(x, \lambda) &= \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} Ce^{(i/\hbar)\lambda x} d\lambda = \frac{\hbar C}{ix} (e^{(i/\hbar)(\lambda+\Delta\lambda)x} - e^{(i/\hbar)\lambda x}) = \\ &= \frac{\hbar C}{ix} e^{(i/\hbar)\lambda x} (e^{(i/\hbar)\Delta\lambda x} - 1). \end{aligned}$$

Теперь напомним выражение $(\Delta \psi(x, \lambda), \Delta \psi(x, \lambda)) = \Delta \lambda$ (предположим, что $\lambda' = \lambda$ и $\Delta \lambda = \Delta \lambda'$). Тогда

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C^* \hbar}{-ix} e^{(-i/\hbar)\lambda x} (e^{(-i/\hbar)x\Delta\lambda} - 1) \frac{C \hbar}{ix} e^{(i/\hbar)\lambda x} \times \\ &\quad \times (e^{(i/\hbar)x\Delta\lambda} - 1) dx = \Delta \lambda. \end{aligned}$$

Выберем C так, чтобы это равенство выполнялось. Получим

$$\begin{aligned} I &= |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{x^2} \{2 - (e^{(i/\hbar)x\Delta\lambda} + e^{(-i/\hbar)x\Delta\lambda})\} dx = \\ &= 2|C|^2 \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \cos(x\Delta\lambda/\hbar)}{x^2} dx = \\ &= 4|C|^2 \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(x\Delta\lambda/2\hbar)}{x^2} dx. \end{aligned}$$

Произведем замену переменной:

$$\frac{x\Delta\lambda}{2\hbar} = \xi; \quad dx = \frac{2\hbar}{\Delta\lambda} d\xi; \quad x^2 = \frac{4\hbar^2}{(\Delta\lambda)^2} \xi^2.$$

Тогда

$$I = 2|C|^2 \hbar (\Delta\lambda) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = 2\pi \hbar |C|^2 \Delta\lambda = \Delta\lambda.$$

При этом учитываем, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = \pi.$$

Отсюда следует, что

$$2\pi\hbar |C|^2 = 1; |C| = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad (5.17)$$

т. е. функция $\psi(x, \lambda)$, пронормированная к δ -функции, должна равняться следующему выражению:

$$\psi(x, \lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{(i/\hbar)\lambda x}. \quad (5.17')$$

2. Пронормируем волну де Бройля к δ -функции. С этой целью представим ее в виде

$$\begin{aligned} \psi &= C e^{(-i/\hbar)(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})} = (C_1 e^{(i/\hbar)p_x x} C_2 e^{(i/\hbar)p_y y} C_3 e^{(i/\hbar)p_z z}) \times \\ &\times e^{(-i/\hbar)Et} \equiv \psi(x) \psi(y) \psi(z) e^{(-i/\hbar)Et}. \end{aligned}$$

Надо определить C . В отдельности для каждой из функций $\psi(x)$, $\psi(y)$ и $\psi(z)$ уже фактически получена одна и та же нормировочная константа, задаваемая (5.17), именно $1/\sqrt{2\pi\hbar} = C_1 = C_2 = C_3$. Так как $C = C_1 C_2 C_3$, то, следовательно, волна де Бройля, нормированная к δ -функции, будет иметь вид

$$\psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{(-i/\hbar)(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})^*}. \quad (5.18)$$

Напишем δ -функцию в явном виде для одномерного случая. Если

$$\int \psi^*(x, \lambda') \psi(x, \lambda) dx = \delta(\lambda' - \lambda), \quad (5.18')$$

то говорим, что $\psi(x, \lambda)$ нормирована к δ -функции. Отсюда имеем согласно (5.17')

$$\begin{aligned} \delta(\lambda' - \lambda) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(-i/\hbar)(\lambda' - \lambda)x} dx = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\lambda' - \lambda)x} dx. \end{aligned} \quad (5.19)$$

*) Множитель $e^{(-i/\hbar)Et}$ здесь не сказывается на нормировке, поскольку, по определению, при нормировке производится интегрирование лишь по пространственным координатам.

Здесь учтено, что при замене переменных $x/\hbar \rightarrow x$ пределы интегрирования остаются те же.

Из (5.19) после соответствующих преобразований нетрудно получить следующее выражение для δ -функции:

$$\delta(\lambda' - \lambda) = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\sin(\lambda' - \lambda)x}{\pi(\lambda' - \lambda)}. \quad (5.19')$$

Действительно,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\lambda' - \lambda)x} dx &= \frac{1}{2\pi} \lim_{x \rightarrow \infty} \int_{-x}^x e^{-i(\lambda' - \lambda)x} dx = \\ &= \frac{1}{2\pi} \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{e^{-i(\lambda' - \lambda)x} - e^{i(\lambda' - \lambda)x}}{-i(\lambda' - \lambda)} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\sin(\lambda' - \lambda)x}{\pi(\lambda' - \lambda)}. \end{aligned}$$

Имеются и другие выражения для δ -функции, но мы будем пользоваться только (5.19) и (5.19'). δ -Функцию можно написать и для других аргументов, например для x :

$$\delta(x' - x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(x' - x)\lambda} d\lambda.$$

Трехмерная δ -функция $\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ равна

$$\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \delta(x' - x) \delta(y' - y) \delta(z' - z).$$

Рассмотрим свойства δ -функции. Очевидно, что свойства δ -функции, задаваемые (5.16'), можно обобщить:

$$\int_a^b \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' = \begin{cases} 0 & \text{для } \lambda < a \text{ или } \lambda > b; \\ 1 & \text{для } a < \lambda < b. \end{cases} \quad (5.20)$$

Покажем, что для произвольной непрерывной функции $f(\lambda')$ имеют место соотношения:

$$\int_a^b f(\lambda') \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' = \begin{cases} 0 & \text{для } \lambda < a \text{ или } \lambda > b; \\ f(\lambda) & \text{для } a < \lambda < b. \end{cases} \quad (5.20')$$

Поскольку λ лежит в интервале $a < \lambda < b$, то

$$\begin{aligned} I &= \int_a^b f(\lambda') \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' = \int_a^{\lambda-\varepsilon} f(\lambda') \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' + \\ &+ \int_{\lambda+\varepsilon}^b f(\lambda') \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' + \int_{\lambda-\varepsilon}^{\lambda+\varepsilon} f(\lambda') \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda', \quad (5.21) \end{aligned}$$

где ε мало.

Первый интеграл в (5.21) равен нулю в силу того, что $\delta(\lambda' - \lambda) = 0$ всюду, кроме $\lambda' = \lambda$. То же утверждение имеет место и в отношении третьего интеграла. Отличным от нуля является лишь второй интеграл. По теореме о среднем получим

$$I = \int_{\lambda - \varepsilon}^{\lambda + \varepsilon} f(\lambda') \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' = \\ = f(\lambda + \alpha\varepsilon) \int_{\lambda - \varepsilon}^{\lambda + \varepsilon} \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' \rightarrow f(\lambda), \quad |\alpha| \leq 1,$$

$\varepsilon \rightarrow 0$

что и требовалось доказать.

5.4. Нормировка волн де Бройля с использованием условия периодичности

Как уже упоминалось (см. 3.3), собственные функции оператора, обладающего непрерывным спектром собственных значений, можно нормировать по конечному объему. Однако в этом случае надо быть осторожным с наложением на собственные функции граничных условий. Последние не должны противоречить основным свойствам собственных функций. Покажем это на примере волн де Бройля, описывающей свободную частицу. Выберем ось x в направлении движения частицы (одномерный случай). Тогда

$$\psi = \psi_0 e^{(-i/\hbar)(Et - p_x x)} \equiv \psi(x) e^{(-i/\hbar)Et}, \quad (5.22)$$

где

$$\psi(x) = \psi_0 e^{(i/\hbar)p_x x}. \quad (5.23)$$

Функция $\psi(x)$ — пространственная часть волны де Бройля и собственная функция оператора $\hat{p}_x = -i\hbar(\partial/\partial x)$, обладающего сплошным спектром собственных значений. Пронормируем $\psi(x)$ на каком-то конечном отрезке L оси x . При этом необходимо учесть, что $\psi(x)$ не может равняться нулю во всех точках, лежащих вне этого отрезка, так как монохроматическая волна де Бройля должна занимать все пространство значений переменной x . Поэтому на функции $\psi(x)$ должны налагаться граничные условия, не противоречащие монохроматичности волны де Бройля. К таким условиям относятся условия периодичности

$$\psi(x) = \psi(x + L); \quad (5.24)$$

$$\psi_0 e^{(i/\hbar)p_x x} = \psi_0 e^{(i/\hbar)p_x(x+L)}, \quad (5.25)$$

откуда

$$e^{(i/\hbar)p_x L} = 1; \quad \frac{p_x L}{\hbar} = 2\pi n_x, \quad (5.26)$$

где $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Из (5.26) следует

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x. \quad (5.27)$$

Из условия нормировки к единице функции $\psi(x)$ на отрезке L ($\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1$) получаем

$$|\psi_0|^2 L = 1; \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{L}}. \quad (5.28)$$

Таким образом, волна де Бройля (5.22), нормированная на отрезке L , имеет вид

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{(-i/\hbar)(Et - p_x x)} \quad (5.29)$$

при выполнении условия (5.27). Но из условия (5.27) вытекает, что импульс, а следовательно, и энергия свободной частицы принимают дискретные значения, тогда как на самом деле они должны изменяться непрерывным образом. Выход из создавшегося затруднения следующий. Отрезки L имеют любую длину. Поэтому их всегда можно выбрать достаточно большими, чтобы импульсы и энергии, отвечающие двум соседним значениям квантового числа n_x , отличались друг от друга сколь угодно мало, т. е. изменялись бы почти непрерывным образом.

Обобщение полученных здесь результатов на случай трехмерного пространства тривиально, и на этом останавливаться не будем. Напишем волну де Бройля, нормированную по кубу с ребром L (по «кубу периодичности»), с дополнительными условиями, налагаемыми на компоненты импульса. Итак,

$$\psi(x, y, z, t) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{(-i/\hbar)(Et - p r)}, \quad (5.30)$$

где

$$p_x = \frac{2\pi\hbar n_x}{L}; \quad p_y = \frac{2\pi\hbar n_y}{L}; \quad p_z = \frac{2\pi\hbar n_z}{L}; \quad (5.31)$$

$n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, причем имеет место

$$\begin{aligned} \int \psi_{p'}^*(n'_x, n'_y, n'_z) \psi_p(n_x, n_y, n_z) dv &= \delta_{p', p} = \\ &= \delta_{n'_x, n_x} \delta_{n'_y, n_y} \delta_{n'_z, n_z}. \end{aligned} \quad (5.31')$$

§ 6. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

В (2.6) было дано понятие волновой функции в координатном представлении (x, y, z) (см. также 1.1). Поставим вопрос о нахождении волновой функции $\psi(x, y, z, t)$ в других представлениях. В общем случае будем считать, что волновая функция частицы (или системы частиц) задана в каком-то представлении независимых, одновременно точно измеримых физических переменных, если она полностью определена как функция времени и этих переменных, причем число последних, как уже показано на примере волновой функции частицы в координатном представлении ($\psi = \psi(x, y, z, t)$), равно числу степеней свободы частицы *).

Полагая полную определенность волновой функции $\psi(x, y, z, t)$, тем самым считаем, что она нормирована и зависимость ее от трех параметров, являющихся определенными значениями некоторых одновременно точно измеримых и независимых друг от друга трех физических величин, образующих полный набор (см. 2.7), известна. Ради простоты эту зависимость здесь и в дальнейшем указывать не будем. Кроме того, в отношении указанного полного набора примем предположение, что он ни с одним полным набором физических величин, определяющим представление и используемым в настоящем параграфе, совпадать не будет.

В любом из представлений вероятностная трактовка волновой функции частицы остается без изменения, именно квадрат ее модуля 1) пропорционален вероятности, 2) равен вероятности **)) или 3) равен плотности вероятности получить в данный момент времени при из-

*) Определение понятия представления можно дать как систему координат в так называемом гильбертовом пространстве, в котором различные состояния частицы изображаются векторами (векторы состояния, см. гл. XII).

**) Второй случай возможен тогда, когда в качестве независимых переменных — аргументов волновой функции берутся физические величины, меняющиеся дискретным образом (см. 1.1).

мерении независимых величин, определяющих представление, какие-то определенные их значения. Так, например, если волновая функция ψ частицы задается в представлении независимых переменных x, y, z , то величина $|\psi(x, y, z, t)|^2$ пропорциональна вероятности или равна плотности вероятности получить в заданный момент времени при измерении координат частицы значения x, y, z .

Если же в качестве аргументов — независимых переменных в волновой функции частицы — взять компоненты импульса p_x, p_y, p_z , то волновая функция будет задана в импульсном представлении и величина $|\psi(p_x, p_y, p_z, t)|^2$ пропорциональна вероятности или равна плотности вероятности получить при измерении компонент импульса частицы значения p_x, p_y, p_z в заданный момент времени t .

Построим вначале теорию представлений для одномерного случая. Допустим, что исходная волновая функция задана в координатном (шредингеровском) представлении и в данный момент времени $t=0$ равна $f(x, t=0)=f(x)$, причем функция $f(x)$ нормирована на единицу. Для простоты временную переменную t пока будем опускать (обобщение теории представлений на случай зависимости волновых функций от t будет рассматриваться в 6.5).

6.1. Волновая функция в представлении оператора $\hat{L}$, обладающего дискретным спектром собственных значений

Пусть какая-то физическая величина изображается оператором $\hat{L}$, обладающим дискретным спектром собственных значений λ_n , т. е.

$$\hat{L}\psi_n(x) = \lambda_n\psi_n(x), \quad (6.1)$$

причем имеет место соотношение

$$(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}, \quad (6.1')$$

где ψ_n — собственные функции оператора $\hat{L}$ (*).

В квантовой механике постулируется, что любой линейный самосопряженный оператор, изображающий физическую величину, обладает полной или замкнутой си-

* Для простоты здесь и в дальнейшем будем предполагать, что вырождение отсутствует.

стемой ортонормированных (согласно условию (5.5)), линейно независимых друг от друга собственных функций. Из полноты системы следует, что не существует никакой другой функции, зависящей от той же переменной x , что и ψ_n , и удовлетворяющей тем же граничным условиям, которая была бы ко всем ψ_n ортогональна и линейно независима от них, и что любую квадратично интегрируемую функцию $f(x)$ можно разложить в ряд Фурье по функциям ψ_n . Совокупность функций ψ_n образует «базис» L -представления.

Чистый ансамбль частиц. Предположим, что имеем дело с совокупностью частиц, находящихся в одном и том же так называемом «чистом» состоянии, описываемом в данный момент времени определенной нормированной волновой функцией $f(x)$, т. е. имеет место $(f, f) = 1$. Такой ансамбль частиц обычно называется «чистым».

Разложим волновую функцию $f(x)$ в ряд Фурье по собственным функциям оператора $\hat{L}$:

$$f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x), \quad (6.2)$$

где c_n — коэффициенты Фурье. Умножая (6.2) скалярно на $\psi_m(x)$, будем иметь

$$\int \psi_m^*(x) f(x) dx = \sum_n c_n (\psi_m, \psi_n) = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m.$$

Следовательно,

$$c_n = \int \psi_n^*(x) f(x) dx. \quad (6.2')$$

Между $f(x)$ и совокупностью коэффициентов Фурье c_n имеется взаимно однозначное соответствие: $f(x) \leftrightarrow c_1, c_2, c_3, \dots, c_n, \dots$. Зная $f(x)$, по формуле (6.2') можно найти c_n и, наоборот, зная c_n , по формуле (6.2) можно найти $f(x)$. Отсюда вывод: всю совокупность коэффициентов можно рассматривать как волновую функцию в L -представлении. Ее обычно записывают в виде *матрицы-столбца*

$$c = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (6.2'')$$

т. е. каждому возможному дискретному значению λ_n

физической величины, изображаемой оператором $\hat{L}$, соответствует определенная компонента c_n матрицы-столбца (6.2'').

Чтобы ответить на вопрос, какой физический смысл имеет волновая функция в L -представлении, воспользуемся принципом суперпозиции (см. 2.7) и второй основной аксиомой квантовой механики (см. 4.1). Согласно соотношению (6.2) волновая функция $f(x)$ является суперпозицией волновых функций ψ_n , описывающих в определенном момент времени $t=0$ состояние частицы с определенными значениями λ_n физической величины, изображаемой оператором $\hat{L}$. Поскольку согласно принципу суперпозиции $|c_n|^2$ дает вероятность того, что частица будет обнаружена в состоянии, описываемом волновой функцией ψ_n , постольку $|c_n|^2$ дает вероятность того, что при измерении физической величины, изображаемой оператором $\hat{L}$, получим значения λ_n .

Если вероятностная трактовка коэффициентов Фурье c_n верна, должно выполняться равенство $\sum_n |c_n|^2 = 1$. Это равенство с учетом (6.2) означает, что обнаружение частицы в каком-либо из состояний ψ_n — достоверный факт. Докажем равенство. Волновая функция в x -представлении нормирована, значит, будем иметь

$$\begin{aligned} 1 &= \int |f(x)|^2 dx = \int \left(\sum_m c_m^* \psi_m^*(x) \right) \left(\sum_n c_n \psi_n(x) \right) dx = \\ &= \sum_m c_m^* \sum_n c_n (\psi_m^*, \psi_n) = \sum_m c_m^* \sum_n c_n \delta_{mn} = \sum_m |c_m|^2. \end{aligned}$$

Сумма $\sum_m |c_m|^2$ может быть представлена как произведение матрицы-строки $(c_1^*, c_2^*, \dots, c_m^*, \dots)$ на матрицу-столбец (6.2'') (см. 3.5). При доказательстве использовался тот факт, что функции $\psi_n(x)$ ортонормированы (см. (5.5)*)).

Таким образом, зная волновую функцию $f(x)$, можно

*) В связи с изложенным выше компоненты волновой функции $f(x)$ в L -представлении — коэффициенты c_i можно интерпретировать как значения некоторой однозначной и конечной функции $c(\lambda)$ при аргументе λ , меняющемся дискретным образом, т. е. принимающим значения $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$. Квадратичной интегрируемости функции $f(x)$ здесь соответствует квадратичная суммируемость функции $c(\lambda_i)$.

теоретически предсказать распределение вероятности результата измерения любой физической величины, изображаемой оператором $\hat{L}$ с дискретным спектром собственных значений. Проверка согласия этого предсказания с экспериментом производится путем многократного измерения физической величины, изображаемой оператором $\hat{L}$. Такое измерение обычно можно произвести (см. 4.1) путем использования ансамбля частиц, находящихся в одном и том же состоянии, описываемом волновой функцией $f(x)$, либо путем возвращения одной и той же частицы после каждого измерения в первоначальное состояние, описываемое волновой функцией $f(x)$.

В заключение покажем, что совокупности функций $\psi_n^*(x')$ и $\psi_n(x)$, где $x' \neq x$, связаны следующим соотношением с δ -функцией:

$$\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) = \delta(x' - x) \quad (6.3)$$

(так называемое *условие полноты*).

Подставляя (6.2') в (6.2), получаем соотношение

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_n \left(\int \psi_n^*(x') f(x') dx' \right) \psi_n(x) = \\ &= \int f(x') \left(\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) \right) dx' \end{aligned}$$

и сравниваем его с известным соотношением $f(x) = \int f(x') \delta(x' - x) dx'$ (см. 5.3). Из сравнения вытекает соотношение (6.3).

Смешанный ансамбль частиц. Можно поставить более сложный вопрос: как найти вероятность получить то или иное число λ_n при измерении физической величины, изображаемой оператором L , если имеем дело с ансамблем частиц, которые могут пребывать в различных состояниях, описываемых разными нормированными волновыми функциями $f_1(x)$, $f_2(x)$, $f_3(x)$, ..., $f_i(x)$, ... при заданных вероятностях нахождения частиц в этих состояниях P_1 , P_2 , ..., P_i ...? При этом, естественно, имеет место $\sum_i P_i = 1$ и состояния таких частиц и такой

ансамбль их называют *смешанными*. Приведем пример смешанного ансамбля частиц для более сложного случая, когда P_i и f_i распределяются непрерывным образом, причем f_i — волновые функции от x , y , z . Это будет, например, пучок электронов, покидающих накалившую метал-

лическую нить и движущихся с тепловыми скоростями. Допустим, что состояния электронов будут описываться волновыми функциями $f_p(x, y, z)^{*)}$. Как известно, распределение нерелятивистских электронов по компонентам импульса задается законом Максвелла

$$dP_p = C e^{-p^2/2m_e kT} dp_x dp_y dp_z, \quad (6.3')$$

где dP_p — вероятность того, что компоненты импульса электрона лежат в пределах p_x, p_y, p_z и $p_x + dp_x, p_y + dp_y, p_z + dp_z$; C — нормировочная константа, определяемая из условия $\int dP_p = 1$; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Тогда плотность вероятности обнаружения такого электрона в какой-то точке пространства задается формулой

$$w(x, y, z) = \int |f_p(x, y, z)|^2 dP_p. \quad (6.4)$$

Для одномерного случая формула (6.4) записывается аналогично:

$$w(x) = \int |f_p(x)|^2 dP_p, \quad (6.4')$$

где $f_p(x)$ — волновая функция, описывающая частицу, движущуюся вдоль оси x с импульсом $p_x = p$; dP_p — вероятность того, что импульс p_x лежит в пределах p и $p + dp$. Тогда вероятность получить какое-то определенное значение λ_n физической величины, изображаемой оператором $\hat{L}$, очевидно, равна

$$w(\lambda_n) = \int |c_{np}|^2 dP_p, \quad (6.5)$$

где c_{np} — коэффициенты Фурье в разложении функции $f_p(x)$ по собственным функциям ψ_n оператора $\hat{L}$ (см. 6.2):

$$f_p(x) = \sum_n c_{np} \psi_n(x). \quad (6.5')$$

По аналогии с (6.4) и (6.5'), возвращаясь к упомянутому выше случаю дискретного распределения волновых функций $f_1(x), f_2(x), \dots, f_m(x), \dots$ и вероятностей $P_1, P_2, \dots, P_i, \dots, P_m, \dots$, получаем для вероятностей $w(x)$ и $w(\lambda_n)$ следующие соотношения (при условии $\sum_i P_i = 1$):

*) Временной множитель у волновой функции опускаем, так как он не играет здесь существенной роли.

$$w(x) = \sum_i P_i |f_i(x)|^2; \quad (6.6)$$

$$w(\lambda_n) = \sum_i P_i |c_{ni}|^2, \quad (6.7)$$

где c_n — коэффициент Фурье в разложении

$$f_i(x) = \sum_n c_{ni} \psi_n(x). \quad (6.8)$$

Рассмотрим два частных случая применения формул (6.6) и (6.7).

1. Если все частицы находятся в одном и том же состоянии (чистый ансамбль), описываемом волновой функцией $f(x)$, которая задается (6.2), то соотношения (6.6) и (6.7) примут вид

$$\begin{aligned} w(x) &= |f(x)|^2 = \left| \sum_n c_n \psi_n(x) \right|^2 = \\ &= \sum_n |c_n|^2 |\psi_n(x)|^2 + \sum_{n \neq m} c_n^* c_m \psi_n^*(x) \psi_m(x); \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$w(\lambda_n) = |c_n|^2. \quad (6.10)$$

2. Допустим, что имеем дело со смешанным ансамблем, таким, что любая функция $f_i(x)$ равна одной из функций $\psi_n(x)$, т. е. $f_n(x) \equiv \psi_n(x)$. Тогда согласно (6.8) $c_{ni} = \delta_{ni}$ и соотношения (6.6) и (6.7) запишутся следующим образом:

$$w(x) = \sum_n P_n |\psi_n(x)|^2; \quad (6.11)$$

$$w(\lambda_n) = \sum_i P_i |c_{ni}|^2 = P_n. \quad (6.12)$$

Как видно из (6.9) и (6.11), в основе описания как чистого, так и смешанного ансамбля лежит один и тот же набор волновых функций ψ_n , являющихся собственными функциями оператора $\hat{L}$. Однако вероятность обнаружить одну из частиц ансамбля в точке x в обоих случаях имеет свои особенности. Если в случае чистого ансамбля появляется своеобразный интерференционный эффект между отдельными состояниями, входящими в суперпозицию (6.2) (член $\sum_{n \neq m} c_n^* c_m \psi_n^*(x) \psi_m(x)$ в (6.9)), то такой эффект в случае смешанного ансамбля отсутствует. Здесь имеется своеобразная аналогия с когерентными и некогерентными излучениями в оптике.

6.2. Волновая функция в представлении оператора $\hat{L}$, обладающего непрерывным спектром собственных значений

Пусть физическая величина изображается оператором $\hat{L}$, обладающим непрерывным спектром собственных значений, т. е. имеет место

$$\hat{L}\psi(x, \lambda) = \lambda\psi(x, \lambda), \quad (6.13)$$

где $\psi(x, \lambda)$ нормирована к δ -функции согласно (5.18'), и пусть $f(x)$ — нормированная к единице волновая функция в x -представлении ($(f, f) = 1$). Поставим задачу: найти волновую функцию $f(x)$ в L -представлении.

Разложим $f(x)$ в интеграл Фурье по собственным функциям оператора $\hat{L}$:

$$f(x) = \int c(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda. \quad (6.14)$$

Для нахождения коэффициента $c(\lambda)$ умножим (6.14) скалярно на $\psi(x, \lambda')$ и используем соотношение (5.20'). Получим

$$\begin{aligned} \int \psi^*(x, \lambda') f(x) dx &= \int c(\lambda) d\lambda \int \psi^*(x, \lambda') \psi(x, \lambda) dx = \\ &= \int c(\lambda) \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda = c(\lambda'), \end{aligned}$$

т. е.

$$c(\lambda) = \int \psi^*(x, \lambda) f(x) dx. \quad (6.15)$$

Интегрирование производится по всему бесконечному интервалу (от $-\infty$ до $+\infty$). Между $f(x)$ и $c(\lambda)$ имеется взаимно однозначное соответствие: $f(x) \leftrightarrow c(\lambda)$. Отсюда $c(\lambda)$ интерпретируется как волновая функция в L -представлении, описывающая то же состояние, что и $f(x)$. Аналогично физической интерпретации $|f(x)|^2 dx$ выражение $|c(\lambda)|^2 d\lambda$ согласно принципу суперпозиций состояний (см. 2.7) и второй основной аксиоме рассматриваем как вероятность получить при измерении физической величины L значение, лежащее в интервале $\lambda, \lambda + \Delta\lambda$. Если эта интерпретация верна, то $\int |c(\lambda)|^2 d\lambda = 1$ (полная вероятность должна равняться единице). Воспользовавшись нормировкой функции $f(x)$ к единице, получим

$$\begin{aligned} 1 &= \int |f(x)|^2 dx = \int dx \int c^*(\lambda') \psi^*(x, \lambda') d\lambda' \int c(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda = \\ &= \int c^*(\lambda') d\lambda' \int c(\lambda) \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda = \int c^*(\lambda') c(\lambda') d\lambda' = \\ &= \int |c(\lambda)|^2 d\lambda, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

Нетрудно обобщить выражение для плотности вероятности $|c(\lambda)|^2$ получить при измерении физической величины L значение ее, лежащее в пределах $\lambda, \lambda + \Delta\lambda$, на случай, когда имеем дело с совокупностью частиц, описываемых не одной и той же волновой функцией $f(x)$, а различными нормированными к единице волновыми функциями $f_1(x), f_2(x), \dots, f_i(x), \dots, f_m(x), \dots$ с заданным распределением соответствующих вероятностей $P_1, P_2, \dots, P_i, \dots, P_m, \dots$ или нормированной к δ -функции волновой функцией $f(x, p)$ с непрерывно меняющимся параметром p и соответствующим распределением вероятности dP_p (т. е. случай смешанного ансамбля, см. 6.1).

Тогда будем иметь

$$w(\lambda) = \sum_i P_i |c_i(\lambda)|^2 \quad (6.16)$$

или

$$w(\lambda) = \int dP_p |c(\lambda, p)|^2, \quad (6.16')$$

где c_i и $c(\lambda, p)$ — коэффициенты Фурье в разложениях

$$f_i(x) = \int c_i(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda;$$

$$f(x, p) = \int c(\lambda, p) \psi(x, \lambda) d\lambda. \quad (6.16'')$$

6.3. Операторы в различных представлениях

На основании первой основной аксиомы известно, что каждой физической величине в классической физике сопоставляется в квантовой механике линейный самосопряженный оператор. Как уже упоминалось (см. 4.1), один и тот же оператор имеет разный вид в различных представлениях. До сих пор мы рассматривали операторы в координатном представлении.

Пусть задан оператор $\hat{A}$ в координатном представлении. Рассмотрим одномерный случай. $\hat{A}$ действует только на переменную x . Это будем символически отмечать записью $\hat{A} = \hat{A}(x)$. Для простоты предположим, что все функции, на которые действует оператор $\hat{A}$, зависят только от x . Найдем вид этого оператора в L -представлении.

Оператор $\hat{A}$ в L -представлении, если оператор $\hat{L}$ обладает дискретным спектром собственных значений,

Пусть оператор $\hat{L}$ обладает дискретным спектром собственных значений, т. е.

$$\hat{L}\psi_n = \lambda_n \psi_n; (\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}. \quad (6.17)$$

Оператор $\hat{A}$ задается так:

$$\hat{A}(x) f(x) = \varphi(x). \quad (6.18)$$

Равенство (6.18) должно соблюдаться в любом представлении. Разложим в ряды Фурье по собственным функциям оператора $\hat{L}$ функции $f(x)$ и $\varphi(x)$:

$$f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x); \varphi(x) = \sum_n b_n \psi_n(x). \quad (6.19)$$

Тогда

$$\sum_n c_n \hat{A} \psi_n(x) = \sum_n b_n \psi_n(x). \quad (6.20)$$

Умножая (6.20) скалярно на $\psi_m(x)$, будем иметь

$$\sum_n c_n \int \psi_m^*(x) \hat{A} \psi_n(x) dx = \sum_n b_n (\psi_m, \psi_n) = b_m. \quad (6.21)$$

Обозначим интеграл $\int \psi_m^*(x) \hat{A} \psi_n(x) dx = A_{mn}$, где A_{mn} — число. Совокупность всех чисел A_{mn} представим в виде квадратной матрицы:

$$A' = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{l1} & A_{l2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, \quad (6.21')$$

где A' — бесконечномерная матрица (или конечномерная, если число собственных значений λ_n конечно). Итак, из (6.21) имеем

$$\sum_n A_{mn} c_n = b_m. \quad (6.22)$$

Введем матрицы-столбцы c и b следующего вида (см. (6.19)):

$$c = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \\ \vdots \end{bmatrix}.$$

Тогда символически выражения типа (6.22) можно записать в виде $A'c=b$, где c — функция $f(x)$ в L -представлении; b — функция $\varphi(x)$ в L -представлении. Следовательно, согласно общему определению оператора (3.1) матрицу A' можно рассматривать как оператор $\hat{A}$ в L -представлении.

Рассмотрим, какой вид будет иметь оператор $\hat{L}$ в своем собственном представлении. Оператор $\hat{L}$ обычно, как показано выше, изображается матрицей. Так как $\hat{L}\psi_n = \lambda_n\psi_n$, то

$$L_{mn} = \int \psi_m^* \hat{L} \psi_n dx = \lambda_n \int \psi_m^* \psi_n dx = \lambda_n \delta_{mn}.$$

Таким образом, оператор $\hat{L}$ в собственном представлении — *диагональная* матрица вида

$$L = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \lambda_3 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \lambda_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

с собственными значениями оператора $\hat{L}$ по диагонали. Поскольку согласно второй основной аксиоме квантовой механики собственные значения оператора $\hat{L}$, изображающего физическую величину, являются возможными результатами ее измерения, постольку вид этого оператора в его собственном представлении можно установить по экспериментальным данным.

П р и м е р. Уравнение Шредингера для частицы в потенциальном поле имеет вид

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(x, y, z) \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z),$$

т. е. $\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$. Для простоты рассмотрим случай одномерного движения, когда $\hat{H} = \hat{H}(x)$. Тогда $\hat{H}f(x) = Ef(x)$. Напишем это уравнение в L -представлении. Для этого разложим вначале $f(x)$ в ряд Фурье по

собственным функциям оператора $\hat{L}$: $f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$.
Затем, подставив $f(x)$ в одномерное уравнение Шредингера, будем иметь

$$\hat{H} \sum_n c_n \psi_n(x) = E \sum_n c_n \psi_n(x).$$

Умножая скалярно на $\psi_m(x)$, получаем

$$\sum_n \int \psi_m^*(x) \hat{H} \psi_n(x) c_n dx = E \int c_m \psi_m^*(x) \psi_m(x) dx,$$

т. е.

$$\sum_n H_{mn} c_n = E c_m. \quad (6.23)$$

Уравнение (6.23) представляет собой конечную или бесконечную систему линейных однородных алгебраических уравнений (в зависимости от числа собственных значений оператора $\hat{L}$). Неизвестны c_n и E . Чтобы эта система имела ненулевое решение, детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных c_n , должен равняться нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & \dots & \dots \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{i1} & H_{i2} & \dots & H_{ii} - E & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (6.23')$$

Корни уравнения (6.23') дадут энергетический спектр E_n . Затем, подставляя определенное значение E_n в систему (6.23), находим c_n . Таким образом, решение дифференциального уравнения Шредингера можно свести к решению конечной или бесконечной системы линейных однородных алгебраических уравнений первого порядка (к решению уравнения Шредингера в так называемом матричном представлении).

Перевод оператора из одного представления в другое. Унитарные преобразования. Установим вид преобразования, путем которого из оператора $\hat{A}$, заданного в L -представлении (обозначим его через $\hat{A}'$), можно получить тот же оператор в M -представлении (обозначим его через $\hat{A}''$), причем операторы $\hat{L}$ и $\hat{M}$ обладают дис-

кретными спектрами собственных значений и одинаковыми числами ортонормированных собственных функций ^{*)}.

Итак, имеем $\hat{L}\psi_n = \lambda_n \psi_n$, $\hat{M}\varphi_\alpha = \mu_\alpha \varphi_\alpha$ и согласно изложенному выше оператором $\hat{A}$ в L - и M -представлениях будут матрицы A' и A'' с элементами, задаваемыми формулами

$$A_{mn} = \int \psi_m^* \hat{A} \psi_n dx; \quad (6.24)$$

$$A_{\alpha\beta} = \int \varphi_\alpha^* \hat{A} \varphi_\beta dx. \quad (6.24')$$

Разлагая в ряд Фурье функции φ_α^* и φ_β по собственным функциям оператора $\hat{L}$, получаем

$$\varphi_\alpha^* = \sum_n S_{n\alpha}^* \psi_n^*; \quad \varphi_\beta = \sum_m S_{m\beta} \psi_m, \quad (6.25)$$

где

$$S_{n\alpha}^* = (\varphi_\alpha, \psi_n); \quad S_{m\beta} = (\psi_m, \varphi_\beta).$$

Тогда, подставляя (6.25) в (6.24'), имеем

$$A_{\alpha\beta} = \sum_n S_{n\alpha}^* \sum_m A_{nm} S_{m\beta} = \sum_n S_{n\alpha}^* (A'S)_{n\beta}.$$

Учитывая, что $S_{n\alpha}^* = (S^+)_{\alpha n}$, находим

$$A_{\alpha\beta} = \sum_n (S^+)_{\alpha n} (A'S)_{n\beta} = (S^+ A'S)_{\alpha\beta}$$

и, следовательно,

$$A'' = S^+ A'S, \quad (6.26)$$

где S — искомая матрица для перехода от L -представления к M -представлению; S^+ — эрмитовски сопряженная к ней матрица. Покажем, что рассматриваемое преобразование унитарно, т. е. имеет место $S^+ S = I$, где I — единичная матрица. С этой целью вставим в скалярное произведение $(\varphi_\alpha, \varphi_\beta) = \delta_{\alpha\beta}$ функции φ_α и φ_β , разложенные в ряды Фурье по собственным функциям оператора $\hat{L}$ (см. (6.25)). Получим

$$\sum_n \sum_m S_{\alpha n}^+ S_{m\beta} (\psi_n, \psi_m) = \sum_n \sum_m S_{\alpha n}^+ S_{m\beta} \delta_{nm} = \delta_{\alpha\beta},$$

т. е.

$$\sum_m S_{\alpha m}^+ S_{m\beta} = \delta_{\alpha\beta}; \quad S^+ S = I, \quad (6.27)$$

что и требовалось доказать.

^{*)} В этом случае говорим, что размерности L - и M -представлений одинаковы.

Из (6.26) и (6.27) вытекает, что если какая-то матрица $A' = I$, т. е. равна единичной матрице в одном представлении, то она останется единичной и в любом другом представлении. Так как $S^+ = S^{-1}$ и $SS^{-1} = S^{-1}S$, то имеет место

$$SS^+ = S^+S. \quad (6.27')$$

Соотношение (6.26) может быть использовано для диагонализации матрицы (6.23').

Теперь покажем, что перевод оператора $\hat{A}$ из координатного в L -представление, в котором он задается формулой (6.24), можно также представить в виде (6.26). С этой целью запишем вначале формулу (6.24), используя δ -функцию Дирака, следующим образом:

$$\begin{aligned} A_{mn} &= \int \psi_m^* \hat{A}(x) \psi_n(x) dx = \\ &= \int \psi_m^*(x) dx \int \hat{A}(x') \delta(x' - x) \psi_n(x') dx', \end{aligned} \quad (6.28)$$

где оператор $\hat{A}$ имеет вид интегрального оператора с ядром $\hat{A}(x') \delta(x' - x)$. Если ввести непрерывные матрицы $S_{m,x}^+ = \psi_m^*(x)$ и $S_{x',n} = \psi_n(x')$, то на основании (6.28) можно написать связь A' с A в виде

$$A' = S^+ A S, \quad (6.29)$$

т. е. матричный элемент A_{mn} матрицы A' есть матричный элемент произведения трех непрерывных матриц с заменой суммирования по непрерывно меняющимся индексам x и x' интегрированием. Непрерывная матрица S унитарна, так как имеет место $S^+ S = 1$. В самом деле,

$$S^+ S = \sum_n \int \psi_n^*(x) \psi_n(x') dx = \int \delta(x' - x) dx = 1.$$

Здесь использовано соотношение (6.3).

Таким образом, перевод оператора из одного представления в другое осуществляется посредством унитарных преобразований типа (6.26) или (6.29). Эти преобразования сохраняют ряд свойств операторов (см. [2]). Покажем с помощью (6.26) или (6.29), что 1) свойства самосопряженности оператора, 2) его собственные значения и 3) алгебраические соотношения между операторами не меняются при переходе от одного представления к другому.

1. Из равенства $A^+ = A$ следует $A'^+ = A'$. В самом де-

ле, $A'^+ = (S+AS)^+ = S+A+S = S+AS = A'$. Здесь использовано соотношение (3. 20).

2. Дано: $A\psi_a = a\psi_a$, где a — определенное известное собственное значение оператора A . Доказать: $A'\psi_a = a\psi_a$, где A' — оператор; ψ_a — его собственная функция в новом представлении. Умножая первое из соотношений на S^+ и вставляя между A и ψ произведение $SS^+ = 1$, получаем $S+ASS^+\psi_a = aS^+\psi_a$, откуда будем иметь $A'(S^+\psi_a) = a(S^+\psi_a)$. Таким образом, a остается собственным значением оператора A и в новом представлении с $\psi_a = S^+\psi_a$.

3. Справедливость третьего утверждения покажем на примере следующего соотношения между операторами:

$$C = AB. \quad (6.30)$$

В другом представлении согласно (6.29) будем иметь $C' = S+CS$, $A' = S+AS$ и $B' = S+BS$. Докажем, что

$$C' = A'B'. \quad (6.30')$$

Умножая слева на S^+ и справа на S соотношение (6.30) и вставляя между A и B произведение $SS^+ = 1$, получаем $S+CS = S+ASS+BS$, откуда и вытекает (6.30').

В заключение отметим, что именно наличие совокупности свойств операторов, сохраняющихся при переходе от одного представления к другому, и позволяет нам сформулировать основные аксиомы квантовой механики независимо от представлений (см. 4.1).

Оператор $\hat{A}$ в представлении оператора $\hat{L}$, обладающего непрерывным спектром собственных значений. Найдем оператор $\hat{A}$ в L -представлении, если $\hat{L}$ обладает непрерывным спектром собственных значений, т. е.

$$\hat{L}\psi(x, \lambda) = \lambda\psi(x, \lambda). \quad (6.31)$$

Функции $\psi(x, \lambda)$ нормированы к δ -функции. Исходим также из уравнения (6.18). Разлагая функции $f(x)$ и $\varphi(x)$ в интегралы Фурье по собственным функциям оператора $\hat{L}$, имеем

$$\begin{aligned} f(x) &= \int c(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda; \\ \varphi(x) &= \int b(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda, \end{aligned} \quad (6.32)$$

где $c(\lambda)$ — функция $f(x)$, а $b(\lambda)$ — функция $\varphi(x)$ в L -представлении.

Подставляя $f(x)$ и $\varphi(x)$ из (6.32) в (6.18), получаем

$$\hat{A} \int c(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda = \int b(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda.$$

Оператор $\hat{A}$ действует на переменную x , поэтому

$$\int c(\lambda) \hat{A} \psi(x, \lambda) d\lambda = \int b(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda. \quad (6.33)$$

Умножая (6.33) скалярно на $\psi(x, \lambda')$, будем иметь

$$\begin{aligned} & \int c(\lambda) d\lambda \int \psi^*(x, \lambda') \hat{A} \psi(x, \lambda) dx = \\ & = \int b(\lambda) d\lambda \int \psi^*(x, \lambda') \psi(x, \lambda) dx = \int b(\lambda) d\lambda \delta(\lambda' - \lambda) = b(\lambda'). \end{aligned}$$

Обозначим:

$$\int \psi^*(x, \lambda') \hat{A} \psi(x, \lambda) dx = A(\lambda', \lambda), \quad (6.33')$$

где $A(\lambda', \lambda)$ — функция от λ' и λ ; $A(\lambda', \lambda)$ называют иногда непрерывной матрицей. Итак,

$$\int c(\lambda) A(\lambda', \lambda) d\lambda = b(\lambda'). \quad (6.34)$$

Следовательно, оператор $\hat{A}$ в L -представлении принимает вид *интегрального* оператора с ядром $A(\lambda', \lambda)$.

Найдем оператор $\hat{L}$ в своем собственном представлении. Положим $\hat{A} \equiv \hat{L}$. Тогда согласно (6.33')

$$\begin{aligned} A(\lambda', \lambda) \equiv L(\lambda', \lambda) &= \int \psi^*(x, \lambda') \hat{L} \psi(x, \lambda) dx = \\ &= \int \psi^*(x, \lambda') \lambda \psi(x, \lambda) dx = \lambda \delta(\lambda' - \lambda), \end{aligned} \quad (6.35)$$

откуда вытекает

$$\begin{aligned} \int c(\lambda) A(\lambda', \lambda) d\lambda &\equiv \int c(\lambda) L(\lambda', \lambda) d\lambda = \\ &= \int c(\lambda) \lambda \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda = b(\lambda'). \end{aligned}$$

Будем иметь

$$\lambda' c(\lambda') = b(\lambda'). \quad (6.36)$$

В своем собственном представлении оператор $\hat{L}$ переходит в оператор умножения. Например, в координатном представлении $\hat{x} = x$, $\hat{y} = y$ и $\hat{z} = z$, т. е. дополнительное предположение, о котором говорилось в 4.1, доказано.

Пример. Известно, что $\hat{x} = x$ в координатном представлении. Рассмотрим, какой вид будет иметь опера-

тор $\hat{x}$ в p_x -представлении. Итак, оператор $\hat{L} \equiv \hat{p}_x = -i\hbar(d/dx)$. Имеет место

$$-i\hbar \frac{d\psi(x, p_x)}{dx} = p_x \psi(x, p_x). \quad (6.37)$$

Собственной функцией оператора $\hat{p}_x$ является пространственная часть волны де Бройля:

$$\psi(x, p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{(i/\hbar)p_x x},$$

причем $(\psi(x, p_x), \psi(x, p'_x)) = \delta(p_x - p'_x)$. Собственные функции оператора $\hat{p}_x$ нормированы к δ -функции. $A(\lambda', \lambda)$ в нашем случае — функция $x(p_x, p'_x)$, которая равна:

$$\begin{aligned} x(p'_x, p_x) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{(-i/\hbar)p'_x x} x e^{(i/\hbar)p_x x} dx = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int x e^{(-i/\hbar)(p'_x - p_x)x} dx. \end{aligned}$$

Используя соотношение (6.34), получаем

$$\begin{aligned} \int c(p_x) x(p'_x, p_x) dp_x &= \int c(p_x) \left\{ \frac{1}{2\pi\hbar} \int x e^{(-i/\hbar)(p'_x - p_x)x} dx \right\} \times \\ &\quad \times dp_x = b(p'_x); \\ \int c(p_x) \frac{(-i\hbar)}{2\pi\hbar} \left\{ \frac{\partial}{\partial p_x} \int e^{(-i/\hbar)(p'_x - p_x)x} dx \right\} dp_x &= b(p'_x); \\ -i\hbar \int c(p_x) \frac{\partial}{\partial p_x} \delta(p'_x - p_x) dp_x &= b(p'_x). \end{aligned}$$

Интегрируя левую часть последнего равенства по частям, находим

$$\begin{aligned} -i\hbar \int c(p_x) \frac{\partial}{\partial p_x} \delta(p'_x - p_x) dp_x &= -i\hbar c(p_x) \delta(p'_x - p_x) \Big|_{-\infty}^{\infty} + \\ &+ i\hbar \int \frac{dc(p_x)}{dp_x} \delta(p'_x - p_x) dp_x = i\hbar \frac{dc(p'_x)}{dp'_x}, \end{aligned}$$

где учтено, что δ -функция равна нулю на $\pm\infty$.

Следовательно, окончательно будем иметь $i\hbar \times (dc(p_x)/dp_x) = b(p_x)$ или $\hat{x}c(p_x) = b(p_x)$, т. е.

$$\hat{x} = i\hbar (d/dp_x). \quad (6.38)$$

Излагая элементы теории представлений, мы упро-

шали задачу, а именно считали функции f , φ , ψ зависящими только от одной переменной x (случай систем с одной степенью свободы). Обобщение теории представлений на случай трех и более степеней свободы покажем ниже. Для этого предварительно рассмотрим вопрос об условии возможности одновременного точного измерения физических величин.

6.4. Условие возможности одновременного точного измерения физических величин

Докажем следующую теорему.

Теорема. Если два оператора обладают общей полной системой собственных функций, то они коммутируют.

Дано: $L\psi_n = \lambda_n\psi_n$; $M\psi_n = \mu_n\psi_n$. Доказать: $LM - ML = 0$.

Доказательство. Имеет место

$$ML\psi_n = \lambda_n M\psi_n = \lambda_n \mu_n \psi_n;$$

$$LM\psi_n = \psi_n L\psi_n = \mu_n \lambda_n \psi_n.$$

Отсюда $LM\psi_n = ML\psi_n$; $(LM - ML)\psi_n = 0$, т. е. $LM - ML = 0$, что и требовалось доказать, так как любую функцию $f(x)$ можно разложить в ряд по собственным функциям операторов L и M и

$$(LM - ML)f(x) = \sum_n c_n (LM - ML)\psi_n = 0.$$

Обратная теорема. Если два оператора L и M коммутируют, то они обладают общими собственными функциями.

Первый случай — вырождение отсутствует. Дано: $LM - ML = 0$; $L\psi_n = \lambda_n\psi_n$. Доказать: $M\psi_n = \mu_n\psi_n$.

Доказательство. Исходим из уравнения $L\psi_n = \lambda_n\psi_n$. Необходимо показать, что ψ_n — собственная функция оператора M . Подействуем на указанное уравнение слева оператором M . На основании условия $ML = LM$ имеем $ML\psi_n = \lambda_n M\psi_n$, тогда

$$L(M\psi_n) = \lambda_n (M\psi_n); \quad M\psi_n = \psi_n'. \quad (6.39)$$

Функция $\psi_n' = M\psi_n$, как видно из (6.39), — собственная функция оператора L , принадлежащая собственному значению λ_n . Итак, ψ_n' совпадает с ψ_n или отличается от нее постоянным множителем. Отсюда следует, что:

1) $M\psi_n = \psi_n; \mu_n = 1$
или

2) $M\psi_n = c_n\psi_n; \mu_n = c_n$.

Следовательно, функция ψ_n является собственной функцией оператора M .

Второй случай — вырождение имеется. Дано: $LM = ML = 0$; $L\psi_{ni} = \lambda_n\psi_{ni}$, $i = 1, 2, \dots, m_n$. Доказать: $M\psi_{ni} = \mu_n\psi_{ni}$.

Доказательство. Имеет место $ML\psi_{ni} = \lambda_n M\psi_{ni}$ или $L(M\psi_{ni}) = \lambda_n(M\psi_{ni})$. Видно, что $M\psi_{ni}$ — собственные функции оператора L . Если $M\psi_{ni} = \psi_{ni}$ или $M\psi_{ni} = c_n\psi_{ni}$, то теорема доказывается, как и в первом случае. Наконец, может быть

$$\psi'_{ni} \equiv M\psi_{ni} = \sum_{i=1}^{m_n} c_i \psi_{ni}, \quad (6.40)$$

где m_n — кратность вырождения.

Как видно из (6.40), функции ψ_{ni} уже не являются общими собственными функциями операторов L и M , однако ψ'_{ni} — собственные функции оператора L . В силу того что функция типа (6.40) при любых коэффициентах c_i является собственной функцией оператора L , выберем c_i так, чтобы новые функции были общими собственными функциями операторов L и M , т. е. чтобы было

$$M\psi'_{nj} = \mu_n \psi'_{nj}; \quad (6.41)$$

$$M \sum_{i=1}^{m_n} c'_{ij} \psi_{ni} = \mu_n \sum_{i=1}^{m_n} c'_{ij} \psi_{ni},$$

где $j = 1, 2, 3, \dots, m_n$, а c'_{ij} отличны от c_i в соотношении (6.40). Умножив равенство (6.41) скалярно на ψ_{nh} , получим

$$\sum_{i=1}^{m_n} c'_{ij} M_{hi} = \mu_n \sum_{i=1}^{m_n} c'_{ij} \delta_{hi},$$

так как предполагаем, что функции ψ_{nh} и ψ_{ni} ортонормированы. Здесь $M_{hi} = \int \psi_{nh}^* M \psi_{ni} dx$. Итак, будем иметь

$$\sum_{i=1}^{m_n} c'_{ij} M_{hi} = \mu_n c'_{hj}, \quad h = 1, 2, \dots, m_n, \quad (6.42)$$

т. е. систему линейных однородных алгебраических уравнений. Чтобы она имела ненулевые решения, детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных c_{ij} , должен равняться нулю:

$$\begin{vmatrix} M_{11}-\mu_n & M_{12} & M_{13} & \dots \\ M_{21} & M_{22}-\mu_n & M_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (6.43)$$

Из уравнения (6.43) находим μ_n (корни этого уравнения). Подставляя поочередно различные μ_n в систему уравнений (6.42) и решая ее, находим все совокупности коэффициентов c_{ij} в функциях ψ_{nj} , $j = 1, 2, \dots, m_n$. Доказанную теорему можно распространить на любое число взаимоккоммутирующих операторов.

Доказательство теоремы проводилось для любых операторов (не обязательно самосопряженных). Если L и M — самосопряженные операторы, то их собственные значения λ_n и μ_n должны быть вещественными. Тогда все корни уравнения (6.43) должны быть вещественными. В математике доказывается, что это и имеет место, если M — самосопряженный оператор. Отметим также, что коммутирующие операторы обладают еще следующим свойством: собственные значения их суммы, отвечающие одной и той же собственной функции, равны сумме их собственных значений. Это вытекает из равенства

$$(L+M)\psi_n = L\psi_n + M\psi_n = (\lambda_n + \mu_n)\psi_n. \quad (6.44)$$

Перейдем к физической интерпретации полученных результатов. Пусть L и M — самосопряженные операторы, изображающие физические величины, и $LM = ML = 0$, т. е. L и M коммутируют; тогда оба оператора, как уже доказано, обладают общими собственными функциями:

$$L\psi_n = \lambda_n\psi_n; \quad M\psi_n = \mu_n\psi_n, \quad (6.44')$$

причем λ_n и μ_n — возможные результаты измерения. Для выяснения физического смысла доказанной теоремы воспользуемся второй основной аксиомой квантовой механики. Уравнения (6.44') означают, что при многократном одновременном измерении физических величин, изображаемых операторами L и M , выполненном над системой в состоянии, описываемом волновой функцией ψ_n , мы все время будем получать результаты λ_n и μ_n . Следовательно, если операторы L и M коммутируют, то физиче-

ские величины, изображаемые этими операторами, одновременно точно измеримы. Наоборот, если можно одновременно точно измерить две физические величины, то операторы, изображающие их, коммутируют.

Таким образом, необходимым и достаточным условием возможности одновременной точной измеримости нескольких физических величин является коммутативность изображающих их операторов.

Попробуем ответить на вопрос: что можно сказать о результатах измерения физических величин, характеризующих частицу и изображаемых некоммутирующими операторами L и M в общем случае, если известна волновая функция $f(x)$ частицы?

Пусть операторы L и M не коммутируют. Следовательно, L и M не обладают общими собственными функциями. Пусть $L\psi_n = \lambda_n\psi_n$ и пусть ψ_n — волновая функция, описывающая частицу, т. е. $f(x) \equiv \psi_n(x)$. Запишем уравнение для собственных функций и собственных значений оператора M : $M\psi_n = \mu_n\psi_n$. Разложим ψ_n в ряд Фурье по собственным функциям оператора M : $\psi_n = \sum c_i \varphi_i$. Как известно, $|c_i|^2$ есть вероятность получить при измерении физической величины M , выполненном над системой, находящейся в состоянии ψ_n , число μ_i . Что касается физической величины L , то ее измерение дает точное значение, равное λ_n .

Таким образом, если операторы L и M не коммутируют и, значит, не имеют общих собственных функций, то соответствующие им физические величины даже при полном совершенстве измерительных приборов нельзя одновременно точно измерить. Поскольку при измерении физической величины M можно получить любое ее возможное значение, постольку можно говорить, что эта величина в рассматриваемом случае неопределенна. Разброс ее значений в принципе может лежать в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. В связи с этим формулировку о невозможности одновременного точного измерения физических величин, изображаемых некоммутирующими операторами $\hat{L}$ и $\hat{M}$, в частности, координаты x и компоненты импульса p_x частицы (см. выше), целесообразно изменить следующим образом: микрочастица не может находиться в таких состояниях, в которых физические величины L и M при $[\hat{L}, \hat{M}] \neq 0$, в частности, координата x и x -компонента импульса p_x микрочастицы, имели бы одновремен-

но определенные значения. Вывод квантовой механики о невозможности одновременного точного определения двух физических величин, если их операторы не коммутируют, является принципиально новым по сравнению с утверждением классической физики о принципиальной определяемости различных физических величин.

6.5. Обобщение теории представлений на случай систем с тремя и более степенями свободы и зависимости волновой функции от времени

Как уже упоминалось (см. 2.7), в квантовой механике под числом степеней свободы атомной системы обычно подразумевается то же, что и в классической механике, именно число независимых друг от друга возможных перемещений этой системы. Однако отметим, что часто учет спиновых и других квантовых характеристик атомной системы может быть осуществлен путем включения в основное число степеней свободы дополнительных чисто квантовомеханических степеней свободы. (Пока эти дополнительные степени свободы принимать во внимание не будем.)

На основании изложенного выше (см. 6.4) можно обобщить теорию представлений на случай, когда волновая функция — функция нескольких независимых переменных, т. е. когда квантовая система обладает несколькими степенями свободы. Пусть волновая функция $f(x, y, z)$ задана в координатном представлении. Перейдем к другому представлению, определяемому физическими величинами, изображаемыми операторами L, M, N , действующими на переменные x, y, z . Так как эти физические величины должны быть независимыми переменными, то изображающие их операторы должны быть также независимыми друг от друга (т. е. не может быть так, чтобы один оператор был функцией другого или функцией остальных операторов). Эти операторы обязательно должны обладать общими собственными функциями, так как только в этом случае будет определена та полная система функций, по которой можно разложить в ряд или интеграл Фурье волновую функцию $f(x, y, z)$. Но если операторы L, M и N обладают общими собственными функциями, то они должны коммутировать. Таким образом, любые независимые друг от друга операторы L, M, N , которые взаимно коммутируют, могут определять представление в том случае, когда вол-

новая функция описывает атомную систему с тремя степенями свободы.

Следует отметить, что набор общих собственных функций операторов L , M и N может быть значительно богаче, чем набор собственных функций одного оператора L , определяющего представление в одномерном случае. Покажем это на примере нахождения волновой нормированной функции $f(x, y, z)$ частицы в представлении операторов L , M и N , действующих соответственно на переменные x , y , z и обладающих дискретными спектрами собственных значений. Операторы L , M и N — независимые друг от друга и взаимокommутующие операторы. Допустим теперь, что решения уравнений для собственных функций и собственных значений этих операторов, именно уравнений

$$\begin{aligned} L\psi_n(x) &= \lambda_n \psi_n(x); & M\varphi_m(y) &= \mu_m \varphi_m(y); \\ N\chi_i(z) &= \nu_i \chi_i(z), \end{aligned} \quad (6.45)$$

известны, причем $\psi_n(x)$, $\varphi_m(y)$ и $\chi_i(z)$ ортонормированы. Очевидно, что общими собственными ортонормированными функциями операторов L , M и N будут функции $\psi_n(x)\varphi_m(y)\chi_i(z)$. Тогда, разлагая в ряд Фурье волновую функцию $f(x, y, z)$ по общим ортонормированным собственным функциям операторов L , M и N , получаем

$$f(x, y, z) = \sum_n \sum_m \sum_i c_{nmi} \psi_n(x) \varphi_m(y) \chi_i(z), \quad (6.45')$$

где совокупность коэффициентов c_{nmi} и даст волновую функцию $f(x, y, z)$ в представлении операторов L , M и N . Если в одномерном случае число коэффициентов Фурье c_n в разложении (6.2) равнялось полному числу собственных функций ψ_n , то в рассматриваемом трехмерном случае число коэффициентов c_{nmi} будет равно произведению полных чисел функций $\psi_n(x)$, $\varphi_m(y)$ и $\chi_i(z)$.

Аналогично рассмотренному в 6.1 одномерному случаю величина $|c_{nmi}|^2$ равна вероятности получить при одновременном измерении физических величин L , M и N их значения, равные λ_n , μ_m и ν_i соответственно. Очевидно, что вероятность получить при измерении только одной из указанных выше величин, допустим L , какое-то ее фиксированное значение λ_n , будет равна:

$$w(\lambda_n) = \sum_m \sum_i |c_{nmi}|^2. \quad (6.46)$$

Теория представлений, определяемых операторами с дискретными спектрами собственных значений, аналогично обобщается на случай систем с любым числом степеней свободы (будем использовать ее при рассмотрении систем одинаковых частиц, см. 28.3). Аналогично строится и теория представлений, определяемых несколькими операторами, обладающими непрерывным спектром собственных значений.

Изложенную теорию представлений нетрудно обобщить на случай учета зависимости от времени волновых функций частицы, задаваемых первоначально в координатном представлении, например, в случаях $f=f(x, t)$ и $f=f(x, y, z, t)$. Поскольку ортонормированные собственные функции операторов, определяющих представление, не зависят от времени, то зависимость от времени функций $f(x, t)$ или $f(x, y, z, t)$ переносится на коэффициенты Фурье в их разложениях в ряд или интеграл Фурье по указанным выше функциям. Так, например, формулы (6.2') и (6.15) для коэффициентов Фурье c_n и $c(\lambda)$ перейдут в формулы

$$c_n(t) = \int \psi_n^*(x) f(x, t) dx; \quad (6.47)$$

$$c(\lambda, t) = \int \psi^*(x, \lambda) f(x, t) dx. \quad (6.47')$$

В квантовой механике используется также представление, базисные функции которого зависят от времени (так называемое *представление Гейзенберга*, см. 8.5 и 8.6).

В заключение рассмотрим вопрос, почему волна де Бройля записывается в виде

$$\psi = \psi_0 e^{(-i/\hbar)(Et - pr)}, \quad (6.48)$$

а не в виде

$$\psi = \psi_0 \cos \frac{1}{\hbar} (Et - pr) \text{ или } \psi = \psi_0 \sin \frac{1}{\hbar} (Et - pr).$$

Так как операторы $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$, $\hat{p}_z$ и $\hat{H} = (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)/2m_0$ взаимно коммутируют, то они должны обладать общими собственными функциями, т. е. должны выполняться равенства

$$\hat{H}\psi = E\psi; \quad \hat{p}_x\psi = p_x\psi; \quad \hat{p}_y\psi = p_y\psi; \quad \hat{p}_z\psi = p_z\psi. \quad (6.48')$$

Очевидно, что последнее возможно лишь в том случае, если волна де Бройля будет задаваться в комплексном экспоненциальном виде.

6.6. Средние значения физических величин

Напомним, что в теории вероятностей вводится понятие средних значений или математических ожиданий различных величин. Пусть при измерении механической величины L N_1 раз получится результат λ_1 , N_2 раз — λ_2 , N_3 раз — λ_3 и т. д. Полное число измерений $N = N_1 + N_2 + \dots$. Вероятности получить результаты: λ_1 равна $\omega_1 = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_1/N)$, λ_2 равна $\omega_2 = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_2/N)$, ..., λ_n равна $\omega_n = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_n/N)$ и т. д., причем $\sum \omega_i = 1$. Тогда среднее значение или математическое ожидание измеряемой величины L определяется по формуле

$$\bar{L} = \sum_i \lambda_i \omega_i^*.$$
 (6.49)

Заметим, что в классической механике возможные значения $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ механической величины L при измерении, производимом над одним и тем же объектом, находящимся в определенном состоянии, мало отличаются друг от друга и тем меньше, чем более совершенен измерительный прибор.

В квантовой механике дело обстоит иначе. Если нормированная волновая функция $f(x)$ не является одной из ортонормированных собственных функций оператора L , изображающего некоторую физическую величину, то при измерении этой физической величины, производимом над микросистемой, находящейся в состоянии $f(x)$, можно получить любое из собственных значений λ_n оператора L , причем λ_n могут сильно отличаться друг от друга и никаким усовершенствованием измерительного прибора это различие не может быть уменьшено. Так как имеет место $L\psi_n = \lambda_n\psi_n$ и $f(x) = \sum_n b_n\psi_n$, где $|b_n|^2$ — вероятность получить при измерении физической величины результат λ_n , то по формуле (6.49)

$$\bar{L} = \sum_n \lambda_n |b_n|^2.$$
 (6.49')

Поставим вопрос: нельзя ли найти $\bar{L}$, не разлагая $f(x)$ по собственным функциям оператора L , как это делалось до сих пор (см. 6.1 и 6.2)? С этой целью преобразуем сумму (6.49'). Напишем $\bar{L} = \sum_n \lambda_n b_n^* \sum_m b_m \delta_{mn}$. Учтем, что

* Вместо L для математического ожидания величины L используется также обозначение $\langle L \rangle$, т. е. $L \equiv \langle L \rangle$.

функции ψ_n ортонормированы $((\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn})$. Тогда

$$\bar{L} = \sum_n \lambda_n b_n^* \sum_m b_m (\psi_n, \psi_m) = (\sum_n \lambda_n b_n^* \psi_n, \sum_m b_m \psi_m).$$

Так как $Lf(x) = L \sum_n b_n \psi_n = \sum_n b_n L \psi_n = \sum_n b_n \lambda_n \psi_n$, то

$\bar{L} = (Lf(x), f(x)) = (f, Lf)$ (где L — самосопряженный оператор). Итак,

$$\bar{L} = (f, Lf) = \int f^*(x) Lf(x) dx, \quad (6.50)$$

где $f(x)$ — нормированная волновая функция $((f, f) = 1)$, описывающая данную систему в x -представлении. Из формулы (6.50) вытекает, что если известна волновая функция системы в x -представлении, то можно непосредственно найти среднее значение любой физической величины, характеризующей систему, например $\bar{x}$ и $\bar{p}_x$:

$$\bar{x} = \int f^*(x) x f(x) dx; \quad \bar{p}_x = -i\hbar \int f^*(x) \frac{df(x)}{dx} dx.$$

Среднее значение можно определить и в случае, если волновая функция $f(x)$ не является нормированной. Пусть $(f, f) = C$. Возьмем вместо $f(x)$ функцию $f'(x) = f(x)/\sqrt{C}$, которая пронормирована к единице. Так как $(f', f') = 1$, то имеет место

$$\bar{L} = (f', Lf') = \frac{(f, Lf)}{(f, f)}. \quad (6.51)$$

Из формулы (6.50) (или (6.51)) для среднего значения физической величины, изображаемой оператором L , следует, что если волновая функция $f(x)$ — собственная функция оператора L , то среднее значение $\bar{L}$ равно собственному значению этого оператора.

В заключение, исходя из формулы (6.50), найдем среднее значение оператора L в представлении оператора M , обладающего дискретными собственными значениями $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, \dots$. Пусть $M\varphi_n = \mu_n \varphi_n$, где φ_n — ортонормированные собственные функции оператора M . Тогда, подставляя разложения $f(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x)$ и $f^*(x) =$

$= \sum_m c_m^* \varphi_m^*(x)$ в (6.50), будем иметь

$$\bar{L} = \int \sum_m c_m^* \sum_n c_n \varphi_m^*(x) L \varphi_n(x) dx = \sum_m \sum_n c_m^* L_{mn} c_n, \quad (6.50')$$

где $L_{mn} = (\varphi_m, L \varphi_n)$.

§ 7. СООТНОШЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ

Если операторы не коммутируют, то физические величины, изображаемые этими операторами, нельзя одновременно точно определить (см. 6.4). Волновая функция системы не может одновременно являться собственной функцией этих операторов и поэтому при одновременном измерении соответствующих им физических величин хотя бы для одной из них будем получать различные результаты с той или иной вероятностью.

Прежде всего выберем меру, характеризующую в среднем отклонения отдельных результатов измерения некоторой физической величины, изображаемой оператором L , от ее среднего значения $\bar{L}$. В качестве такой меры в статистике употребляется среднее квадратичное отклонение. Согласно первой основной аксиоме квантовой механики величина $(L - \bar{L})^2$ изображается оператором $(\hat{L} - \bar{L})^2$ (здесь мы учитываем, что $\bar{L}$ — число). Поэтому мерой неопределенности физической величины L в квантовой механике по аналогии с классической будем считать

число $\sqrt{(\hat{L} - \bar{L})^2}$. Но для этого необходимо, чтобы $(\hat{L} - \bar{L})^2 \geq 0$. Напишем среднее значение оператора $(\hat{L} - \bar{L})^2$ (в дальнейшем будем опускать значок « $\wedge$ »). По определению (6.50) имеем

$$\begin{aligned} \overline{(L - \bar{L})^2} &= (f, (L - \bar{L})^2 f) = ((L - \bar{L}) f, (L - \bar{L}) f) = \\ &= \int |(L - \bar{L}) f|^2 dv \geq 0. \end{aligned}$$

Если $(L - \bar{L})f = 0$, то $Lf = \bar{L}f$, т. е. $\bar{L}$ — собственное значение оператора L ($\bar{L} = \lambda$), и, таким образом, физическая величина L будет в этом случае точно определена. В остальных случаях, когда волновая функция не является собственной функцией оператора L , физическая величина L точно не определена и $(L - \bar{L})^2$ больше нуля.

Пусть операторы P и Q не коммутируют (но P и Q эрмитовы), т. е. $PQ - QP \neq 0$, и пусть волновая функция $f(x)$ не является собственной функцией ни одного из этих операторов. Мерой неопределенности физической величины P будет $\sqrt{(P - \bar{P})^2}$, а физической величины Q — $\sqrt{(Q - \bar{Q})^2}$. Можно вычислить коммутатор $PQ - QP = R$.

Поставим вопрос: имеется ли связь между мерами неопределенности физических величин P и Q и коммутатором операторов P и Q ? Оказывается, что такая связь имеется и выражается так называемым соотношением неопределенностей, впервые установленным Гейзенбергом.

7.1. Вывод соотношения неопределенностей

Лемма. Пусть имеем несамосопряженный оператор L и L^+ — оператор, сопряженный к L , т. е. $(L\psi, \psi) = (\psi, L^+\psi)$. Тогда $\overline{LL^+} \geq 0$.

Доказательство: $\overline{LL^+} = (f, LL^+f) = (L^+f, L^+f) \geq 0$. Применим лемму к оператору $L = P\xi + iQ$, где ξ — вещественный параметр; P и Q — самосопряженные некоммутирующие операторы. Оператор, сопряженный к L , будет $L^+ = P\xi - iQ \neq L$. Должно быть согласно лемме $\overline{LL^+} > 0$. Равенство $\overline{LL^+} = 0$ следует исключить, так как при выполнении его P и Q должны были бы коммутировать, а они по условию не коммутируют. Тогда имеем

$$(P\xi + iQ)(P\xi - iQ) > 0$$

или

$$\overline{LL^+} = \overline{P^2\xi^2} + i(\overline{QP - PQ})\xi + \overline{Q^2} > 0. \quad (7.1)$$

Рассмотрим, в каком случае трехчлен (7.1) больше нуля. Это обычный квадратичный трехчлен вида $ax^2 + bx + c > 0$. Известно, что

$$a \left[\left(x + \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2 - 4ac}{4a^2} \right] > 0,$$

если $a > 0$ и $b^2 - 4ac \leq 0$ ($x = -b/2a$ при $b^2 - 4ac = 0$ исключается из-за $\overline{LL^+} \neq 0$). Согласно (7.1) $a = \overline{P^2}$; $c = \overline{Q^2}$; $b = i(\overline{QP - PQ})^*$ и, следовательно,

$$-(\overline{QP - PQ})^2 - 4\overline{P^2}\overline{Q^2} \leq 0$$

или

$$\overline{P^2}\overline{Q^2} \geq -\frac{(\overline{QP - PQ})^2}{4}. \quad (7.2)$$

*) Заметим, что оператор $i(QP - PQ)$ является самосопряженным, так как он равен произведению коммутирующих антиэрмитовых операторов i и $(QP - PQ)$. Следовательно, величина $i(\overline{QP - PQ})$ вещественна.

Соотношение (7.2) применимо к любым физическим величинам, изображаемым самосопряженными операторами. Возьмем операторы $\Delta Q = Q - \bar{Q}$ и $\Delta P = P - \bar{P}$ вместо Q и P и подставим их в (7.2). Вычислим коммутатор

$$\begin{aligned}\Delta Q \Delta P - \Delta P \Delta Q &= (Q - \bar{Q})(P - \bar{P}) - (P - \bar{P})(Q - \bar{Q}) = \\ &= QP - PQ.\end{aligned}$$

Учитывая последнее выражение, из (7.2) получаем связь между мерами неопределенности $\sqrt{(\Delta P)^2}$ и $\sqrt{(\Delta Q)^2}$ физических величин, изображаемых операторами P и Q и коммутатором $QP - PQ$:

$$\sqrt{(\Delta Q)^2} \sqrt{(\Delta P)^2} \geq \frac{1}{2} \sqrt{-(QP - PQ)^2}. \quad (7.3)$$

Соотношение (7.3) и есть соотношение неопределенностей в общем виде. По определению, операторы P и Q , для которых квантовые скобки Пуассона (см. (4.13)) удовлетворяют условию $[P, Q] = 1$, называются *канонически сопряженными*. Учитывая, что $[P, Q] = (i/\hbar)(PQ - QP)$, имеем для канонически сопряженных операторов $PQ - QP = -i\hbar$, и соотношение неопределенностей (7.3) в этом случае принимает вид

$$\sqrt{(\Delta P)^2} \sqrt{(\Delta Q)^2} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (7.4)$$

Соотношение (7.4) часто записывается проще:

$$\Delta P \Delta Q \geq \hbar/2. \quad (7.4')$$

Примером канонически сопряженных операторов могут служить операторы любой составляющей импульса и соответствующей канонически сопряженной ей координаты. Например, для координаты x и компоненты импульса p_x соотношение неопределенностей запишем так:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2. \quad (7.5)$$

Аналогичные соотношения имеют место и для других компонент импульса и координат:

$$\Delta y \Delta p_y \geq \hbar/2 \text{ и } \Delta z \Delta p_z \geq \hbar/2. \quad (7.5')$$

Из этих соотношений видно, что уменьшение неопределенности в положении частицы приводит к увеличению неопределенности для ее импульса и наоборот. Если точно измерить координату x ($\Delta x = 0$), то никаких сведений

об x -компоненте импульса иметь не будем: $\Delta p_x = \infty$, что нужно понимать так. При точном измерении координаты x воздействие измерительного прибора на микрочастицу приводит к тому, что она переходит в такое состояние, в котором компонента импульса p_x совершенно не определена. Многократное повторение измерения (см. 4.1) величины p_x , произведенного над микрочастицей с точно определенной координатой x , дает разброс значений p_x , лежащих в принципе в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ (см. 6.4)*).

7.2. Иллюстрация соотношения неопределенностей

Проанализируем несколько экспериментов, иллюстрирующих соотношение неопределенностей.

Дифракция электронов на щели (см. рис. 4). Свободные электроны с определенным импульсом p движутся в направлении оси x и описываются волной де Бройля $\psi = Ce^{(-i/\hbar)(Et - px)}$, причем $p_x = p$, $p_y = 0$, $p_z = 0$. Перед диафрагмой $|\psi|^2 = |C|^2$ вероятность найти электрон в любой точке пространства одинакова. Фактически положение электрона не определено, а импульс известен. В тот момент, когда электрон проходит через диафрагму, можно сказать, что неопределенность его положения или, точнее, координаты y будет ограничена полушириной щели $\Delta y = d/2$. Предположим, что импульс электрона после прохождения через щель меняется только по направлению, но не по величине (что имеет место лишь в том случае, если ширина щели порядка длины волны де Бройля (см. 2.6)). Найдем Δp_y . Перед щелью $\Delta p_y = 0$. После прохождения электронов через щель на экране возникает известная дифракционная картина (см. рис. 4), используя которую определим Δp_y . Оказывается, $\Delta p_y \neq 0$.

Ограничиваясь областью, находящейся между верхним и нижним первыми интерференционными минимумами, что соответствует уменьшению действительной неопределенности Δp_y , получим $\Delta p_y = p \sin \phi_1$ ($\bar{p}_y = 0$ в силу симметрии). Из условия интерференции следует, что $d \sin \phi_1 = \lambda = 2\pi\hbar/p$, откуда

*) Если учесть, что фактически частица всегда находится в ограниченном объеме пространства и обладает конечным импульсом, то ее состояния с $\Delta x = \infty$ или $\Delta p_x = \infty$ практически не реализуются, но соотношения (7.5) и (7.5') останутся, конечно, справедливыми.

$$\Delta y \Delta p_y = \frac{d}{2} p \frac{2\pi\hbar}{pd} = \pi\hbar > \frac{\hbar}{2}. \quad (7.6)$$

Здесь может возникнуть следующее возражение. Так как $\Delta p_y \leq p$, где p — абсолютная величина импульса, которую считаем неизменной, то, казалось бы, уменьшив ширину щели до величины $d < \hbar/p$, приходим к противоречию с соотношением неопределенностей. В действительности дело обстоит так. При достаточно узких щелях импульс электрона после дифракции на щели меняется не только по направлению, но и по величине. Точный расчет согласно [1] показал, что и в этом случае соотношение неопределенностей имеет место.

Роль массы частицы в соотношении неопределенностей. Допустим, что имеем дело с макрочастицей. Пусть масса макрочастицы $m=1$ г, $\Delta x=10^{-5}$ см. Тогда

$$\Delta x m \Delta v_x \simeq \frac{\hbar}{2}; \quad \Delta v_x \simeq \frac{\hbar}{2m\Delta x} \simeq 10^{-22} \text{ см/с}, \quad (7.7)$$

т. е. скорость макрочастицы можно считать вполне определенной. Рассмотрим электрон в атоме. Масса его $m_0 \simeq 9 \cdot 10^{-28}$ г, $\Delta x \simeq 10^{-8}$ см (размеры атома). Тогда $\Delta v \simeq 10^8$ см/с, т. е. неопределенность скорости электрона в атоме порядка 10^8 см/с. Скорость же электрона в атоме $\simeq 10^8$ см/с, т. е. неопределенность скорости порядка самой скорости. Таким образом, соотношение неопределенностей для макрочастиц не имеет никакого значения, в то время как для микрочастиц оно играет большую роль.

Движение микрочастицы в камере Вильсона. Наблюдая в камере Вильсона следы движущихся микрочастиц, можно подумать, что частицы движутся по достаточно определенным траекториям, и импульсы этих частиц можно довольно точно определить. Однако и здесь имеет место соотношение неопределенностей, так как местоположения этих частиц в большой мере не определены. Траекторию микрочастицы дают капельки жидкости, конденсирующиеся на ионах. Размеры капель 10^{-4} см. Таким образом, неопределенность в местоположении микрочастицы порядка $\Delta x \simeq 10^{-4}$ см, т. е. значительно больше, чем в рассмотренных выше случаях; неопределенность же скорости этой частицы, как легко вычислить из соотношения неопределенностей, мала по сравнению со скоростью частицы, например, для электрона $\Delta v \simeq 10^3$ см/с, т. е. импульсы микрочастиц, движущихся в камере Вильсона, достаточно точно определены, если

микрочастицы обладают достаточно большими скоростями, что обычно и имеет место.

Из соотношения неопределенностей вытекает, что микрочастица не обладает траекторией. Согласно классической механике траектория частицы может быть точно определена лишь в том случае, если в каждый момент времени будем знать точные значения координат и импульса, т. е. точные значения x, y, z, p_x, p_y, p_z или $x_i(t)$ и $p_i(t)$, $i = 1, 2, 3$. Поскольку операторы $\hat{x}_i, \hat{p}_i$ не коммутируют, то x_i и p_i одновременно точно не могут быть определены, следовательно, микрочастица не может обладать траекторией. Она не может находиться в таких состояниях, в которых ее импульс и координаты имели бы определенные значения.

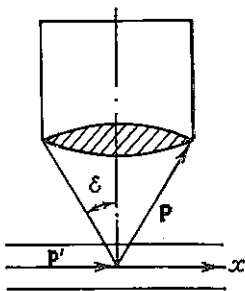


Рис. 6

Определение местоположения микрочастицы с помощью микроскопа. Рассмотрим частицы, находящиеся в поле зрения микроскопа. Положения частиц определяем с помощью рассеяния на них пучка фотонов с одинаковыми импульсами $|p'| = p_x = p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda$ (рис. 6). Согласно теории дифракции света на линзе положение каждой из частиц, изображение которой мы будем видеть, будет определено с точностью $\Delta x = \lambda/\sin \varepsilon$, где ε — половина апертурного угла линзы (см. рис. 6). Из этой формулы следует, что чем больше линза, тем меньше дифракция на ее краях и тем точнее будут определены местоположения частиц. Вначале направление импульса фотона совпадает с направлением оси x , т. е. $p_x = p$. Компоненты p_x импульсов фотонов после рассеяния на частицах будут лежать в пределах от $-p \sin \varepsilon$ до $p \sin \varepsilon$, следовательно, неопределенность x -компоненты импульса каждого из фотонов $\Delta p_x = p \sin \varepsilon$ *). Эта неопределенность передается частицам. Поэтому для частиц будем иметь

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\lambda}{\sin \varepsilon} \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \sin \varepsilon > \frac{\hbar}{2}, \quad (7.8)$$

т. е. соотношение неопределенностей выполняется.

*) Здесь мы сталкиваемся со случаем, когда невозможен точный учет того влияния, которое оказывает прибор на изучаемый микрообъект в процессе измерения («неконтролируемое» измерение).

Свободная частица, описываемая пространственным волновым пакетом. Пусть волновой пакет, описывающий свободную частицу, задается следующей формулой (см. 2.5):

$$\psi = 2c(k_0) \frac{\sin \{[(d\omega/dk)_{k=k_0} t - x]\} \Delta k}{(d\omega/dk)_{k=k_0} t - x} e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)}. \quad (7.9)$$

Такой волновой пакет называется *пространственным*. Величина $|\psi|^2$ равна квадрату коэффициента перед

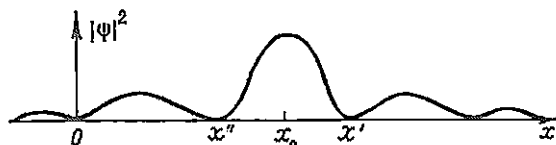


Рис. 7

$e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)}$. Согласно вероятностной трактовке волновой функции $|\psi|^2 = |\psi(x, t)|^2$ дает распределение вероятности найти частицу в различных точках на оси x в разные моменты времени. Рассмотрим зависимость $|\psi|^2$ от x в какой-то определенный момент времени t (рис. 7). В этот момент t максимум $|\psi|^2$ будет в определенной точке $x = (d\omega/dk)_{k=k_0} t = x_0$ (см. 2.5). Как видно из рис. 7, вероятность обнаружить частицу максимальна в области главного максимума, но есть некоторая вероятность обнаружить ее и в других максимумах. Будем пренебрегать этой вероятностью. Тогда все равно существует неточность в определении местоположения частицы Δx . Покажем, что эта неопределенность связана с неопределенностью импульса так, что соотношение неопределенностей имеет место. Обозначим $x' - x_0 = \Delta x$ (см. рис. 7). В точке x' имеем первый минимум функции $|\psi|^2$ справа от x_0 (числитель в амплитуде волнового пакета равен нулю, а знаменатель отличен от нуля). Значит, $(x' - x_0)\Delta k = \pi$; $\Delta x \Delta k = \pi$, но $p_x = \hbar k$, поэтому

$$\Delta x \Delta p_x = \pi \hbar > \hbar/2^*). \quad (7.9')$$

Соотношение неопределенностей выполняется. Равенство же $\Delta x \Delta k = \pi$ характерно для всякой волны и хорошо известно в радиотехнике. Оно связывает пространствен-

*) Такое же соотношение получается, если учесть первый минимум функции $|\psi|^2$ слева от x_0 и положить $x_0 - x'' = \Delta x$ (см. рис. 7).

ную протяженность радиосигнала с диапазоном волновых чисел тех волн, на которых этот радиосигнал может быть воспринят.

Временной волновой пакет. Как известно, пространственный волновой пакет, описывающий частицу, движущуюся вдоль оси x , строится исходя из формулы (2.8) (см. 2.5), представляющей собой суперпозицию волн де Бройля с различными волновыми числами, лежащими в пределах $k_0 - \Delta k$, $k_0 + \Delta k$. Временной волновой пакет, определяющий распределение вероятностей найти частицу в данной точке пространства в зависимости от времени, строится аналогично, но представляет собой суперпозицию волн де Бройля с различными частотами в некотором небольшом диапазоне частот $2\Delta\omega$. В одномерном случае он имеет вид

$$\psi = \int_{\omega_0 - \Delta\omega}^{\omega_0 + \Delta\omega} c(\omega) e^{-i(\omega t - kx)} d\omega. \quad (7.10)$$

С временным волновым пакетом сделаем те же преобразования, что и с пространственным (см. 2.5):

$$\omega = \omega_0 + (\omega - \omega_0); \quad c(\omega) \simeq c(\omega_0);$$

$$k = k_0 + \left(\frac{dk}{d\omega} \right)_{\omega=\omega_0} (\omega - \omega_0) + \dots$$

Тогда

$$\psi = \{ c(\omega_0) \int_{\omega_0 - \Delta\omega}^{\omega_0 + \Delta\omega} e^{-i[(\omega - \omega_0)t - (dk/d\omega)_{\omega=\omega_0}(\omega - \omega_0)x]} d\omega \} \times \\ \times e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)}. \quad (7.11)$$

Фаза пакета совпадает с фазой центральной волны. Интегрирование в амплитуде производится так: $\omega - \omega_0 = \xi$; $d\omega = d\xi$;

$$\psi = c(\omega_0) \int_{-\Delta\omega}^{\Delta\omega} e^{-i[t - (dk/d\omega)_{\omega=\omega_0} x] \xi} d\xi e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} = \\ = 2c(\omega_0) \frac{\sin [t - (dk/d\omega)_{\omega=\omega_0} x] \Delta\omega}{t - (dk/d\omega)_{\omega=\omega_0} x} e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)}. \quad (7.12)$$

Это и есть временной волновой пакет, описывающий состояние частицы.

Фиксируем точку x . Величина $(dk/d\omega)_{\omega=\omega_0}$ имеет размерность, обратную размерности скорости. Найдём эту величину. Так как $p = \hbar k$, $E = \hbar\omega = p^2/2m_0$, то

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m_0 E}}{\hbar} = \sqrt{\frac{2m_0 \omega}{\hbar}}; \quad \frac{dk}{d\omega} = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar}} \frac{1}{2\sqrt{\omega}};$$

$$\left(\frac{dk}{d\omega}\right)_{\omega=\omega_0} = \sqrt{\frac{m_0}{2\hbar\omega_0}} = \sqrt{\frac{m_0 2m_0}{2\rho_0^2}} = \frac{1}{v_0}; \quad t_0 = \frac{x}{v_0}.$$

Из (7.12) видно, что при $t=t_0$ (при фиксированном x) амплитуда волнового пакета максимальна. Величину $|\psi|^2$ как функцию времени можно представить на графике (рис. 8). Обозначим через t' момент, в который

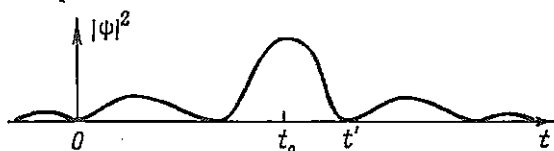


Рис. 8

через фиксированную точку x проходит первый минимум амплитуды временного пакета. Обозначим $\Delta t = t' - t_0$. В промежутке $2\Delta t$ вероятность найти частицу в точке x отлична от нуля (остальными максимумами, указанными на графике рис. 8 кроме главного, пренебрегаем). Условие первых минимумов:

$$\Delta\omega\Delta t = \pi. \quad (7.13)$$

Умножая (7.13) на $\hbar$ и учитывая, что имеет место $\hbar\Delta\omega = \Delta E$, имеем

$$\Delta E\Delta t = \pi\hbar > \hbar/2. \quad (7.14)$$

Получили новое соотношение неопределенностей, которое связывает неопределенность времени Δt прохождения временного пакета через фиксированную точку x и неопределенность энергии ΔE частицы, описываемой этим волновым пакетом.

Соотношение неопределенностей (7.14) еще интерпретируется следующим образом: если Δt — время, в течение которого произошло изменение энергии частицы, ΔE — неопределенность изменения этой энергии, то чем больше Δt , тем меньше ΔE . Объясняется это тем, что при измерении изменения энергии частицы энергию взаимодействия частицы с измерительным прибором можно учесть лишь с точностью до $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$ (см. подробнее 16.2). Соотношение $\Delta E\Delta t > \hbar/2$ применяется также для определения порядка ширины энергетических уровней

атомов. Как известно, атомы могут находиться на дискретных уровнях $E_1, E_2, \dots$. Оказывается, эти уровни обладают некоторой шириной, они размыты. Атомы не могут долго находиться на этих уровнях, опускаются спонтанно на более низкие уровни и в конце концов переходят на основной уровень. Чем короче время жизни атома в возбужденном состоянии, тем уровень обладает большей шириной согласно соотношению неопределенностей $\Delta E \Delta t > \hbar/2$. Поскольку время жизни атома в основном состоянии бесконечно велико, то естественная ширина основного уровня бесконечно мала.

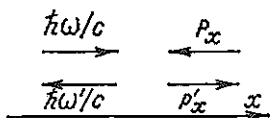


Рис. 9

Определение импульса микрочастицы. Для простоты ограничимся одномерным случаем. Используем для определения импульса частицы столкновение ее с фотоном. Считаем, что импульсы падающего и рассеянного частицей фотона известны.

Запишем закон сохранения импульса и закон сохранения энергии в нерелятивистском случае (рис. 9):

$$-p_x + \frac{\hbar\omega}{c} = p'_x - \frac{\hbar\omega'}{c}; \quad (7.15)$$

$$\frac{p_x^2}{2m_0} + \hbar\omega = \frac{p_x'^2}{2m_0} + \hbar\omega', \quad (7.16)$$

где известны ω' , ω и направления движения фотонов и частицы. Это уравнения с двумя неизвестными — импульсами частицы p_x (до столкновения) и p'_x (после столкновения).

Преобразуем (7.15) и (7.16):

$$p_x + p'_x = (\hbar/c)(\omega' + \omega); \quad (7.17)$$

$$p_x^2 - p_x'^2 = 2m_0\hbar(\omega' - \omega). \quad (7.18)$$

Разделив (7.18) на (7.17) сторонами, получим

$$p_x - p'_x = 2m_0c \frac{\omega' - \omega}{\omega' + \omega}. \quad (7.19)$$

Складывая сторонами (7.17) и (7.19), имеем

$$2p_x = \frac{\hbar}{c}(\omega' + \omega) + 2m_0c \frac{\omega' - \omega}{\omega' + \omega},$$

*) Заметим, что $p'_x \approx p_x$, если энергия фотона достаточно велика.

откуда

$$p_x = \frac{\hbar}{2c} (\omega' + \omega) + m_0 c \frac{\omega' - \omega}{\omega' + \omega}. \quad (7.20)$$

Из (7.17) и (7.19) можно также найти p'_x . Из (7.20) видно, что импульс частицы точно определен, но о местоположении частицы ничего неизвестно. Можно было бы найти местоположение частицы, если воспользоваться не монохроматической волной, а ограниченным в пространстве сигналом — волновым пакетом. Тогда положение частицы определилось бы с точностью до ширины волнового пакета Δx . Но в этом случае импульс частицы p_x не был бы известен точно и неточность его равнялась бы $\hbar \Delta k$ — неопределенности импульса фотона. На основании рассмотренных выше свойств пространственных волновых пакетов должно быть $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$, т. е. при определении импульса и местоположения частицы с помощью столкновения с фотоном соотношение неопределенностей выполняется.

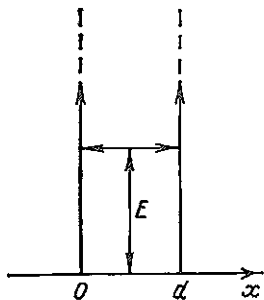


Рис. 10

Оценка энергии частицы, движущейся в потенциальной яме бесконечной глубины. Пусть частица движется в потенциальном «ящике с непроницаемыми стенками», расстояние между которыми d (рис. 10). Имеем $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$, где $2\Delta x = d$ — ширина ящика; $\Delta p_x = p$. Тогда $p \geq \hbar/d$, откуда энергия

$$E = \frac{p^2}{2m_0} \geq \frac{\hbar^2}{2m_0 d^2}. \quad (7.21)$$

Из (7.21) видно, что энергия микрочастицы по порядку величины определяется размерами области пространства, где она находится. Поэтому, например, частицы в ядре обладают большими энергиями, чем в атоме (размеры ядра порядка 10^{-13} см, а размеры атома порядка 10^{-8} см).

7.3. Критика ошибочных толкований соотношения неопределенностей

Рассмотрим три случая ошибочного толкования соотношения неопределенностей философами-идеалистами.

1. Из соотношения неопределенностей философы-идеалисты заключают о непознаваемости мира. Допустим, что различие микро- и макрочастиц заключается только в их размерах. Поэтому микрочастицы должны вести себя так, как и макрочастицы, в частности, обладать определенными траекториями; состояние микрочастицы определяется знанием ее импульса и координат. Из соотношения неопределенностей вытекает, что нельзя одновременно точно измерять импульс и координаты микрочастицы и, следовательно, мы никогда не будем знать ее состояния. Отсюда и вывод: мир непознаваем (агностицизм).

Опровержение. Микрочастица обладает свойствами, отличными от свойств макрочастицы. Состояние микрочастицы определяется не координатами и импульсом, а волновой функцией (или матрицей плотности), и поэтому изучить полностью поведение микрочастиц нельзя тем же способом, каким изучали поведение макрочастиц. Микромир познаваем, но познание его осуществляется по-иному, чем макромира.

2. Так как в зависимости от измерительного прибора можно точно измерять только импульсы или только координаты микрочастиц, то философы-идеалисты считают, что значения физических величин, характеризующих частицу, полностью определяются лишь взаимодействием этой частицы с прибором, используемым экспериментатором. Прибор играет основную роль не только в определении состояния микрочастицы, но и в обосновании существования этой частицы. «Нет прибора — нет микрочастицы» — утверждение, характерное для субъективного идеализма.

Опровержение. Так как результаты использования математического аппарата квантовой механики для описания поведения микрочастиц в огромном числе случаев согласуются с экспериментом, есть основание полагать, что микрочастицы существуют объективно. С точки зрения диалектического материализма, все атомные системы представляют собой объективную реальность, существующую вне нас и независимо от нашего сознания (независимо от того, производим мы эксперимент над атомной системой или нет). Объективное существование атомных объектов, познаваемость их истинных свойств подтверждаются использованием этих свойств для практических целей (например, использование человеком атомной энергии).

3. Среди философов-идеалистов господствует мнение об отсутствии причинности в микромире (индетерминизм). В основе их мнения лежит представление о микрочастицах как микродробишках, которые отличаются от макрочастиц только малыми размерами. Напомним, как формулируется принцип причинности классической механики на примере движения макрочастицы. Макрочастицу можно описать уравнениями движения в форме Гамильтона: $dp_i/dt = -\partial H/\partial q_i$; $dq_i/dt = \partial H/\partial p_i$. Таких пар уравнений будет три. Если в момент $t=0$ известны q_i и p_i , т. е. шесть значений компонент импульса и координат, то можем найти координаты и импульс частицы в любой другой момент времени, решая эти уравнения. Это есть принцип причинности, сформулированный в аналитической форме в классической механике*). В общем случае его можно сформулировать так: если известно состояние частицы (q_i и p_i) в какой-то момент времени, то, решая уравнения движения, можно предсказать состояние частицы q_i' и p_i' в любой другой момент времени. А так как q_i и p_i в квантовой механике в силу соотношения неопределенностей мы одновременно знать точно не можем, то, следовательно, принцип причинности в квантовой механике отсутствует.

Опровержение. Микрочастицы, как это установлено на опыте, обладают резко выраженными волновыми свойствами. Отсюда следует, что понятие состояния микрочастицы отличается от понятия состояния макрочастицы. В принципе нельзя определять состояние микрочастицы точными значениями q_i и p_i . Принцип причинности формулируется в квантовой механике иначе: если задана волновая функция в момент $t=0$, то можно предсказать ее значение в любой момент времени t , решая соответствующее основное уравнение квантовой механики (*временное уравнение Шредингера*), к рассмотрению которого и перейдем в § 8**).

В заключение целесообразно отметить следующее. Так как, зная волновую функцию микрочастицы в начальный и любой последующий моменты времени, мы знаем точные средние значения любых физических величин, характеризующих частицу (см. 6.6), в том числе и точные средние значения координат и импульса части-

*) Причинность такого типа называют *динамической*.

**) Эволюцию состояния микрочастицы во времени можно аналогично описать и матрицей плотности (см. дополнение II).

цы в эти же моменты времени, то говорят, что причинность в квантовой механике носит *статистический* характер.

§ 8. ЗАВИСИМОСТЬ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ И ОПЕРАТОРОВ ОТ ВРЕМЕНИ

8.1. Временное уравнение Шредингера — основное уравнение квантовой механики

Пусть известна волновая функция, описывающая частицу в какой-то определенный момент времени. Допустим, что при $t = 0$ волновая функция $\psi = \psi(x, 0)$. Допустим также, что в интервале времени от $t=0$ до бесконечно малого Δt не производятся никакие измерения. Поставим задачу найти волновую функцию в ближайший момент времени Δt , т. е. $\psi(x, \Delta t)$, где Δt бесконечно мало. Если бы эта задача была решена, можно было бы поставить задачу о нахождении ψ в следующий момент времени, бесконечно близкий к моменту Δt , полагая, что известно $\psi(x, \Delta t)$, и решить ее так же, как и первую. Повторяя такую процедуру сколь угодно большое число раз, можно найти фактически волновую функцию в любой момент времени.

Разложим $\psi(x, \Delta t)$ как непрерывную функцию в ряд Тейлора в точке $t=0$. При достаточно малом Δt можно ограничиться первыми двумя членами этого ряда:

$$\psi(x, \Delta t) = \psi(x, 0) + \left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right)_{t=0} \Delta t + \dots \quad (8.1)$$

Отсюда видно, что, зная производную, будем знать и функцию $\psi(x, \Delta t)$. Считаем, что принцип причинности имеет место в квантовой механике. Это означает, что производную можно получить из функции $\psi(x, 0)$ действием какого-то определенного оператора $G(x, 0)$, т. е. $\left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right)_{t=0} = \hat{G}(x, 0) \psi(x, 0)$. Если вместо момента $t=0$ взять произвольный начальный момент времени t , то, рассуждая аналогично, получаем

$$\left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right)_t = \hat{G}(x, t) \psi(x, t). \quad (8.2)$$

Теперь задача сводится к нахождению оператора $\hat{G}(x, t)$, который называется *оператором сдвига во времени*.

Утверждаем, что оператор сдвига во времени должен существовать, так как принцип причинности выполняется. Естественно предположить, что принцип причинности одинаков для всех квантовых систем. Поэтому оператор сдвига во времени должен быть универсальным и пригодным для любой функции $\psi(x, t)$. Каков же его вид? Оператор не может быть первой производной по времени, так как он не был бы тем оператором, который мы ищем. Не может он быть и второй или более высокого порядка производной по времени, так как тогда надо было бы иметь два и более начальных условия, а должно быть только одно начальное условие ((8.2) является дифференциальным уравнением первого порядка по времени). Оператор $\hat{G}(x, t)$ не может быть интегральным оператором, так как мы находим только функцию в будущем из одного настоящего ее значения, но не из всех ее значений в прошлом. Нас не должно, например, интересоваться, какова была функция в момент времени $t < t_0 = 0$.

Для нахождения оператора $\hat{G}(x, t)$ воспользуемся тем, что согласно принципу причинности он должен быть универсальным оператором. Поэтому вполне достаточно установить вид его хотя бы для одной известной нам волновой функции, например волны де Бройля. С этой целью используем волну де Бройля вида

$$\psi(x, t) = Ce^{(-i/\hbar)(Et - p_x x)} \quad (8.3)$$

и оператор Гамильтона свободной частицы, описываемой этой волной де Бройля, равный

$$\hat{H} = \frac{p_x^2}{2m_0} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (8.4)$$

Легко заметить из (8.3) и (8.4), что имеет место

$$\hat{H}\psi(x, t) = E\psi(x, t) \quad (8.5)$$

или

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (8.5')$$

Найдем оператор $\hat{G}(x, t)$. Должно быть с учетом (8.3) и (8.5)

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar} E\psi(x, t) = \frac{-i}{\hbar} \hat{H}\psi(x, t). \quad (8.6)$$

Из (8.2) и (8.6) следует, что

$$\hat{G}(x, t) = (-i/\hbar)\hat{H}. \quad (8.7)$$

Подставляя (8.7) в уравнение (8.2) и умножая его на $i\hbar$, получаем так называемое *временное уравнение Шредингера*

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(x, t), \quad (8.6')$$

которое для трехмерного случая запишется так:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(x, y, z, t). \quad (8.8)$$

Решая уравнение (8.8), находим ψ как функцию от x, y, z, t .

Установленное нами на основании постулированного принципа причинности в квантовой механике (см. выше) уравнение (8.8) является *основным уравнением квантовой механики* (основным волновым уравнением).

Используя временное уравнение Шредингера, нетрудно доказать сохранение во времени нормировки волновой функции частицы, т. е. правильность соотношения

$$\frac{d}{dt} \int |\psi(x, y, z, t)|^2 dv = 0, \quad (8.9)$$

обусловленного вероятностной трактовкой волновой функции $\psi(x, y, z, t)$ (вероятность найти частицу где-то в пространстве не должна зависеть от времени, частица не исчезает). С этой целью вначале возьмем комплексное сопряжение от уравнения (8.8):

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = (\hat{H}\psi)^*. \quad (8.8')$$

Теперь умножим (8.8) слева на ψ^* , а (8.8') — справа на ψ , отнимем (8.8') от (8.8) сторонами и проинтегрируем левую и правую стороны полученного соотношения по всему пространству. Имеем

$$i\hbar \frac{d}{dt} \int |\psi(x, y, z, t)|^2 dv = (\psi, \hat{H}\psi) - (\hat{H}\psi, \psi). \quad (8.9')$$

Поскольку оператор функции Гамильтона $\hat{H}$ как оператор физической величины самосопряженный, то правая сторона (8.9') равна нулю и соотношение (8.9) доказано.

Временное уравнение Шредингера (8.6') задано в координатном представлении. Нетрудно получить его и в любом L -представлении (см. § 6), например, в том случае, когда оператор $\hat{L}$ обладает дискретным спектром собственных значений, т. е. когда имеет место

$$\hat{L}\varphi_n(x) = \lambda_n \varphi_n(x).$$

Разложим $\psi(x, t)$ в ряд Фурье по собственным функциям оператора $\hat{L}$:

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n(x). \quad (8.10)$$

Подставляя (8.10) в (8.6') и умножая скалярно слева и справа на $\varphi_m(x)$, получаем временное уравнение Шредингера в заданном L -представлении:

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_n H_{mn} c_n(t), \quad (8.10')$$

где

$$H_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{H} \varphi_n dx. \quad (8.11)$$

Нетрудно обобщить уравнение (8.10') и на трехмерный случай.

Примеры.

1. Исходя из формулы (8.8) и учитывая (4.5), можно написать временное уравнение Шредингера для частицы в потенциальном поле:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(x, y, z) \right) \psi(x, y, z, t). \quad (8.12)$$

2. Несколько сложнее получить временное уравнение Шредингера для заряженной частицы во внешнем электромагнитном поле. Функцию Гамильтона для частицы в потенциальном поле согласно классической механике можно записать в виде

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + U(x, y, z), \quad (8.12')$$

где p — импульс; $U(x, y, z)$ — потенциальная энергия частицы. Если на эту заряженную частицу действует электромагнитное поле, то импульс p в функции Гамильтона согласно классической электродинамике заменяет-

ся следующим образом: $\mathbf{p} \rightarrow (\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A})$ (в абсолютной системе единиц), где $\mathbf{p}$ в скобках — обобщенный импульс; e — заряд частицы; c — скорость света; $\mathbf{A}$ — векторный потенциал электромагнитного поля. Кроме того, следует добавить к функции Гамильтона (8.12') дополнительную энергию взаимодействия заряда частицы с полем, именно $e\varphi$, где φ — скалярный потенциал. Тогда оператор Гамильтона согласно первой основной аксиоме квантовой механики запишется так:

$$\hat{H} = \frac{\hat{(\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A})^2}}{2m_0} + U(x, y, z) + e\varphi. \quad (8.13)$$

Соответствующее временное уравнение Шредингера будет иметь вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ \frac{(-i\hbar \nabla - (e/c)\mathbf{A})^2}{2m_0} + U(x, y, z) + e\varphi \right\} \psi. \quad (8.13')$$

8.2. Определение волновой функции в начальный момент времени

Волновая функция $\psi(x, y, z, t)$ удовлетворяет временному уравнению Шредингера — дифференциальному уравнению первого порядка по времени. Поэтому, чтобы его решить, должно быть задано одно начальное условие: необходимо знать волновую функцию в какой-то начальный момент времени сразу же после процесса измерения, например при $t=0$ (см. 8.1). Определим функцию $\psi(x, y, z, t=0) \equiv \psi(x, y, z, 0)$.

Определение волновой функции частицы в момент времени после процесса измерения. В том случае, когда ставится задача о получении определенной волновой функции $\psi(x, y, z, 0)^*$ в начальный момент времени (т. е. о «приготовлении» начального состояния частицы), это делается следующим образом. Для ее определения надо знать значения λ , μ , ν одновременно точно измеримых и независимых друг от друга трех физических величин L , M , N , характеризующих частицу (см. 2.7) и изображаемых операторами $\hat{L}$, $\hat{M}$, $\hat{N}$.

Значения λ , μ и ν берутся из опыта. Из теории представлений (см. § 6) известно, что операторы $\hat{L}$, $\hat{M}$, $\hat{N}$ дол-

* Спинных свойств частицы не будем учитывать.

жны быть также независимыми друг от друга, взаимокommутировать и обладать общей полной системой собственных функций. Согласно же второй основной аксиоме квантовой механики λ , μ и ν должны быть их собственными значениями, а их общая собственная функция — волновой функцией (см. 4.1), т. е.

$$\hat{L}\psi = \lambda\psi; \quad \hat{M}\psi = \mu\psi; \quad \hat{N}\psi = \nu\psi. \quad (8.14)$$

Операторы $\hat{L}$, $\hat{M}$ и $\hat{N}$ должны быть известны, и нахождение волновой функции сводится к решению уравнений (8.14). Об операторах $\hat{L}$, $\hat{M}$ и $\hat{N}$ тогда говорят, что они образуют *полный набор* (см. 2.7). В случае стационарных состояний (см. 8.4) обычно в качестве одного из указанных операторов берут оператор Гамильтона, а остальные операторы коммутируют с $\hat{H}$ и между собой.

Остановимся на вопросе об определении λ , μ , ν из опыта путем использования так называемых невозможных измерений, при повторении которых результаты измерений не меняются. В этом случае измерительный прибор должен обладать следующими свойствами. Согласно квантовой теории процесса измерения (см. подробно в [15] и [19] и гл. XIII) необходимо, чтобы такой прибор состоял из двух измерительных систем — квантовой (квантовая считывающая система) и классической, причем оператор энергии взаимодействия квантовой системы с частицей должен иметь вид $\hat{W} = \hat{W}(\hat{L}, \hat{M}, \hat{N}; X, Y, Z)$, где X, Y, Z — координаты квантовой измерительной системы, а взаимокommутующие независимые друг от друга операторы $\hat{L}$, $\hat{M}$ и $\hat{N}$ действуют на координаты частицы. Причем должны выполняться равенства

$$[\hat{H}, \hat{L}] = [\hat{H}, \hat{M}] = [\hat{H}, \hat{N}] = 0, \quad (8.14')$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона частицы. Очевидно, что длительность любых измерений (в том числе и невозможных) не может превышать по порядку величины среднее время жизни частицы (или атомной системы) в данном состоянии.

Пример. Для свободной частицы в качестве операторов полного набора можно взять операторы $\hat{L} = \hat{p}_x$,

$\hat{M} = \hat{p}_y$, $\hat{N} = \hat{p}_z$. Запишем уравнения для собственных функций и собственных значений этих операторов:

$$\hat{p}_x \psi(x, y, z) = p_x \psi(x, y, z);$$

$$\hat{p}_y \psi(x, y, z) = p_y \psi(x, y, z);$$

$$\hat{p}_z \psi(x, y, z) = p_z \psi(x, y, z),$$

где значения p_x , p_y , p_z берутся из опыта. Имеем: — $i\hbar(\partial\psi/\partial x) = p_x\psi$; — $i\hbar(\partial\psi/\partial y) = p_y\psi$; — $i\hbar(\partial\psi/\partial z) = p_z\psi$. Эти дифференциальные уравнения легко решаются, если представить ψ в виде $\psi = \psi(x)\psi(y)\psi(z)$. Решая их, получаем $\psi(x, y, z) = Ce^{(i/\hbar)pr}$, где в константу C включены три константы интегрирования, входящие в $\psi(x)$, $\psi(y)$, $\psi(z)$ ($C = C_1 C_2 C_3$). Но решение известно с точностью до постоянной. Ее можно определить из нормировки $\psi(x, y, z)$ по кубу периодичности к единице или δ -функции (см. § 5):

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{(i/\hbar)pr} \quad (\text{к } \delta\text{-функции});$$

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{(i/\hbar)pr} \quad (\text{к единице}),$$

где L^3 — куб периодичности; $p_x = n_x 2\pi\hbar/L$; $p_y = n_y 2\pi\hbar/L$; $p_z = n_z 2\pi\hbar/L$; $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Таким образом, на рассмотренном примере показано, как полуклассическим и полутеоретическим путем определяется волновая функция свободной частицы в начальный момент времени $t=0$.

Если же операторы $\hat{L}$, $\hat{M}$, $\hat{N}$ не действуют на отдельные переменные x , y , z , как это имело место в рассмотренном примере, то в общем случае для нахождения волновой функции следует решить три совместных уравнения:

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}\psi_{\alpha, \beta, \gamma}(x, y, z) &= \lambda(\alpha, \beta, \gamma) \psi_{\alpha, \beta, \gamma}(x, y, z); \\ \hat{M}\psi_{\alpha, \beta, \gamma}(x, y, z) &= \mu(\alpha, \beta, \gamma) \psi_{\alpha, \beta, \gamma}(x, y, z); \\ \hat{N}\psi_{\alpha, \beta, \gamma}(x, y, z) &= \nu(\alpha, \beta, \gamma) \psi_{\alpha, \beta, \gamma}(x, y, z), \end{aligned} \right\} \quad (8.15)$$

где α , β , γ — параметры, определяющие общие собственные функции операторов $\hat{L}$, $\hat{M}$ и $\hat{N}$. Волновая функция

$\psi(x, y, z)$ будет равна той функции $\psi_{\alpha, \beta, \gamma}(x, y, z)$, для которой параметры α, β, γ будут удовлетворять алгебраическим уравнениям

$$\lambda' = \lambda(\alpha, \beta, \gamma); \mu' = \mu(\alpha, \beta, \gamma); \nu' = \nu(\alpha, \beta, \gamma), \quad (8.15')$$

где λ', μ' и ν' — экспериментальные данные.

Определение волновой функции частицы в момент времени до процесса измерения. Простоты ради рассмотрим этот вопрос для одномерного случая. Обозначим волновую функцию частицы через $f(x)$. Попытаемся определить функцию $f(x)$ путем измерения некоторой физической величины, характеризующей состояние частицы и изображаемой оператором $\hat{L}$. При этом имеет место соотношение $\hat{L}\psi_n(x) = \lambda_n\psi_n(x)$, где λ_n — невырожденное собственное значение оператора $\hat{L}$; ψ_n — соответствующая собственная функция этого оператора. Тогда согласно общей квантовой механической теории функцию $f(x)$ можно представить в виде

$$f(x) = \sum c_n \psi_n(x) \quad (8.16)$$

и определение ее сведется к нахождению коэффициентов c_n . Чтобы найти их, необходимо произвести измерения физической величины L над достаточно большим числом частиц, о которых известно, что все они пребывают в одном и том же состоянии (чистый ансамбль, (см. 6.1)). При этом могут быть два случая.

1. Если после достаточно большого числа одновременных измерений физической величины L , выполненных на чистом ансамбле частиц, получено одно и то же число $\lambda_{n=n'}$, т. е. все $|c_n|^2$, за исключением $|c_{n=n'}|^2$, будут равны нулю, то согласно второй основной аксиоме квантовой механики (см. 4.1) волновая функция частицы равна собственной функции $\psi_{n=n'}^{(x)}$ оператора $\hat{L}$. Таким образом, волновая функция частицы после измерения (так называемая «приготовленная» волновая функция) и волновая функция частицы до процесса измерения равны друг другу.

2. Рассмотрим теперь случай, когда при одновременных измерениях физической величины L , выполненных на чистом ансамбле частиц, получены различные значения λ_n этой величины. Тогда, выполнив одновременно большое число измерений, можно установить N различ-

ных, отличных от нуля значений $|c_n|^2$ и, следовательно, определить коэффициенты c_n с точностью до неизвестных фазовых множителей $e^{i\alpha(\lambda_n)}$, причем N может быть сколь угодно большим. Чтобы найти эти неизвестные фазовые множители, необходимо над оставшимися тоже большим числом частиц одновременно другим измерительным прибором произвести измерения любой физической величины, изображаемой оператором $\hat{M}$, не коммутирующим с оператором $\hat{L}$ и обладающим невырожденными собственными значениями μ_n и соответствующими собственными функциями φ_n . В результате большого числа измерений получим N' различных, отличных от нуля значений $|b_n|^2$, где b_n — коэффициенты в разложении в ряд Фурье функции $f(x)$ по собственным функциям оператора $\hat{M}$ (см. [16])

$$f(x) = \sum_{n=1}^{N'} b_n \varphi_n(x) \quad (8.16')$$

с неизвестными фазовыми множителями $e^{i\beta(\mu_n)}$. Допустим, что $N' \leq N$. Тогда, чтобы определить $N' + N$ неизвестных фазовых множителей, необходимо использовать известные из общей теории зависимости φ_n от ψ_k согласно формуле

$$\varphi_n = \sum c_{nk} \psi_k, \quad (8.17)$$

где коэффициенты c_{nk} известны. Подставляя (8.17) в (8.16') и используя (8.16), получаем $2N$ уравнений для неизвестных фазовых множителей:

$$c_k = \sum c_{nk} b_n, \quad k=1, 2, \dots, N. \quad (8.17')$$

Здесь учитывается, что $e^{i\alpha(\lambda_n)}$ и $e^{i\beta(\mu_n)}$ — комплексные числа. Если $N' = N$, то число неизвестных $e^{i\alpha(\lambda_n)}$ и $e^{i\beta(\mu_n)}$ в уравнениях (8.17') равно числу уравнений. Решая их, находим неизвестные фазовые множители и, следовательно, определяем волновую функцию $f(x)$, описывающую частицу в момент времени перед процессом измерения.

При $N' < N$ число неизвестных фаз меньше числа уравнений. Система уравнений (8.17') должна быть разрешимой, если действительно имеем дело с чистым ансамблем частиц.

При $N' > N$ роли операторов $\hat{L}$ и $\hat{M}$ меняются. При-

меняя метод, изложенный выше, составляем $2N'$ уравнений для неизвестных фаз, а затем находим их, решая эти уравнения.

В заключение можно отметить следующее: поскольку пары физических величин L и M , характеризующих движение частицы и изображенных некоммутирующими операторами, могут быть любыми ^{*}), а волновая функция частицы, которая находится путем их измерений различными измерительными приборами (различными средствами наблюдения), одна и та же, то можно сделать вывод, что волновая функция, определяемая вышеизложенным способом, не зависит от средств наблюдения.

Отметим также, что в общем случае, когда квантовая система обладает числом степеней свободы $N > 1$, ее волновая функция перед процессом измерения определяется из опыта аналогично — путем измерения двух полных наборов физических величин, изображаемых операторами $\hat{L}_1, \hat{M}_1, \hat{N}_1, \dots$ и $\hat{L}_2, \hat{M}_2, \hat{N}_2, \dots$ соответственно, причем операторы первого набора не коммутируют с операторами второго набора и каждому полному набору собственных значений операторов принадлежит лишь одна их общая собственная функция. Как и в одномерном случае, измерения производятся на чистом ансамбле систем двумя различными измерительными приборами (одним прибором измеряются физические величины $L_1, M_1, N_1, \dots$, а другим — $L_2, M_2, N_2, \dots$).

8.3. Законы сохранения в квантовой механике

В классической электродинамике имеет место закон сохранения заряда $(\partial \rho / \partial t) + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0$ (так называемая дифференциальная форма этого закона), где ρ — плотность заряда; $\mathbf{j}$ — плотность тока ^{**}). Сформулируем в та-

^{*}) Случай, когда для определения волновой функции $f(x)$ используются измерения физических величин, изображаемых некоммутирующими операторами $\hat{L}$ и $\hat{M}$, которые обладают непрерывными спектрами невырожденных собственных значений, рассмотрен в дополнении III.

^{**}) В интегральной форме закон сохранения заряда имеет вид $(-d/dt) \int_V \rho dv = \oint_S \mathbf{j}_n ds$ и интерпретируется следующим образом: убыль заряда в данном объеме в единицу времени равна полному току, входящему через замкнутую поверхность, ограничивающую этот объем.

ком виде несколько законов сохранения в квантовой механике.

Закон сохранения вероятности. Напишем временное уравнение Шредингера для частицы, находящейся в силовом поле, зависящем от времени. Будем иметь

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(x, y, z, t) \right\} \psi, \quad (8.18)$$

где (здесь и в дальнейшем) $\psi = \psi(x, y, z, t)$. Запишем уравнение (8.18) для комплексно-сопряженной функции ψ^* :

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(x, y, z, t) \right\} \psi^*. \quad (8.18')$$

Умножая уравнение (8.18) на ψ^* , а (8.18') — на ψ и вычитая второе уравнение из первого, получаем с учетом $\Delta = \nabla^2$

$$i\hbar \frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*). \quad (8.19)$$

Если умножим (8.19) на $1/i\hbar$ слева и справа, то слева получим изменение плотности вероятности в единицу времени (если обозначим $|\psi|^2 = \rho$, то слева стоит $(\partial \rho / \partial t)$), а справа — $\text{div } \mathbf{j}$, если через $\mathbf{j}$ обозначим следующий вектор:

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m_0} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi). \quad (8.20)$$

Тогда этот вектор интерпретируется как вектор плотности тока вероятности. Итак, будем иметь

$$\partial \rho / \partial t = -\text{div } \mathbf{j}. \quad (8.21)$$

Равенство (8.21) будем интерпретировать как закон сохранения вероятности. В интегральной форме этот закон можно записать в виде

$$-\frac{d}{dt} \int_V \rho dv = \oint_S j_n ds. \quad (8.22)$$

Левая сторона (8.22) означает убыль вероятности в 1 с найти частицу в объеме V , а правая — вероятность выхода этой частицы из объема V . Применим теорему о среднем. Пусть $\bar{\rho}$ — средняя плотность вероятности, т. е. $\bar{\rho} = (1/V) \int_V \rho dv$. Можно записать $\oint_S j_n ds = \int_V \text{div } \mathbf{j} dv = (\bar{\text{div}} \mathbf{j}) V$, откуда $\bar{\text{div}} \mathbf{j} = \oint_S j_n ds / V$. Итак, из (8.22) получим

$$-\partial \bar{\rho} / \partial t = \overline{\operatorname{div} \mathbf{j}}. \quad (8.22')$$

При достаточно малых объемах соотношение (8.22') переходит в соотношение (8.21) и последнее можно интерпретировать следующим образом: убыль средней плотности вероятности в 1 с равна среднему значению плотности тока вероятности.

Закон сохранения числа частиц. До сих пор мы рассматривали одну частицу, описываемую волновой функцией ψ . Будем считать, что у нас много частиц (N) в одном и том же состоянии ψ . Допустим, что в этом случае волновую функцию можно пронормировать к числу частиц $\int |\psi|^2 dv = N$. Тогда $|\psi|^2 = \rho_N$ интерпретируется как число частиц, приходящееся на единицу объема в данной точке. Применяя закон сохранения вероятности для случая, когда функция нормирована к числу частиц, получаем закон сохранения числа частиц (с учетом сказанного в предыдущем пункте) $\partial \rho_N / \partial t = -\operatorname{div} \mathbf{j}_N$ (см. (8.21)). Это уравнение можно интерпретировать так: убыль в 1 с средней плотности числа частиц равна среднему потоку частиц через площадку 1 см² в 1 с. В интегральной форме закон сохранения числа частиц имеет вид

$$-\frac{d}{dt} \int_V \rho_N dv = \oint_S (\mathbf{j}_N)_n ds. \quad (8.23)$$

Убыль в единицу времени числа частиц в данном объеме равна числу частиц, покинувших в это же время данный объем. Интегрирование в (8.23) распространим на весь бесконечный объем и предположим, что на бесконечности волновая функция равна нулю. Тогда $(\mathbf{j}_N)_n$ на бесконечно удаленной поверхности равна нулю и

$$-\frac{d}{dt} \int \rho_N dv = \frac{d}{dt} \int \psi^* \psi dv = 0. \quad (8.24)$$

Из уравнения (8.24) видно, что полное число частиц остается неизменным во времени.

Закон сохранения заряда. Исходим из формулы (8.21). Пусть ψ — волновая функция заряженной частицы. Умножим равенство (8.21) на заряд частицы e . Обозначим

$$\rho_e = \rho_e = e |\psi|^2; \quad \mathbf{j}_e = e \mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2m_0} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi). \quad (8.24')$$

Будем иметь

$$\partial \rho_e / \partial t = -\operatorname{div} \mathbf{j}_e. \quad (8.25)$$

Соотношение (8.25) в квантовой механике интерпретируется как закон сохранения заряда в дифференциальной форме. Если ψ — волновая функция электрона, то величины $\rho_e = e|\psi|^2$ и $j_e = e\mathbf{j}$ часто интерпретируются как плотности заряда и тока так называемого «электронного облака». Полный заряд этого облака равен $\int \rho_e dv$. К понятию электронного облака можно прийти следующим образом. Как известно, $|\psi|^2$ — плотность вероятности найти электрон в какой-то точке. Распределение вероятности во всем пространстве можно представить наглядно в виде некоторого облака, плотность которого равна $|\psi|^2$. Там, где $|\psi|^2$ больше, облако гуще, и наоборот. Поскольку электрон обладает зарядом, то рассматриваемому облаку можно приписать распределенный в пространстве заряд, плотность которого равна $e|\psi|^2$, где e — заряд электрона. Понятие электронного облака используется для наглядного представления *строгой квантовомеханической модели атома*. Обозначим через j_e плотность тока заряда электронного облака. Формулу (8.25) более наглядно можно интерпретировать, если применить ее к большому числу частиц, равному N , и волновая функция будет удовлетворять соотношению $\int |\psi|^2 dv = N$. Запишем закон сохранения зарядов для данного случая в интегральной форме: — $(d/dt) \int_V \rho_e dv = \oint_S j_{ends}$. Слева будем иметь убыль зарядов в V с в объеме V , справа — ток через поверхность, ограничивающую этот объем (чем больше число частиц N , тем квантовая формулировка ближе к известной формулировке закона сохранения заряда в классической электродинамике).

Закон сохранения массы. Умножим (8.20) на массу частицы m_0 . Вводя обозначения:

$$m_0 \rho = \rho_m = m_0 |\psi|^2; \quad m_0 \mathbf{j} = \mathbf{j}_m = \frac{i\hbar}{2} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi),$$

получаем

$$\partial \rho_m / \partial t + \operatorname{div} \mathbf{j}_m = 0. \quad (8.26)$$

Это и есть закон сохранения массы в квантовой механике, где ρ_m — плотность массы; $\mathbf{j}_m$ — плотность тока массы.

Вектор плотности тока вероятности для частицы, движущейся во внешнем электромагнитном поле. Сформули-

руем закон сохранения вероятности для частицы, движущейся в электромагнитном поле (см. (8.13')). Имеем

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ \frac{(\hat{p} - (e/c)\mathbf{A})^2}{2m_0} + U + e\varphi \right\} \psi.$$

Дальнейшие расчеты аналогичны расчетам, проведенным выше.

Напишем уравнение для комплексно-сопряженной функции

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \left\{ \frac{(\hat{p} - (e/c)\mathbf{A})^2}{2m_0} + U + e\varphi \right\} \psi^*.$$

Умножим первое уравнение на ψ^* , второе — на ψ и вычтем из первого. С учетом преобразования

$$\begin{aligned} \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 &= \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) = \hat{p}^2 - \frac{e}{c} \mathbf{A} \hat{p} - \\ &- \frac{e}{c} \mathbf{A} \hat{p} + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 = -\hbar^2 \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{c} \nabla \mathbf{A} + \\ &+ \frac{ie\hbar}{c} \mathbf{A} \nabla + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2, \end{aligned}$$

где $\mathbf{A}$ — оператор умножения, получим

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} &= \frac{-\hbar^2}{2m_0} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) + \frac{ie\hbar}{2m_0 c} (\psi^* \nabla \mathbf{A} \psi + \\ &+ \psi \nabla \mathbf{A} \psi^*) + \frac{ie\hbar}{2m_0 c} (\psi^* \mathbf{A} \nabla \psi + \psi \mathbf{A} \nabla \psi^*). \quad (8.27) \end{aligned}$$

Соединив одинаково подчеркнутые члены в равенстве (8.27) и разделив левую и правую части его на $i\hbar$, это равенство можно записать так:

$$\frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} = -\nabla \left\{ \frac{i\hbar}{2m_0} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \frac{e}{m_0 c} \mathbf{A} \psi^* \psi \right\}, \quad (8.28)$$

т. е. в виде уравнения непрерывности, где вектор плотности тока вероятности равен

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m_0} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \frac{e}{m_0 c} \mathbf{A} \psi^* \psi. \quad (8.29)$$

8.4. Стационарные состояния атомных систем

Стационарными состояниями в классической механике называются такие состояния движения частицы, в которых полная энергия определена и остается постоянной

во времени. Такое же определение стационарного состояния оставляем в силе и в квантовой механике.

Из классической механики также известно, что механическая система, которая может находиться в стационарных состояниях, обладает весьма важным свойством: ее функция Гамильтона не зависит явно от времени и имеет смысл полной энергии, т. е. $H = H(p_i, q_i)$, где p_i и q_i — обобщенные импульсы и координаты системы. Так как $\partial H / \partial t = 0$, то полная производная по времени от H равна нулю: $dH/dt = \partial H / \partial t + [H, H] = 0$. Согласно первой основной аксиоме квантовой механики функция Гамильтона $H(p_i, q_i)$ в квантовой механике переходит в линейный самосопряженный оператор $\hat{H}(p_i, q_i)$, также не зависящий явно от времени и имеющий смысл оператора полной энергии.

Напишем уравнение Шредингера для стационарных состояний. Для простоты ограничимся одномерным случаем:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = H(x) \psi(x, t). \quad (8.30)$$

Здесь для краткости обозначено: $\hat{H}(p_x, x) \equiv H(x)$. Считаем, что оператор Гамильтона атомной системы известен. Найдем решение уравнения (8.30) в виде

$$\psi(x, t) = \psi(x) f(t). \quad (8.31)$$

Подставляя (8.31) в (8.30), можно легко разделить переменные:

$$i\hbar \left(\frac{\partial f(t)}{\partial t} \right) \psi(x) = \{H(x) \psi(x)\} f(t),$$

откуда

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{H(x) \psi(x)}{\psi(x)} = E, \quad (8.31')$$

где $E = \text{const.}$ (Две функции от различных переменных могут быть равными друг другу, если обе они будут равны одной и той же константе.) Из (8.31') получаем два уравнения:

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E f(t); \quad (8.32)$$

$$H(x) \psi(x, E) = E \psi(x, E), \quad (8.33)$$

где E — константа; $\psi(x, E)$ — собственная функция оператора H , принадлежащая собственному значению, рав-

ному E . Уравнение (8.33) называется *уравнением Шредингера для стационарных состояний*. Это уравнение имеет тот же вид, что и уравнение Шредингера для частицы, движущейся в потенциальном поле (см. (4.5')). Однако уравнение $H\psi = E\psi$ имеет такой же вид и для любой атомной системы, оператор H которой не зависит явно от времени. Постоянная E имеет смысл полной энергии (собственное значение оператора полной энергии).

В случае дискретного спектра энергии уравнение (8.33) примет вид

$$H(x)\psi_n(x) = E_n\psi_n(x). \quad (8.34)$$

Решая уравнения (8.33) и (8.34) и подставляя найденные таким образом значения E или E_n в уравнение (8.32), после его интегрирования находим функцию $f(t)$:

$$f(t) = e^{(-i/\hbar)Et} \quad (8.35)$$

или

$$f_n(t) = e^{(-i/\hbar)E_nt}, \quad (8.36)$$

причем константу интегрирования включаем в пространственную часть волновой функции.

Таким образом, частные решения уравнения (8.30) будут иметь вид

$$\psi_E(x, t) = \psi(x, E) e^{(-i/\hbar)Et} \quad (8.37)$$

или

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{(-i/\hbar)E_nt}. \quad (8.38)$$

Общие же решения дифференциального уравнения (8.30) из-за его линейности будут выражаться через частные решения (8.37) или (8.38) следующим образом:

$$\psi(x, t) = \int c(E) \psi(x, E) e^{(-i/\hbar)Et} dE \quad (8.39)$$

или

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{(-i/\hbar)E_nt}, \quad (8.40)$$

где коэффициенты $c(E)$ и c_n не зависят от времени. В этом можно убедиться непосредственной подстановкой (8.39) или (8.40) в (8.30). Волновые функции вида (8.37) или (8.38) описывают стационарные состояния атомных систем, а функции (8.39) и (8.40) — суперпозиции этих состояний.

Очевидно, что полные энергии атомных систем, описываемых волновыми функциями вида (8.39) или (8.40),

не являются определенными и не сохраняются во времени. Нетрудно показать, что средние значения этих полных энергий при определенных $c(E)$ в (8.39) и c_n в (8.40) не будут зависеть от времени. Пусть для определенности состояние атомной системы описывается волновой функцией (8.40), тогда, по определению (см. 6.6), среднее значение полной энергии ее будет равно:

$$\begin{aligned}\bar{H} &= \int \psi^*(x, t) H \psi(x, t) dx = \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^*(x) e^{(i/\hbar) E_n t} \right) \times \\ &\quad \times \left(\sum_m c_m E_m \psi_m(x) e^{(-i/\hbar) E_m t} \right) dx = \\ &= \sum_n c_n^* e^{(i/\hbar) E_n t} \sum_m c_m E_m e^{(-i/\hbar) E_m t} (\psi_m, \psi_n) = \sum_n |c_n|^2 E_n. \quad (8.41)\end{aligned}$$

В уравнении (8.41) учитывалась ортонормированность функций ψ_m, ψ_n , т. е. соотношение $(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}$. Из (8.41) видно, что действительно среднее значение полной энергии $\bar{H}$ вполне определенно и не зависит от времени.

Атомная система, находящаяся в стационарном состоянии, т. е. описываемая волновой функцией типа (8.37) или (8.38), обладает рядом свойств, к рассмотрению которых и перейдем. Из вида волновой функции можно заключить, что она гармонически зависит от времени.

Покажем, что для стационарного состояния имеют место утверждения: плотность тока вероятности и плотность вероятности не зависят от времени. Допустим, что имеем дело с движением частицы в потенциальном поле и дискретным спектром собственных значений оператора энергии. Тогда согласно (8.20) с учетом (8.38) при $t=0$ и любом другом t плотность тока вероятности и плотность вероятности одни и те же. Действительно, имеем

$$\begin{aligned}j_n &= \frac{i\hbar}{2m_0} \{ \psi_n(x, t) \nabla \psi_n^*(x, t) - \psi_n^*(x, t) \nabla \psi_n(x, t) \} = \\ &= \frac{i\hbar}{2m_0} \{ \psi_n(x, 0) \nabla \psi_n^*(x, 0) - \psi_n^*(x, 0) \nabla \psi_n(x, 0) \}; \quad (8.42)\end{aligned}$$

$$\rho_n = |\psi_n(x, t)|^2 = |\psi_n(x)|^2 = |\psi_n(x, 0)|^2. \quad (8.42')$$

Из (8.42) и (8.42') вытекает, что $\rho_e = e\rho$ и $j_e = ej$ также не зависят от времени, т. е. заряженная микрочастица, находящаяся в стационарном состоянии, в отношении

своих электромагнитных свойств представляет собой систему статически распределенных зарядов и постоянных токов.

Рассмотрим еще одно свойство стационарного состояния системы. Если известна волновая функция $\psi(x, t) = \psi(x, E) e^{(-i/\hbar)Et}$, описывающая какую-то систему, то чтобы найти распределение вероятностей возможных результатов измерения физической величины, которая изображается оператором L , удовлетворяющим уравнению $L\varphi_n(x) = \lambda_n \varphi_n(x)$, волновую функцию $\psi(x, t)$ разлагают в ряд Фурье по полной замкнутой системе ортонормированных функций φ_n :

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n(x). \quad (8.43)$$

Здесь $|c_n(t)|^2$ даст вероятность получить при измерении физической величины L значение ее, равное λ_n . Умножая $\psi(x, t)$ скалярно на φ_m , имеем

$$\int \varphi_m^* \psi(x, t) dx = \sum_n c_n(t) \int \varphi_m^* \varphi_n dx = \sum_n c_n(t) \delta_{mn};$$

$$c_m(t) = \int \varphi_m^* \psi(x, t) dx = \left(\int \varphi_m^* \psi(x, E) dx \right) e^{(-i/\hbar)Et}. \quad (8.44)$$

Из (8.44) следует, что $c_m(t)$ гармонически зависит от времени и имеет место $|c_m(t)|^2 = |c_m(0)|^2$, т. е. при измерении какой-то физической величины L , производимом над системой, находящейся в стационарном состоянии, вероятность получения какого-то значения этой величины не зависит от времени. Поскольку $\bar{L} = \sum_n |c_n|^2 \lambda_n$, то и среднее значение физической величины L в этом случае не зависит от времени.

8.5. Производные операторов по времени. Уравнения движения в квантовой механике

Теоремы Эренфеста. Известно, что в классической механике можно образовать новые физические величины, находя первые и вторые производные по времени от основных величин. Пусть, например, основной физической величиной будет координата x , тогда можно образовать величины: скорость dx/dt и ускорение d^2x/dt^2 . Возникает вопрос: какие операторы будут соответствовать этим новым величинам — производным по времени — в квантовой механике? На этот вопрос фактически уже

был дан ответ, когда устанавливался вид квантовых скобок Пуассона (см. 4.2). Из классической механики известно, что полная производная по времени физической величины L выражается формулой

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + [H, L], \quad (8.45)$$

где H — функция Гамильтона; $[H, L]$ — классические скобки Пуассона (см. (4.9)). Согласно первой основной аксиоме квантовой механики (вторая ее часть) соотношение (8.45) в квантовой механике переходит в следующее операторное соотношение (см. (4.10) и (4.13)):

$$\frac{\hat{d}L}{dt} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}], \quad (8.46)$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона; $\hat{L}$ — линейный самосопряженный оператор, изображающий физическую величину L ; $[\hat{H}, \hat{L}] \equiv [\hat{H}, \hat{L}] = (i/\hbar) (\hat{H}\hat{L} - \hat{L}\hat{H})$ — квантовые скобки Пуассона.

Пусть известна волновая функция ψ . Тогда можно найти средние значения операторов в левой и правой частях операторного равенства (8.46) по формуле (см. 6.6)

$$\bar{L} = (\psi, \hat{L}\psi). \quad (8.47)$$

Находя эти средние значения, получаем

$$\left(\psi, \left(\frac{\hat{d}L}{dt} \right) \psi \right) = \left(\psi, \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \psi \right) + (\psi, [\hat{H}, \hat{L}] \psi),$$

т. е.

$$\overline{\frac{\hat{d}L}{dt}} = \overline{\frac{\partial \hat{L}}{\partial t}} + \overline{[\hat{H}, \hat{L}]}. \quad (8.48)$$

Теперь покажем, что

$$\overline{\frac{\hat{d}L}{dt}} = \frac{\hat{d}\bar{L}}{dt}. \quad (8.49)$$

Найдем $\hat{d}\bar{L}/dt$, исходя из формулы (8.47) и используя временное уравнение Шредингера. В отношении средних значений операторов, поскольку это будут обычные функ-

ции от времени, можно применить обычное определение производной. Запишем временное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (8.50)$$

и применим при нахождении производной по времени от $\overline{\hat{L}}$ обычные правила дифференцирования с учетом (8.50). Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d\overline{\hat{L}}}{dt} &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}, \hat{L}\psi \right) + \left(\psi, \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \psi \right) + \left(\psi, \hat{L} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) = \\ &= \frac{\partial \overline{\hat{L}}}{\partial t} - \frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi, \hat{L}\psi) + \frac{1}{i\hbar} (\psi, \hat{L}\hat{H}\psi). \end{aligned} \quad (8.51)$$

Так как $\hat{H}$ — самосопряженный оператор, то в скалярном произведении двух функций его можно перенести от одной функции к другой, не изменяя при этом значения скалярного произведения. Тогда получим

$$\frac{d\overline{\hat{L}}}{dt} = \frac{\partial \overline{\hat{L}}}{\partial t} + [\overline{\hat{H}}, \overline{\hat{L}}]. \quad (8.52)$$

Из сравнения (8.52) с (8.48) следует равенство (8.49), т. е. производная по времени от среднего значения оператора $\hat{L}$ равна среднему значению производной оператора $\hat{L}$ по времени.

Примеры.

1. Найдем $\frac{d\hat{x}}{dt}$, если оператор $\hat{H} = (\hat{p}^2/2m_0) + \hat{U}(x, y, z)$, где $\hat{U}$ — оператор потенциальной энергии, являющийся оператором умножения (т. е. $\hat{U}(x, y, z) = U(x, y, z)$). Поскольку оператор $\hat{x} = x$, оператор $\hat{U}$ с ним коммутирует. Тогда с учетом равенства $[\hat{p}_i, \hat{x}_k] = \delta_{ik}$ (см. 4.2) имеем

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{x}}{dt} &= \left[\frac{\hat{p}^2}{2m_0}, \hat{x} \right] = \frac{\hat{p}_x}{2m_0} [\hat{p}_x, \hat{x}] + \\ &+ \frac{1}{2m_0} [\hat{p}_x, \hat{x}] \hat{p}_x = \frac{\hat{p}_x}{m_0} \end{aligned} \quad (8.53)$$

или

$$\frac{\hat{dx}}{dt} = \frac{-i\hbar}{m_0} \frac{\partial}{\partial x}. \quad (8.54)$$

Таким образом, оператор скорости найден. Между оператором скорости и оператором импульса имеется такое же соотношение, как и в классической механике. Это можно было предвидеть исходя из первой основной аксиомы квантовой механики (вторая ее часть, см. 4.1).

2. Найдем $\hat{dp}_x/dt$. Оператор $\hat{p}_x$ коммутирует с $\hat{p}^2/2m_0$, но не с x . После расчета

$$\begin{aligned} \frac{\hat{dp}_x}{dt} &= [\hat{H}, \hat{p}_x] = \left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m_0} + U, \hat{p}_x \right] = \\ &= [U, \hat{p}_x] = U \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} U \end{aligned}$$

получим

$$\frac{\hat{dp}_x}{dt} = \frac{-\partial U}{\partial x} = F_x, \quad (8.55)$$

где F_x — сила. Таким образом, второй закон Ньютона в квантовой механике записан нами в операторном виде. Его можно было бы записать и на основе первой аксиомы.

Правильность операторных равенств (8.53) и (8.55) проверяется путем перехода к средним значениям операторов. Переходя к средним значениям и используя (8.49), получим

$$\frac{\overline{\hat{dx}}}{dt} = \frac{\overline{\hat{dx}}}{dt} = \frac{\overline{\hat{p}_x}}{m_0}; \quad (8.56)$$

$$\frac{\overline{\hat{dp}_x}}{dt} = \frac{\overline{\hat{dp}_x}}{dt} = -\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = \overline{F}_x. \quad (8.57)$$

В раскрытой форме соотношения (8.56) и (8.57) с учетом (8.49) имеют вид

$$\frac{d}{dt} \int \psi^* x \psi dv = -\frac{i\hbar}{m_0} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dv; \quad (8.56')$$

$$\frac{d}{dt} \int \psi^* (-i\hbar) \frac{\partial \psi}{\partial x} dv = - \int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x} \psi dv. \quad (8.57')$$

3. Воспользуемся соотношениями (8.53) и (8.55) и

напишем второй закон Ньютона еще в одной формулировке:

$$\begin{aligned} m_0 \frac{\hat{d}x}{dt} &= \hat{p}_x; \quad m_0 \frac{\hat{d}^2 x}{dt^2} = m_0 \frac{d}{dt} \left(\frac{\hat{d}x}{dt} \right) = \\ &= \frac{\hat{d}p_x}{dt} = - \frac{\partial U}{\partial x}; \\ m_0 (\hat{d}^2 x / dt^2) &= \hat{F}_x. \end{aligned} \quad (8.58)$$

Для средних значений формулу (8.58) можно записать с учетом (8.49) в виде

$$m_0 \frac{\overline{\hat{d}^2 x}}{dt^2} = m_0 \frac{\overline{\hat{d}^2 x}}{dt^2} = \overline{\hat{F}_x}. \quad (8.58')$$

Таким образом, из (8.56'), (8.57') и (8.58') видно, что соотношение между скоростью и импульсом частицы и второй закон Ньютона классической механики выполняются в квантовой механике лишь в среднем. В предельных случаях, когда состояние частицы определяется большими квантовыми числами или когда частицы движутся с большими импульсами в плавно меняющихся внешних полях, квантовые соотношения (8.56), (8.57) и (8.58') близки к соответствующим соотношениям классической механики (см. дополнение IV).

Соотношения (8.56'), (8.57') и (8.58') носят название *теорем Эренфеста*.

Квантовая теорема вириала. Установим связь между средними значениями операторов кинетической $\hat{T} = \hat{p}^2 / 2m_0$ и потенциальной $U(x, y, z) \equiv U$ энергии частицы, движущейся в потенциальном поле. С этой целью найдем среднее значение производной по времени оператора $(\hat{r} \hat{p})$. Поскольку зависимость волновой функции от времени задается формулой $\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{(-i/\hbar)Et}$, а оператор $(\hat{r} \hat{p})$ не зависит явно от времени, то с учетом (8.49) должно быть

$$\frac{\overline{\hat{d}(\hat{r} \hat{p})}}{dt} = \frac{\overline{\hat{d}(\hat{r} \hat{p})}}{dt} = 0. \quad (8.59)$$

Непосредственный расчет $(d/dt) (\hat{r} \hat{p})$ дает

$$\frac{d}{dt} (\hat{r} \hat{p}) = \left[\frac{\hat{p}^2}{m_0} + U, \hat{r} \hat{p} \right] = \frac{\hat{p}^2}{m_0} - r \nabla U = 2\hat{T} - r \nabla U,$$

откуда на основе (8.59) будем иметь

$$\overline{2\hat{T}} = \overline{r \nabla U}. \quad (8.59')$$

Соотношение (8.59') совпадает по виду с аналогичным соотношением из классической механики и называется *теоремой вириала*. В частном случае, когда $U = Cr^n$, (8.59') переходит в равенство

$$\overline{2\hat{T}} = n\overline{U}. \quad (8.59'')$$

Производная оператора по времени в энергетическом представлении. Если какой-то оператор $\hat{M}$, определяющий представление, обладает дискретным спектром собственных значений, то согласно первой основной аксиоме формула (8.46) для производной оператора $\hat{L}$ по времени переходит в аналогичную зависимость между матричными элементами:

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt} \right)_{mn} = \left(\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \right)_{mn} + [\hat{H}, \hat{L}]_{mn}. \quad (8.60)$$

Напишем формулу (8.60) в представлении оператора полной энергии (в энергетическом представлении) для случая, когда $\partial \hat{L} / \partial t = 0$ и оператор $\hat{H}$ обладает дискретным спектром собственных значений (ограничимся для простоты одномерным случаем):

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x). \quad (8.60')$$

Учитывая, что оператор $\hat{H}$ в своем собственном представлении имеет вид диагональной матрицы с элементами (см. 6.3)

$$H_{mn} = E_n \delta_{mn}, \quad (8.61)$$

будем иметь

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\hat{L}}{dt} \right)_{mn} &= \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{L} - \hat{L} \hat{H})_{mn} = \frac{i}{\hbar} \sum_k (H_{mk} L_{kn} - \\ &- L_{mk} H_{kn}) = \frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) L_{mn}. \end{aligned}$$

Вводя обозначение $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ и принимая во внимание (8.48), получаем

$$(\hat{dL}/dt)_{mn} = i\omega_{mn}L_{mn}. \quad (8.62)$$

Из (8.62) следует, что зависимость между матричным элементом оператора $\hat{L}$ и его производной по времени в энергетическом представлении по виду такая же, как между скоростью и координатой классического гармонического осциллятора, частота колебаний которого равна ω_{mn} . Следует отметить, что здесь $(\hat{dL}/dt)_{mn} \neq dL_{mn}/dt$, так как $dL_{mn}/dt = 0$. Соотношение (8.62) не дает явной зависимости оператора $\hat{L}$ от времени, а является лишь определением оператора $\hat{dL}/dt$ в энергетическом представлении. Оператор $\hat{L}$, для которого $\partial\hat{L}/\partial t = 0$, в данном представлении не зависит явно от времени. Зависит от времени лишь волновая функция. Чтобы это доказать и установить вид явной зависимости ее от t , разложим вначале волновую функцию $\psi(x, t)$ в ряд Фурье по собственным функциям оператора $\hat{H}$ (см. (8.60')):

$$\psi(x, t) = \sum_m c_m(t) \cdot \psi_m(x). \quad (8.63)$$

Вставляя (8.63) во временное уравнение Шредингера (8.50), учитывая (8.60') и умножая затем полученное уравнение скалярно на функцию ψ_n , находим

$$i\hbar \sum_m \left(\psi_n(x), \frac{dc_m(t)}{dt} \psi_m(x) \right) = \sum_m c_m(t) E_m (\psi_n, \psi_m).$$

С учетом ортонормированности ψ_n и ψ_m получим соотношение

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = c_n(t) E_n,$$

откуда

$$c_n(t) = c_n(0) e^{(-i/\hbar) E_n t}. \quad (8.64)$$

Согласно теории представлений совокупность $c_n(t)$ является волновой функцией в E -представлении. Таким образом, из (8.64) видно, что волновая функция в энергетическом представлении зависит от времени и эта зависимость гармоническая.

Производная оператора по времени в гейзенберговском представлении. Найдем вид оператора $\hat{L}$ и его производной по времени в представлении Гейзенберга, которое отличается от энергетического тем, что в качестве базиса представления здесь берется совокупность функций вида $\psi_n(x) e^{(-i/\hbar)E_n t}$. Очевидно, что эти функции, как и $\psi_n(x)$, образуют полную замкнутую систему ортонормированных функций. Разложение волновой функции $\psi(x, t)$ (удовлетворяющей уравнению (8.30) с $H=H(x)$), по этим функциям в ряд Фурье имеет вид (сравните (8.40))

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{(-i/\hbar)E_n t}, \quad (8.65)$$

т. е. волновая функция $\psi(x, t)$ описывает состояние частицы, являющейся суперпозицией ее стационарных состояний (см. 2.7)*. Волновой функцией в гейзенберговском представлении, как видно из (8.65), будет совокупность постоянных коэффициентов Фурье c_n . Оператор же $\hat{L}$ имеет вид матрицы, элементы которой уже явно зависят от времени:

$$L_{mn}(t) = (\int \psi_m^*(x) \hat{L} \psi_n(x) dx) e^{i\omega_{mn}t} = L_{mn} e^{i\omega_{mn}t}. \quad (8.66)$$

Производная же по времени от $L_{mn}(t)$ будет равна

$$\frac{dL_{mn}(t)}{dt} = i\omega_{mn} L_{mn}(t). \quad (8.67)$$

Таким образом, характерная особенность перехода от представления Шредингера или энергетического представления к представлению Гейзенберга — перенос временной зависимости от волновой функции (задаваемой (8.64) или (8.65)) к оператору (задаваемому (8.66)).

8.6. Основные методы описания изменений в состоянии частицы со временем

Представление Шредингера. Если изменение состояния частицы со временем описывается зависящей от вре-

*) Отметим, что и в общем случае, когда оператор Гамильтона частицы $\hat{H} \equiv H(x, t)$, состояние ее может быть представлено также в виде суперпозиции стационарных состояний, но с коэффициентами суперпозиции, зависящими от времени, т. е.

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(x) e^{(-i/\hbar)E_n t}. \quad (8.65')$$

мени волновой функцией $\psi(x, t)$, которая удовлетворяет временному уравнению Шредингера (8.50), а операторы при этом используются в том виде, в котором их математическая форма не зависит от времени^{*)} (см. (8.62)), то описание эволюции во времени состояния частицы осуществляется в представлении Шредингера.

Несколько подробнее остановимся на зависимости волновой функции $\psi(x, t)$ от времени. Предположим, что она нормирована и ее можно представить в виде

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t) \psi(x), \quad (8.68)$$

где $\hat{S}(t)$ — оператор; $\psi(x, 0) \equiv \psi(x)$. Считаем, что $\hat{S}(t)$ — непрерывная функция от времени, удовлетворяющая граничному условию $\hat{S}(0) = 1$. Из-за сохранения нормировки волновой функции во времени^{**)} должно соблюдаться равенство

$$(\hat{S}(t) \psi, \hat{S}(t) \psi) = (\psi, \psi). \quad (8.69)$$

Если учесть, что $(\hat{S}(t) \psi, \hat{S}(t) \psi) = (\psi, \hat{S}^+(t) \hat{S}(t) \psi)$, то из (8.69) вытекает $\hat{S}^+(t) \hat{S}(t) = I$, т. е. оператор $\hat{S}(t)$ должен быть унитарным.

Подставляя (8.68) во временное уравнение Шредингера (8.50), получаем

$$\left\{ i\hbar \frac{\partial \hat{S}(t)}{\partial t} - \hat{H} \hat{S}(t) \right\} \psi(x) = 0, \quad (8.70)$$

т. е. должно выполняться операторное равенство

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}(t)}{\partial t} = \hat{H} \hat{S}(t). \quad (8.71)$$

Пусть $\hat{H}$ не зависит явно от времени. Тогда решением уравнения (8.71) будет оператор

$$\hat{S}(t) = e^{(-i/\hbar) \hat{H} t} = e^{\hat{G} t}, \quad (8.72)$$

^{*)} Это возможно лишь в том случае, если их собственные значения не зависят от времени.

^{**)} Существование частицы где-то в пространстве в любой момент времени является достоверным фактом.

где $\hat{G}$ — оператор сдвига во времени, вид которого установлен нами на основе квантовомеханического принципа причинности (см. 8.1). Таким образом, существование оператора $\hat{S}(t)$ связано с выполнением принципа причинности в квантовой механике.

С учетом (8.72) соотношение (8.68) принимает вид

$$\psi(x, t) = e^{(-i/\hbar)\hat{H}t}\psi(x). \quad (8.73)$$

Если оператор $e^{(-i/\hbar)\hat{H}t}$ формально разложить в точке $t = 0$ в ряд Тейлора, а $\psi(x)$ разложить в ряд Фурье по собственным функциям оператора $\hat{H}$ (см. (8.60')), то (8.73) перейдет в выражение (8.65).

В самом деле,

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \sum_m \frac{(-i\hat{H}t/\hbar)^m}{m!} \sum_n c_n \psi_n = \sum_n c_n \sum_m \frac{(-iE_n t/\hbar)^m}{m!} \psi_n = \\ &= \sum_n c_n \psi_n(x) e^{(-i/\hbar)E_n t}. \end{aligned}$$

Представление Гейзенберга. Как уже указывалось, в представлении Гейзенберга зависимость от времени переносится от волновой функции к операторам. Этот перенос можно произвести с помощью оператора $\hat{S}(t)$, используя правила перевода волновой функции и оператора от одного представления к другому (см. (6.26) и (6.29)). Итак,

$$\psi(x) = \hat{S}^+(t) \psi(x, t) = e^{(i/\hbar)\hat{H}t} \psi(x, t); \quad (8.74)$$

$$\hat{L}(t) = \hat{S}^+(t) \hat{L} \hat{S}(t) = e^{(i/\hbar)\hat{H}t} \hat{L} e^{(-i/\hbar)\hat{H}t}, \quad (8.75)$$

где $\psi(x)$ и $\hat{L}(t)$ — волновая функция и оператор $\hat{L}$ в представлении Гейзенберга соответственно, причем $\hat{H}$ не зависит явно от времени и $\psi(x) = \psi(x, 0)$. Нетрудно заметить, что формула (8.75) позволяет связать операторы $\hat{L}(t + \tau)$ и $\hat{L}(t)$, где τ — некоторый определенный промежуток времени. Действительно,

$$\hat{L}(t + \tau) = e^{(i/\hbar)\hat{H}\tau} \hat{L}(t) e^{(-i/\hbar)\hat{H}\tau}. \quad (8.76)$$

Найдем $d\hat{L}(t)/dt$, продифференцировав по времени правую часть равенства (8.75):

$$\frac{d\hat{L}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{L}(t) - \frac{i}{\hbar} \hat{L}(t) \hat{H} = [\hat{H}, \hat{L}(t)]. \quad (8.77)$$

Здесь уже $d\hat{L}(t)/dt$ не является определением нового оператора, а описывает изменение оператора $\hat{L}(t)$ в зависимости от времени. Операторы $\hat{L}(t)$ и $\hat{L}$ совпадают лишь в том случае, если $\hat{H}$ коммутирует с $\hat{L}$.

Описания поведения частицы во времени с помощью представлений Шредингера и Гейзенберга эквивалентны. Это следует понимать в том смысле, что любые сравнимые с экспериментом теоретические результаты, полученные в обоих представлениях, одинаковы. Так, например, одинаковы средние значения любого оператора в обоих

представлениях, т. е. $\bar{\hat{L}}(t) = \bar{\hat{L}}$. Действительно,

$$\begin{aligned} \bar{\hat{L}}(t) &= (\Psi^*(x), \hat{S}^+(t) \hat{L} \hat{S}(t) \Psi(x)) = (\hat{S}(t) \Psi(x), \hat{L} \hat{S}(t) \Psi(x)) = \\ &= (\Psi(x, t), \hat{L} \Psi(x, t)) = \bar{\hat{L}}. \end{aligned}$$

Здесь использовались преобразования (8.74) и (8.75). Как уже указывалось, унитарные преобразования типа (6.26) (такого же типа и преобразования (8.75)) оставляют неизменными любые алгебраические соотношения между операторами, в частности, и коммутативные соотношения между ними. Последнее означает, что соотношение между операторами $\hat{L}\hat{M} - \hat{M}\hat{L} = i\hat{N}$ перейдет в соотношение $\hat{L}'\hat{M}' - \hat{M}'\hat{L}' = i\hat{N}'$, если $\hat{L}'$, $\hat{M}'$ и $\hat{N}'$ связаны с $\hat{L}$, $\hat{M}$ и $\hat{N}$ унитарными преобразованиями $\hat{S}^+(t)$ и $\hat{S}(t)$.

Унитарные преобразования, оставляющие неизменными средние значения операторов и коммутативные соотношения между ними, называются *каноническими*.

Кроме рассмотренных основных методов описания изменений в состоянии частицы или атомной системы с течением времени, описание эволюции состояния во времени производится в более или менее частных случа-

ях также с помощью *представления взаимодействия* (см. дополнение I), матрицы плотности (см. дополнение II) и *вторичного квантования* (см. гл. X).

8.7. Интегралы движения

В классической механике *интегралом движения частицы* называется такая физическая величина, которая сохраняется во времени. Сохранение во времени физической величины L аналитически выражается формулой

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + [H, L] = 0. \quad (8.78)$$

Согласно первой основной аксиоме квантовой механики соотношение (8.78) в квантовой механике уже запишется в операторном виде:

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}] = 0. \quad (8.79)$$

В связи с этим в квантовой механике целесообразно определить интеграл движения частицы следующим образом: если полная производная по времени оператора $\hat{L}$, изображающего связанную с движением частицы физическую величину, равна нулю, т. е. $d\hat{L}/dt = 0$, то эта величина — интеграл движения. Однако такое определение не противоречит классическому и представляет собой некоторое его обобщение. Переходя к средним значениям и учитывая соотношение (8.49), можно записать

$$\overline{\frac{d\hat{L}}{dt}} = \frac{\overline{d\hat{L}}}{dt} = 0, \quad (8.80)$$

откуда видно, что физическая величина, являющаяся интегралом движения частицы в квантовой механике, характеризуется тем, что ее среднее значение сохраняется во времени. В частном же случае, когда частица находится в состоянии с определенным значением величины L (волновая функция частицы — одна из собственных функций оператора $\hat{L}$), это значение не меняется со временем и здесь имеется полная аналогия с классической механикой.

Допустим, что оператор $\hat{L}$ не зависит от времени явно. Тогда соотношение (8.79) примет вид

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\hat{H}, \hat{L}]. \quad (8.81)$$

Согласно соотношению (8.81) интегралом движения будет физическая величина, которая изображается оператором $\hat{L}$, лишь в том случае, если оператор $\hat{L}$ коммутирует с оператором Гамильтона.

Примеры.

1. Пусть частица свободна, тогда

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta. \quad (8.82)$$

Оператор импульса $\hat{p}$ явно не зависит от времени, и интегралами движения будут все компоненты импульса, так как

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{p}_x}{dt} &= [\hat{H}, \hat{p}_x] = 0; \quad \frac{d\hat{p}_y}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}_y] = 0; \\ \frac{d\hat{p}_z}{dt} &= [\hat{H}, \hat{p}_z] = 0. \end{aligned}$$

Интегралом движения частицы, конечно, будет и оператор импульса $\hat{p}$.

2. Частица находится в центрально-симметричном поле. Тогда оператор $\hat{H}$ будет равен

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + U(r) = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r). \quad (8.83)$$

В этом случае импульс не является интегралом движения, так как $[\hat{H}, \hat{p}] \neq 0$ (потенциальная энергия $U(r)$ не коммутирует с $\hat{p}$), но оказывается, что оператор момента импульса сохраняется во времени. Возьмем оператор $\hat{L}_z = (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = -i\hbar(x(\partial/\partial y) - y(\partial/\partial x))$ (см. 4.2). Поскольку $\hat{L}_z$ от времени явно не зависит, достаточно показать, что

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \quad (8.84)$$

Подставив в (8.84) оператор $\hat{H}$, будем иметь

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = \frac{1}{2m_0} [(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2), x\hat{p}_y - y\hat{p}_x] + \\ + [U(r), x\hat{p}_y - y\hat{p}_x]. \quad (8.85)$$

Операторы $x\hat{p}_y$ и $y\hat{p}_x$ коммутируют с $\hat{p}_z$. Воспользуемся свойствами скобок Пуассона:

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = \frac{\hat{p}_y}{2m_0} [\hat{p}_x^2, x] - \frac{\hat{p}_x}{2m_0} [\hat{p}_y^2, y] + x[U(r), \hat{p}_y] - \\ - y[U(r), \hat{p}_x] = \frac{\hat{p}_y \hat{p}_x}{m_0} - \frac{\hat{p}_x \hat{p}_y}{m_0} + x \left(U(r) \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y} U(r) \right) - \\ - y \left(U(r) \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} U(r) \right) = x \left(U(r) \frac{\partial}{\partial y} - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial y} \right) - \right. \\ \left. - U(r) \frac{\partial}{\partial y} \right) - y \left(U(r) \frac{\partial}{\partial x} - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial x} \right) - U(r) \frac{\partial}{\partial x} \right) = 0.$$

Здесь использовано соотношение $[\hat{p}_i, x_i] = 1$ и то обстоятельство, что $\hat{p}_x$ и $\hat{p}_y$ коммутируют друг с другом. Аналогично можно получить $[\hat{H}, \hat{L}_x] = [\hat{H}, \hat{L}_y] = 0$. Таким образом, интегралом движения является оператор момента количества движения $\hat{L}$. Покажем, что и оператор квадрата момента количества движения будет интегралом движения, т. е. имеет место

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, \quad (8.86)$$

где $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$. Действительно,

$$[\hat{H}, \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2] = [\hat{H}, \hat{L}_x^2] + [\hat{H}, \hat{L}_y^2] + [\hat{H}, \hat{L}_z^2] = \\ = \hat{L}_x [\hat{H}, \hat{L}_x] + [\hat{H}, \hat{L}_x] \hat{L}_x + \dots = 0,$$

что и требовалось доказать. Отметим, что операторы $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ и $\hat{L}_z$ не коммутируют друг с другом. Нетрудно доказать следующие коммутативные соотношения:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -\hat{L}_z; [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = -\hat{L}_x; [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = -\hat{L}_y. \quad (8.87)$$

Докажем правильность первого из коммутативных соотношений (8.87):

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] = \\ &= \hat{y}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_y = -\hat{L}_z. \end{aligned}$$

Используя соотношения (8.87), нетрудно доказать равенство

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (8.87')$$

Имеем

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2, \hat{L}_z] = \hat{L}_x[\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_x + \\ &+ \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{L}_y = \hat{L}_x\hat{L}_y + \\ &+ \hat{L}_y\hat{L}_x - \hat{L}_y\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_y = 0. \end{aligned}$$

Из соотношений (8.84), (8.86) и (8.87'), а также из того, что оператор $\hat{H}$ (8.83) не зависит явно от времени, следует: интегралы движения $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ для частицы в центральном поле образуют тройку взаимокommутующих независимых друг от друга операторов. Знание интегралов движения в квантовой механике играет огромную роль при определении волновой функции частицы. Например, в случае свободной частицы интегралами движения будут операторы $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$, $\hat{p}_z$ (мы их как раз использовали при нахождении волновой функции в 8.2).

В заключение отметим, что при выборе операторов — интегралов движения следует руководствоваться тем, чтобы любой тройке их собственных значений соответствовала лишь одна их общая собственная функция.

Глава III

ОДНОМЕРНЫЕ ЗАДАЧИ

§ 9. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ И ЯМЫ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ

9.1. Потенциальный барьер бесконечной ширины

Рассмотрим случай одномерного движения свободной частицы, когда на пути ее находится прямоугольный потенциальный барьер бесконечной ширины (рис. 11,а). Обозначим высоту потенциального барьера через U . Поскольку задача стационарна (U не зависит от времени),

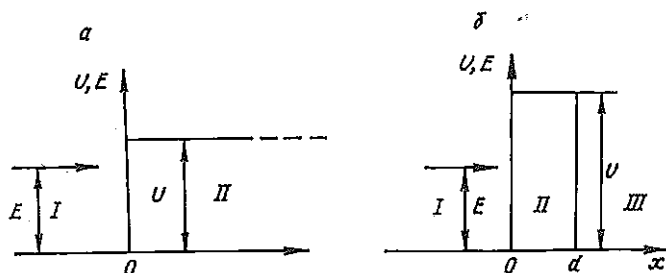


Рис. 11

следует решить уравнение Шредингера для движения частицы в потенциальном поле U (область II) и для свободной частицы (область I):

$$\frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} + U \psi_{II}(x) = E \psi_{II}(x); \quad (9.1)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} = E \psi_I(x). \quad (9.2)$$

Введем обозначения:

$$\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E} = k_1; \quad \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 (E - U)} = k_2. \quad (9.3)$$

Общее решение уравнения (9.2) будет иметь вид

$$\psi_I = a_1 e^{ik_1 x} + b_1 e^{-ik_1 x} \equiv \psi_I^{(+)} + \psi_I^{(-)}. \quad (9.4)$$

Выберем систему координат так, чтобы стенка потенциального барьера соответствовала $x=0$, а первоначальное движение частицы осуществлялось в положительном направлении оси x (см. рис. 11, а). Если учесть, что в случае стационарных состояний волновая функция гармонически зависит от времени, то ψ_I будет представлять собой суперпозицию падающей и отраженной волн де Бройля. Положим амплитуду первой волны, равной единице, т. е. $a_1=1$, тогда величина $|b_1|^2=R$ даст коэффициент отражения волны де Бройля от потенциального барьера.

Коэффициент отражения R получен на основе аналогии между волнами де Бройля и световыми волнами. Исходя из вероятностной трактовки волн де Бройля, величину R следует рассматривать как вероятность отражения частицы от потенциального барьера. Эту вероятность можно найти, используя понятие плотности тока вероятности (или плотности потока частиц, см. 8.3) в применении к одномерному случаю: $j = (\hbar/2m_0) \{\psi(d\psi^*/dx) - \psi^*(d\psi/dx)\}$. Тогда коэффициент отражения R равен отношению плотности потока полностью отраженных частиц (частиц, движущихся в направлении отрицательной оси x) к плотности потока падающих частиц (частиц, движущихся в направлении положительной оси x), т. е.

$$R = \lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{|j_I^{(-)}|}{|j_I^{(+)}|} = \lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{|\psi_I^{(-)}(d\psi_I^{(-)*}/dx) - \psi_I^{(-)*}(d\psi_I^{(-)}/dx)|}{|\psi_I^{(+)}(d\psi_I^{(+)*}/dx) - \psi_I^{(+)*}(d\psi_I^{(+)}/dx)|} = |b_1|^2, \quad (9.4')$$

где $\psi_I^{(+)}$ и $\psi_I^{(-)}$ взяты из (9.4).

Перейдем к дифференциальному уравнению (9.1). Вид его решений зависит от того, больше или меньше высоты потенциального барьера будет энергия падающей частицы. Учитывая однородность среды II, в первом случае будем иметь

$$\psi_{II} = a_2 e^{ik_2 x} \equiv \psi_{II}^{(+)}, \quad (9.5)$$

а во втором согласно требованию конечности функции

$$\psi_{II} = a_2' e^{-kx}, \quad (9.6)$$

где

$$ik = k_2; \quad k = (1/\hbar) \sqrt{2m_0(U-E)}. \quad (9.7)$$

Эти два случая рассмотрим по отдельности.

1. $E \geq U$. Чтобы найти амплитуды b_1 и a_2 , воспользуемся условиями непрерывности волновой функции и ее первой производной (последнее вытекает из существования второй производной волновой функции, как это видно из уравнений (9.1) и (9.2)). Так как на границе двух сред $x=0$, то

$$\psi_I(x=0) = \psi_{II}(x=0); \quad 1 + b_1 = a_2; \quad (9.8)$$

$$\psi'_I(x=0) = \psi'_{II}(x=0); \quad k_1 - k_1 b_1 = k_2 a_2, \quad (9.9)$$

откуда получим

$$b_1 = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}; \quad a_2 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}. \quad (9.10)$$

Следовательно, коэффициент отражения равен

$$R = |b_1|^2 = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2. \quad (9.11)$$

Коэффициент прозрачности D , равный отношению плотности потока прошедших через барьер частиц к плотности потока падающих частиц, вычисляем с учетом (9.10) и $a_1=1$ по формуле, аналогичной (9.4'):

$$\begin{aligned} D &= \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{|j_{II}^{(+)}|}{|j_I^{(+)}|} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{|\psi_{II}^{(+)} (d\psi_{II}^{(+)*}/dx) - \psi_{II}^{(+)*} (d\psi_{II}^{(+)} / dx)|}{|\psi_I^{(+)} (d\psi_I^{(+)*}/dx) - \psi_I^{(+)*} (d\psi_I^{(+)} / dx)|} = \\ &= \frac{|a_2|^2 k_2}{|a_1|^2 k_1} = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}. \end{aligned} \quad (9.12)$$

Величины R и D интерпретируются, как вероятности отражения частицы от потенциального барьера и прохождения ее через барьер соответственно. Получен результат, весьма отличающийся от классического. Согласно классической механике, если частица обладает энергией $E \geq U$, она всегда проникает внутрь барьера (при полной потере кинетической энергии в случае $E=U$). Согласно же квантовой механике при $E > U$ всегда имеется определенная вероятность отражения частицы от потенциального барьера, причем это отражение будет полным, если $E=U$.

2. $E < U$. В этом случае амплитуды a'_2 (9.6) и b_1 будут комплексными числами и коэффициент отражения, как видно из (9.7) и (9.11), равен единице:

$$R = \left| \frac{k_1 - ik}{k_1 + ik} \right|^2 = 1. \quad (9.13)$$

Коэффициент прозрачности

$$D=1-R=0. \quad (9.14)$$

Несмотря на это, имеется определенная, хотя и малая вероятность проникновения частицы внутрь потенциального барьера, что противоречит полностью классической механике. Действительно,

$$|\psi_{II}|^2 = |a_2'|^2 e^{-2kx} \neq 0. \quad (9.15)$$

Частица как бы заходит внутрь потенциального барьера и возвращается назад.

9.2. Потенциальный барьер конечной ширины

Найдем коэффициент прозрачности D при прохождении частицы через прямоугольный потенциальный барьер шириной d и высотой U в предположении, что имеет место $E < U$ (рис. 11, б).

На основании решения предыдущей задачи можем записать решения уравнения Шредингера для трех областей (I, II и III):

$$\left. \begin{aligned} \psi_I &= a_1 e^{ik_1 x} + b_1 e^{-ik_1 x}; \\ \psi_{II} &= a_2 e^{-kx} + b_2 e^{kx}; \\ \psi_{III} &= a_3 e^{ik_1(x-d)}, \end{aligned} \right\} \quad (9.16)$$

где

$$k_1 = (1/\hbar) \sqrt{2m_0 E}; \quad k = (1/\hbar) \sqrt{2m_0 (U - E)}. \quad (9.17)$$

Положим $a_1=1$. Тогда коэффициент прозрачности

$$D = |a_3|^2. \quad (9.18)$$

Амплитуду a_3 находим из системы линейных алгебраических уравнений, установленной путем использования условия непрерывности волновой функции и ее первой производной на границе двух областей. Будем иметь

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0), \quad 1 + b_1 = a_2 + b_2; \quad (9.19)$$

$$\psi_I'(0) = \psi_{II}'(0), \quad ik_1(1 - b_1) = k(b_2 - a_2); \quad (9.20)$$

$$\psi_{II}(d) = \psi_{III}(d), \quad a_2 e^{-kd} + b_2 e^{kd} = a_3; \quad (9.21)$$

$$\psi_{II}'(d) = \psi_{III}'(d), \quad -ka_2 e^{-kd} + kb_2 e^{kd} = ik_1 a_3. \quad (9.22)$$

Из уравнений (9.21) и (9.22) можно выразить амплитуды a_2 и b_2 через a_3 :

$$a_2 = \frac{(k - ik_1)}{2k} a_3 e^{kd}; \quad b_2 = \frac{(k + ik_1)}{2k} a_3 e^{-d}. \quad (9.23)$$

Если теперь учесть, что обычно $e^{kd} \gg e^{-kd}$, дальнейшие наши расчеты можно упростить, полагая $b_2 \simeq 0$. Проверим указанное неравенство в случае электрона, для которого, например, $U - E = 100 \text{ eV}$, а $d = 10^{-8} \text{ см}$. Оценим величину kd :

$$kd = \frac{d}{\hbar} \sqrt{2m_0(U - E)} \simeq \frac{10^{-8}}{10^{-27}} \sqrt{2 \cdot 9 \cdot 10^{-28} \cdot 100 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{1}{300}} \simeq 5$$

и, таким образом, $e^5 \gg e^{-5}$.

При $b_2 \simeq 0$ уравнения (9.19) и (9.20) примут вид

$$1 + b_1 = a_2; \quad (9.19')$$

$$ik_1(1 - b_1) = -ka_2, \quad (9.20')$$

откуда найдем a_2 :

$$a_2 = \frac{2k_1}{k_1 + ik}. \quad (9.24)$$

Следовательно, согласно (9.23)

$$a_3 = \frac{4kk_1}{(k_1 + ik)(k - ik_1)} e^{-kd};$$

$$D = |\psi_{III}|^2 = |a_3|^2 = \frac{16}{\{(k/k_1) + (k_1/k)\}^2} e^{-2kd}, \quad (9.25)$$

что можно записать еще так:

$$D = D_0 e^{(-2d/\hbar)\sqrt{2m_0(U-E)}}. \quad (9.26)$$

Отметим, что вид экспоненциального множителя в (9.26) сразу же можно установить на основе равенств (9.18) и (9.21) с учетом того, что $b_2 = 0$, именно

$$D = |a_3|^2 = |\psi_{II}(d)|^2 \simeq |a_2|^2 e^{-2kd}. \quad (9.26')$$

Если k_1 и k — величины одинакового порядка, то D_0 будет порядка единицы и коэффициент прозрачности D определяется экспоненциальным множителем. При фиксированной разности $U - E$ величина D зависит от ширины потенциального барьера — при увеличении ее в пять раз прозрачность уменьшается, например, при $kd = 5$ в e^{10} раз. Отметим также, что в области III (см. рис. 11,б) частица обладает той же энергией, что

и в области I. Поэтому прохождение частицы через потенциальный барьер при $E < U$ называется *туннельным эффектом*.

Следует обратить внимание на некоторый кажущийся парадокс, связанный с прохождением частицы через потенциальный барьер в случае $E < U$. Представляя полную энергию частицы в виде

$$E = \frac{p^2}{2m_0} + U, \quad (9.27)$$

можно было бы сделать вывод, что $p^2/2m_0 = E - U < 0$ и импульс частицы должен быть мнимым, значит, нахождение частицы за барьером противоречит закону сохранения энергии. Но это имело бы место только согласно законам классической механики. Проникновение же частицы с энергией $E < U$ через потенциальный барьер — чисто квантовомеханический эффект, что непосредственно видно из формулы (9.26) (если положить в ней $\hbar = 0$, получаем $D = 0$).

Покажем, что исходя из соотношения неопределенностей явление прохождения частицы с энергией $E < U$ через потенциальный барьер не противоречит закону сохранения энергии. Для того чтобы обнаружить частицу с $E < U$ внутри барьера, необходимо измерить ее координату, например, с помощью микроскопа и фотонов достаточно малой длины волны (см. 7.2) с точностью $\Delta x \leq d$. Из соотношения неопределенностей $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ следует, что неопределенность импульса будет удовлетворять неравенству $\Delta p \geq \hbar/2d$, а неопределенность энергии ΔE — неравенству

$$\Delta E \simeq \frac{(\Delta p)^2}{2m_0} \geq \frac{\hbar^2}{8m_0 d^2}. \quad (9.28)$$

Поскольку туннельный эффект заметен лишь в том случае, когда показатель в (9.26) будет порядка единицы:

$$\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0} |U - E| d \simeq 1, \quad (9.29)$$

то, подставляя d , определенное из (9.29), в (9.28), получаем

$$\frac{(\Delta p)^2}{2m_0} \geq U - E. \quad (9.30)$$

Из (9.30) вытекает, что импульс частицы не будет

минимум и прохождение частицы с энергией $E < U$ через потенциальный барьер не противоречит закону сохранения энергии.

9.3. Потенциальная яма бесконечной глубины

Решим уравнение Шредингера для частицы, находящейся в потенциальной яме с бесконечной глубиной и шириной d (см. рис. 10). Уравнение Шредингера в области II запишем в виде (см. 9.1)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \quad (9.31)$$

где

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E}. \quad (9.32)$$

Очевидно, что общее решение уравнения (9.31) равно при $k \neq 0$:

$$\psi(x) = C_1 e^{-ikx} + C_2 e^{ikx}, \quad (9.33)$$

а при $k=0$

$$\psi_0(x) = C'_1 + C'_2 x_0. \quad (9.33')$$

Константы C_1 и C_2 в (9.33) найдем из граничных условий и условия нормировки. Легко видеть, что из-за бесконечной глубины потенциальной ямы вероятность найти частицу вне ее равна нулю. Действительно, при определенной полной энергии частицы E на границе областей I и II имеет место

$$\frac{1}{\psi} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m_0}{\hbar^2} (U - E) = \infty, \quad (9.34)$$

откуда $\psi_I = \psi_{II} = 0$. Так как функция $\psi(x)$ должна быть непрерывна, на границе областей II и III она также равна нулю. Таким образом, будем иметь равенства

$$\psi(0) = C_1 + C_2 = 0; \quad \psi(d) = C_1 e^{-ikd} + C_2 e^{ikd} = 0,$$

откуда

$$C_2 = -C_1 = C; \quad e^{ikd} - e^{-ikd} = 0; \quad \sin kd = 0; \\ k = n\pi/d, \quad (9.35)$$

где $n=1, 2, \dots$ ($n=0$ не может быть, так как тогда $\psi(x) \equiv 0$). После нормировки функция $\psi(x)$ с учетом (9.35) будет равна

$$\psi(x) = \sqrt{2/d} \sin(n\pi/d) x. \quad (9.36)$$

Из (9.32) и (9.35) следует, что частица в потенциальной яме бесконечной глубины должна обладать лишь дискретными уровнями энергии:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{n\pi}{d} \right)^2. \quad (9.37)$$

Из (9.37) видно, что расстояние между соседними энергетическими уровнями частицы ($\Delta E = E_{n+1} - E_n$) зависит в сильной степени от ширины потенциальной ямы d . При макроскопических размерах ее, например при $d=1$ см, это расстояние весьма мало, и энергия частицы меняется от уровня к уровню почти непрерывно, а при микроскопической ширине, например при $d=10^{-8}$ см, оно уже значительно.

Рассмотрим теперь решение второго типа уравнения (9.31), задаваемое (9.33'). Налагая граничные условия на функцию $\psi_0(x)$, получаем

$$0 = \psi_0(0) = C_1'; \quad 0 = \psi_0(d) = C_1' + C_2'd = C_2'd,$$

откуда следует, что $\psi_0(x) \equiv 0$.

9.4. Потенциальная яма конечной глубины

Рассмотрим поведение частицы в потенциальной яме конечной глубины U и ширины d с полной энергией $E < U$. Поскольку отсчет потенциальной энергии произволен, начинаем его от «дна» ямы. В трех различных областях (рис. 12) три разных решения уравнения Шредингера можно записать в виде (см. (9.4) и (9.6))

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= Ae^{kx}; \quad \psi_{III}(x) = Be^{-kx}; \\ \psi_{II}(x) &= C_1 e^{-ik_1 x} + C_2 e^{ik_1 x} = C_1' \sin k_1 x + C_2' \cos k_1 x = \\ &= C \sin(k_1 x + \delta), \end{aligned} \quad (9.38)$$

где

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0(U-E)}; \quad k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E}. \quad (9.39)$$

Решения ψ_I и ψ_{III} записаны с учетом того, что ψ_I и ψ_{III} должны равняться нулю на бесконечности.

Не будем определять все константы A , B , C и δ , которые легко находятся путем «сшивания» функций ψ_I и ψ_{II} в точке $x=-d/2$, а также ψ_{II} и ψ_{III} в точке $x=d/2$, а лишь покажем, что и частица, находящаяся в потенци-

альной яме конечной глубины, в случае $E < U$ обладает дискретным спектром энергии.

Из условия непрерывности волновой функции и ее производной на границах I—II и II—III следует

$$\frac{\psi'_I(-d/2)}{\psi_I(-d/2)} = \frac{\psi'_{II}(-d/2)}{\psi_{II}(-d/2)}; \quad k = k_1 \operatorname{ctg} \left(\frac{-k_1 d}{2} + \delta \right); \quad (9.40)$$

$$\frac{\psi'_{III}(d/2)}{\psi_{III}(d/2)} = \frac{\psi'_{II}(d/2)}{\psi_{II}(d/2)}; \quad -k = k_1 \operatorname{ctg} \left(\frac{k_1 d}{2} + \delta \right). \quad (9.41)$$

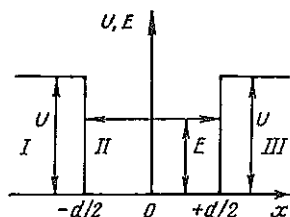


Рис. 12

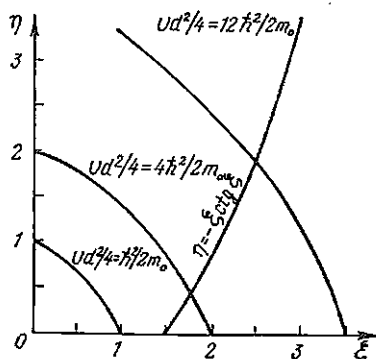


Рис. 13

Соотношения (9.40) и (9.41) дают

$$\operatorname{ctg} \left(\frac{k_1 d}{2} + \delta \right) = -\operatorname{ctg} \left(\frac{-k_1 d}{2} + \delta \right); \quad \frac{k_1 d}{2} - \delta + n\pi = \frac{k_1 d}{2} + \delta,$$

откуда $\delta = \pi/2$. Поэтому имеет место

$$-k = k_1 \operatorname{ctg} \left(\frac{k_1 d}{2} + n \frac{\pi}{2} \right). \quad (9.42)$$

Так как $n=0, 1, 2, \dots$ и k, k_1 связаны с энергией соотношениями (9.39), условие (9.42) выполняется лишь для дискретных значений энергии E_n . В зависимости от четности или нечетности числа n равенство (9.42) можно разбить на два: при $n=2m$ ($m=0, 1, 2, \dots$)

$$-k = k_1 \operatorname{ctg} \frac{k_1 d}{2}, \quad (9.43)$$

а при $n=2m+1$ ($m=0, 1, 2, \dots$)

$$k = k_1 \operatorname{tg} \frac{k_1 d}{2}. \quad (9.44)$$

Дискретные значения E_n находятся графическим методом. Умножим (9.43) на $d/2$ и введем обозначения $\xi = = k_1 d/2$ и $\eta = kd/2$. Тогда (9.43) запишем в виде

$$\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi, \quad (9.45)$$

а с учетом соотношений (9.39) имеем

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{m_0 U d^2}{2\hbar^2}. \quad (9.46)$$

Искомые значения E_n определяются по точкам пересечения окружности, задаваемой уравнением (9.46), с кривой, задаваемой соотношением (9.45). В качестве иллюстрации на рис. 13 приведено графическое решение уравнений (9.45) и (9.46) для трех значений величины $Ud^2/4$. Аналогично графически решается уравнение $\eta = = \xi \operatorname{tg} \xi$, получаемое из (9.44), совместно с уравнением (9.46).

§ 10. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ. МЕТОД ВЕНТЦЕЛЯ — КРАМЕРСА — БРИЛЛЮЭНА

10.1. Предельный переход от временного уравнения Шредингера к уравнению Гамильтона—Якоби классической механики

Рассмотрим движение частицы в силовом поле, зависящем от времени. Напишем временное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(x, y, z, t) \right) \psi(r, t). \quad (10.1)$$

Будем искать решения уравнения (10.1) в виде

$$\psi(r, t) = e^{(i/\hbar)S(r, t)}. \quad (10.2)$$

Вычислим производные:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} e^{(i/\hbar)S}; \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial x} e^{(i/\hbar)S}; \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \left\{ -\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right\} e^{(i/\hbar)S} \end{aligned} \quad (10.2')$$

и аналогично производные $\partial^2 \psi / \partial y^2$ и $\partial^2 \psi / \partial z^2$. После подстановки найденных производных $\partial \psi / \partial t$, $\partial^2 \psi / \partial x^2$, $\partial^2 \psi / \partial y^2$,

$\partial^2\psi/\partial z^2$ в (10.1) и сокращения всех членов на общие множители будем иметь

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m_0} (\nabla S)^2 + U(x, y, z, t) - \frac{i\hbar}{2m_0} \Delta S = 0. \quad (10.3)$$

Если в дифференциальном уравнении (10.3) пренебречь членом, зависящим от $\hbar$, получим

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} + \frac{1}{2m_0} (\nabla S_0)^2 + U(x, y, z, t) = 0. \quad (10.4)$$

Уравнение (10.4) представляет собой известное из классической механики уравнение Гамильтона — Якоби *). Функция S_0 имеет смысл действия и связана с функцией Лагранжа зависимостью

$$S_0(r, t) = \int_0^t L\left(r, \frac{dr}{dt'}, t'\right) dt'. \quad (10.4')$$

В случае стационарных состояний $U=U(r)$ и волновая функция $\psi(r, t) = \psi(r) e^{(-i/\hbar)Et}$. Тогда функция $S(r, t)$ в (10.2) примет вид

$$S(r, t) = -Et + S(r). \quad (10.5)$$

Подставляя (10.5) в (10.3) и затем пренебрегая, как и прежде, членом, содержащим величину $\hbar$, получаем уравнение

$$E = \frac{1}{2m_0} (\nabla S_0(r))^2 + U(r), \quad (10.5')$$

которое известно в классической механике как *стационарное уравнение Гамильтона — Якоби*.

10.2. Применение квазиклассического приближения для случая одномерного движения частицы в потенциальном поле

При одномерном движении частицы в потенциальном поле уравнение Шредингера имеет вид

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (10.6)$$

*) Переход от квантового уравнения (10.1) к классическому (10.4) полностью согласуется с принципом соответствия (см. 1.2).

Ищем решение уравнения (10.6) в виде

$$\psi(x) = e^{(i/\hbar) S(x)}, \quad (10.7)$$

где функция $S(x)$ зависит от постоянной Планка как от параметра, т. е. $S(x) \equiv S(\hbar, x)$. После подстановки (10.7) в (10.6) с учетом (10.2') получим

$$S'^2(\hbar, x) - i\hbar S''(\hbar, x) = 2m_0(E - U(x)), \quad (10.8)$$

где штрихи обозначают производные от S по переменной x . Предположим, что $S(\hbar, x)$ можно представить в виде степенного ряда по параметру $\hbar^*$:

$$S(\hbar, x) = S_0(x) + \frac{\hbar}{i} S_1(x) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_2(x) + \dots \quad (10.9)$$

Если в разложении (10.9) ограничимся первым членом, пренебрегая в (10.8) и (10.9) членами, зависящими от $\hbar$, то в так называемом квазиклассическом приближении будем иметь

$$S'_0(x) = \pm \sqrt{2m_0(E - U(x))};$$

$$S_0(x) = \pm \int_x^{x_0} \sqrt{2m_0(E - U(x))} dx = \pm \int_x^{x_0} p dx, \quad (10.10)$$

если $E > U(x)$, и

$$S_0(x) = \pm \int_{x_0}^x \sqrt{2m_0(U(x) - E)} dx = \pm i \int_{x_0}^x |p| dx, \quad (10.10')$$

если $E < U(x)$ (рис. 14). Пренебрежение вторым членом по сравнению с первым в уравнении (10.8) возможно лишь при условии $|\hbar S''/S'^2| \ll 1$ или $|d/dx(\hbar/S')| \ll 1$. Поскольку $S'_0(x) = p(x)$ и длина волны де Бройля $\lambda(x) = 2\pi\hbar/p(x)$, имеет место

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\lambda(x)}{2\pi} \right) \ll 1. \quad (10.11)$$

Условие (10.11) означает, что длина волны де Бройля $\lambda(x)$ должна мало меняться на протяжении длины

* Здесь учитывается, что $\hbar$ — малая величина и поэтому S можно разложить в точке $\hbar=0$ в ряд Тейлора так, как разлагается, например, функция $\psi(\epsilon)$ в ряд Тейлора по параметру ϵ в теории возмущений (см. 15.1). Как видим, между теорией возмущений и рассматриваемым методом имеется аналогия.

пути порядка ее самой. Его можно видоизменить, если учесть, что

$$\frac{dp(x)}{dx} = \frac{d}{dx} \sqrt{2m_0(E - U(x))} = -\frac{m_0}{p} \frac{dU(x)}{dx} = \frac{m_0 F}{p},$$

где F — сила, действующая на частицу со стороны потенциального поля. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{S'_0} \right) &= \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{p(x)} \right) = -\frac{\hbar m_0 F}{p^3} = \\ &= \frac{\hbar m_0 (dU/dx)}{p^3} \ll 1. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Из (10.12) видно, что условие «квазиклассичности» выполнимо для достаточно больших импульсов и малых градиентов поля. Только в этом случае микрочастица будет вести себя как классическая частица. Если же импульс частицы мал, что имеет место в тех точках пространства, где классическая частица останавливается (в точках поворота, на рис. 14 в точке $x = x_0$), то квазиклассическое приближение при решении уравнения Шредингера было бы непригодно. Таким образом, решения уравнения Шредингера в квазиклассическом приближении типа $\psi_0(x) = e^{(i/\hbar)S_0(x)}$ строго пригодны для тех точек, которые находятся на достаточно далеком расстоянии от точки x_0 (см. рис. 14). Напишем эти решения для двух рассматриваемых областей:

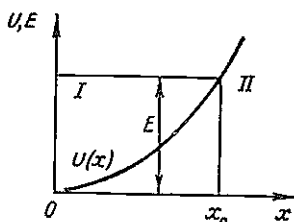


Рис. 14

Учтем следующий член в разложении (10.9) и подставим $S = S_0 + (\hbar/i)S_1$ в уравнение (10.8). Пренебрегая в (10.8) членами порядка $\hbar^2$ будем иметь $-iS''_0 + 2S'_0 S'_1/i = 0$, $S'_1 = -S''_0/2S'_0 = -p'/2p$, откуда

$$\psi_{x < x_0} = C_1 e^{(-i/\hbar) \int_x^{x_0} p dx} + C_2 e^{(i/\hbar) \int_x^{x_0} p dx}; \quad (10.13)$$

$$\psi_{x > x_0} = C'_1 e^{(-1/\hbar) \int_{x_0}^x |p| dx} + C'_2 e^{(1/\hbar) \int_{x_0}^x |p| dx}. \quad (10.14)$$

Учтем следующий член в разложении (10.9) и подставим $S = S_0 + (\hbar/i)S_1$ в уравнение (10.8). Пренебрегая в (10.8) членами порядка $\hbar^2$ будем иметь $-iS''_0 + 2S'_0 S'_1/i = 0$, $S'_1 = -S''_0/2S'_0 = -p'/2p$, откуда

$$S_1 = -\ln \sqrt{p}. \quad (10.15)$$

С учетом двух членов в разложении (10.9) получим два решения уравнения (10.6) в квазиклассическом приближении, пригодные лишь в точках x , находящихся на достаточно далеких расстояниях от x_0 , именно

$$\psi_{x < x_0} = \frac{C_1}{\sqrt{p}} e^{(-i/\hbar) \int_x^{x_0} p dx} + \frac{C_2}{\sqrt{p}} e^{(i/\hbar) \int_x^{x_0} p dx}; \quad (10.16)$$

$$\psi_{x > x_0} = \frac{C'_1}{\sqrt{|p|}} e^{(-1/\hbar) \int_{x_0}^x |p| dx} + \frac{C'_2}{\sqrt{|p|}} e^{(1/\hbar) \int_{x_0}^x |p| dx}, \quad (10.17)$$

где $|p| = \sqrt{2m_0(U(x) - E)}$ для области $U(x) > E$, которая называется классически недопустимой областью движения. Формулу (10.16) можно еще записать в виде

$$\begin{aligned} \psi_{x < x_0} = & \frac{a}{\sqrt{p}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p dx + \frac{\pi}{4} \right) + \\ & + \frac{b}{\sqrt{p}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p dx + \frac{\pi}{4} \right), \end{aligned} \quad (10.16')$$

где a и b нетрудно выразить через константы C_1 и C_2 . Почему такая запись целесообразна, покажем ниже. Установим, для каких $|x - x_0|$ можно пользоваться решениями типа (10.17) и (10.16'). Для этого разложим вначале в ряд Тейлора выражение $2m_0(E - U(x))$ в точке x_0 , ограничиваясь первым членом разложения:

$$\begin{aligned} p^2 = 2m_0(E - U(x)) & \simeq -2m_0 \left(\frac{dU}{dx} \right)_{x=x_0} (x - x_0) = \\ & = \alpha \hbar^2 (x_0 - x), \end{aligned} \quad (10.18)$$

где константа $\alpha > 0$. Подставляя (10.18) в (10.12), после преобразований получаем условие для $|x - x_0|$:

$$|x - x_0| \gg \frac{\hbar}{2p(x)} = \frac{\lambda(x)}{4\pi}, \quad (10.19)$$

т. е. $|x - x_0|$ должно быть значительно больше длины волны де Бройля.

10.3. Решения уравнения Шредингера (10.6)

вблизи «точки поворота» x_0

и их асимптотическое поведение при $x \ll x_0$ и $x \gg x_0$

Перейдем к решению уравнения (10.6) вблизи x_0 , где условие (10.19) заведомо не выполняется. Это уравнение с учетом (10.18) запишется в виде

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} \pm \alpha |x_0 - x| \psi = 0, \quad (10.20)$$

где знаки «+» и «-» соответствуют двум случаям: $x - x_0 < 0$ и $x - x_0 > 0$. Решения дифференциального уравнения (10.20) для этих двух случаев приведем в готовом виде (см. дополнение V). При этом учтем, что для достаточно больших x решение в случае $x - x_0 > 0$ должно асимптотически перейти в (10.17), а в случае $x - x_0 < 0$ асимптотически перейти в (10.16'). Итак, для $x \leq x_0$ ука-

занные решения после введения обозначения $\xi = (1/\hbar) \int_x^{x_0} p dx$ запишутся:

$$\begin{aligned} \psi_{1, x < x_0}(\xi) = a \sqrt{\frac{\pi}{2p}} \xi \{J_{1/3}(\xi) + J_{-1/3}(\xi)\} \rightarrow \frac{a}{\sqrt{p}} \times \\ \times \sin\left(\xi + \frac{\pi}{4}\right); \end{aligned} \quad (10.21)$$

$$\begin{aligned} \psi_{2, x < x_0}(\xi) = b \sqrt{\frac{\pi}{2p}} \xi \{-J_{1/3}(\xi) + J_{-1/3}(\xi)\} \rightarrow \\ \rightarrow \frac{b}{\sqrt{p}} \cos\left(\xi + \frac{\pi}{4}\right), \end{aligned} \quad (10.22)$$

где $J_{\pm 1/3}(\xi)$ — функция Бесселя от вещественного аргумента ξ . Как видно из (10.21) и (10.22), введение фазы $\pi/4$ в (10.16') вполне целесообразно. Другого вида будут решения дифференциального уравнения (10.20) для $x \gg x_0$, которые после введения обозначения $\xi' = (1/\hbar) \int_{x_0}^x p dx$ запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \psi_{1, x > x_0}(\xi') = a \sqrt{\frac{\pi}{2|p|}} \xi' \{-I_{1/3}(\xi') + I_{-1/3}(\xi')\} \rightarrow \\ \rightarrow \frac{a}{2\sqrt{|p|}} e^{-\xi'}; \end{aligned} \quad (10.23)$$

$$\begin{aligned}\psi_{2, x > x_0}(\xi') &= b \sqrt{\frac{\pi}{2|p|}} \xi' \{I_{1/3}(\xi') + I_{-1/3}(\xi')\} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{b}{\sqrt{|p|}} e^{\xi'},\end{aligned}\quad (10.24)$$

где $I_{\pm 1/3}(\xi')$ — функции Бесселя от мнимого аргумента. Связь между функциями $J_n(\xi)$ и $I_n(\xi)$ задается равенством $I_n(\xi) = i^{-n} J_n(i\xi)$. Необходимо отметить, что для $x = x_0$ имеет место

$$\begin{aligned}\psi_{1, x < x_0}(\xi = 0) &= \psi_{1, x > x_0}(\xi' = 0); \\ \psi_{2, x < x_0}(\xi = 0) &= \psi_{2, x > x_0}(\xi' = 0).\end{aligned}\quad (10.25)$$

Таким образом, функции ψ_1 и ψ_2 непрерывны («сшиты») во всем диапазоне переменной x .

10.4. Условие квантования

Покажем, что, используя решения уравнения (10.6) в квазиклассическом приближении вида (10.21) при движении частицы в потенциальной яме (рис. 15), можно получить условие квантования для момента импульса частицы, подобное боровскому (см. (1.20) и (1.21)). Отметим, что решение типа (10.22) не пригодно, так как ему отвечает бесконечно возрастающая функция (10.24).

Решения уравнения (10.6) слева от точки x_2 и справа от точки x_1 согласно (10.21) будут иметь вид

$$\psi_{x < x_2} = \frac{a}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx + \frac{\pi}{4}\right); \quad (10.26)$$

$$\psi_{x > x_1} = \frac{a'}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4}\right). \quad (10.27)$$

Производя «сшивание» функций (10.26) и (10.27) и их производных в точке x , получаем

$$a' \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4}\right) - a \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx + \frac{\pi}{4}\right) = 0; \quad (10.28)$$

$$a' \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4}\right) + a \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx + \frac{\pi}{4}\right) = 0. \quad (10.29)$$

Чтобы a и a' не равнялись нулю, необходимо выполнение условия

$$\left| \begin{array}{cc} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4}\right) & -\sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx + \frac{\pi}{4}\right) \\ \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4}\right) & \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx + \frac{\pi}{4}\right) \end{array} \right| = 0, \quad (10.30)$$

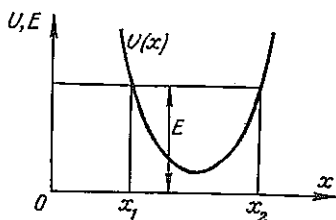


Рис. 15

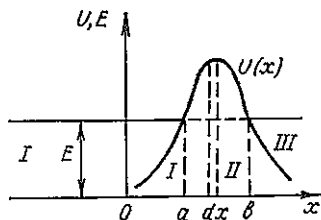


Рис. 16

откуда получается равенство

$$\sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx + \frac{\pi}{2}\right) = 0. \quad (10.31)$$

Из (10.31) следует

$$\int_{x_1}^{x_2} p dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \hbar \quad (10.32)$$

(здесь учитываем, что $\int_{x_1}^{x_2} p dx > 0$). И наконец, интеграл по замкнутому контуру

$$\oint p dx = 2\pi \hbar \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (10.33)$$

т. е. получено условие квантования, совпадающее при больших n с условием квантования Бора. Условие же квантования по Бору имеет вид

$$\oint p dx = 2\pi \hbar n. \quad (10.34)$$

Изложенный в пп. 10.1—10.4 квазиклассический метод решения уравнения Шредингера называется *методом Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна* (методом ВКБ).

10.5. Потенциальный барьер произвольной формы

Обобщим формулу (9.26) для коэффициента прозрачности D при прохождении частицы через прямоугольный потенциальный барьер шириной d (см. 9.2), применяя квазиклассическое приближение, на случай потенциального барьера любой формы с плавно изменяющейся функцией $U(x)$ (рис. 16). Область II ($U(x) > E$) определяется здесь участком (a, b) . Заметим, что из (9.26) при $U = \text{const}$ следует

$$D(d) = D_0' e^{-2kd_1} e^{-2kd_2}, \quad (10.35)$$

если $d = d_1 + d_2$. Разобьем потенциальный барьер на бесконечно узкие прямоугольные полосы и к каждой паре соседних полос применим правило (10.35). Тогда можно ожидать, что коэффициент прозрачности для рассматриваемого потенциального барьера, задаваемого функцией $U(x)$, будет иметь вид

$$D = C e^{(-2/\hbar) \int_a^b \sqrt{2m_0(U(x) - E)} dx}, \quad (10.36)$$

где C — некоторая константа. Более точные расчеты D с помощью (10.16), (10.16'), (10.17) с учетом соотношений (10.21) — (10.24) дают тот же экспоненциальный множитель в коэффициенте прозрачности, причем оказывается, что константа C близка к единице. Прделаем эти расчеты.

Как видно из рис. 16, точки a и b делят потенциальный барьер на области I, II, III, для которых напомним волновые функции в квазиклассическом приближении, пригодные в точках x , достаточно удаленных от a и b . Итак, используя (10.16), (10.16') и (10.17), будем иметь

$$\begin{aligned} \psi_{\text{I}}(x < a) = \frac{1}{\sqrt{p}} (a_1 e^{i((1/\hbar) \int_x^a p dx + \pi/4)} + \\ + b_1 e^{-i((1/\hbar) \int_x^a p dx + \pi/4)}); \end{aligned} \quad (10.37)$$

$$\begin{aligned} \psi_{\text{II}}(x > a) = \frac{1}{\sqrt{|p|}} (a_2 e^{(-1/\hbar) \int_a^x |p| dx} + \\ + b_2 e^{(1/\hbar) \int_a^x |p| dx}); \end{aligned} \quad (10.38)$$

$$\begin{aligned}\Psi_{III}(x > b) = & \frac{1}{\sqrt{p}} \left(a_3 e^{i((1/\hbar) \int_b^x p dx + \pi/4)} + \right. \\ & \left. + b_3 e^{-i((1/\hbar) \int_b^x p dx + \pi/4)} \right). \quad (10.39)\end{aligned}$$

Найдем связь между коэффициентами a_1, b_1, a_2, b_2 и a_3, b_3 .

Перепишем (10.37) в виде (10.16'):

$$\begin{aligned}\Psi_I(x < a) = & \frac{1}{\sqrt{p}} \left\{ (a_1 + b_1) \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p dx + \frac{\pi}{4} \right) + \right. \\ & \left. + i(a_1 - b_1) \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p dx + \frac{\pi}{4} \right) \right\}. \quad (10.37')\end{aligned}$$

Сравнивая (10.37') с (10.38) и принимая во внимание соотношения (10.21), (10.23), а также (10.22), (10.24), устанавливаем связь между коэффициентами a_1, b_1 и a_2, b_2 :

$$a_1 + b_1 = b_2; \quad i(a_1 - b_1) = 2a_2,$$

откуда

$$a_1 = \frac{1}{2} (b_2 - 2ia_2); \quad b_1 = \frac{1}{2} (b_2 + 2ia_2). \quad (10.40)$$

Если учесть, что имеет место

$$\begin{aligned}-\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p| dx &= -\frac{1}{\hbar} \int_a^b |p| dx + \frac{1}{\hbar} \int_x^b |p| dx \equiv \\ &\equiv -\gamma + \frac{1}{\hbar} \int_x^b |p| dx, \quad (10.41)\end{aligned}$$

(10.38) можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned}\Psi_{II}(x > a) &= \Psi_{II}(x < b) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{|p|}} \left(a_2 e^{-\gamma} e^{(1/\hbar) \int_x^b |p| dx} + b_2 e^{\gamma} e^{(-1/\hbar) \int_x^b |p| dx} \right). \quad (10.38')\end{aligned}$$

Сравнивая (10.38') с (10.39) с учетом (10.22) и (10.24), получаем связь между коэффициентами a_2, b_2 и a_3, b_3 :

$$a_3 + b_3 = a_2 e^{-\gamma}; \quad i(a_3 - b_3) = 2b_2 e^{\gamma}. \quad (10.42)$$

Учитывая то, что отраженной волны в области III не должно быть, положим $b_3=0$. Тогда $a_2=a_3e^\gamma$, $b_2=ia_3e^{-\gamma/2}$ и, используя (10.40), будем иметь

$$a_1 = -ia_3 \left(e^\gamma - \frac{1}{4} e^{-\gamma} \right); \quad b_1 = ia_3 \left(e^\gamma + \frac{1}{4} e^{-\gamma} \right). \quad (10.43)$$

Волновая функция, задаваемая (10.37), представляет собой сумму двух функций. Первая из них (с коэффициентом a_1) описывает движение частицы в отрицательном направлении оси x (из-за наличия x в нижнем пределе интеграла в экспоненте). Это отраженная волна. Вторая функция (с коэффициентом b_1) описывает движение частицы в положительном направлении оси x

(и здесь играет роль нижний предел интеграла $\int_x^a p dx^*$).

Это падающая волна. Поэтому коэффициент прозрачности, рассчитанный с помощью плотностей тока вероятностей (см. 9.1) с использованием (10.43), равен

$$\begin{aligned} D &= \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{|j_{II}^{(+)}|}{|j_I^{(+)}|} = \frac{|a_3|^2}{|b_1|^2} = \frac{1}{(e^\gamma + e^{-\gamma/4})^2} = \\ &= \frac{1}{e^{2\gamma} + (1/2) + (1/16)e^{-2\gamma}} \simeq e^{-2\gamma} = \\ &= e^{(-2/\hbar) \int_a^b \sqrt{2m_0(U-E)} dx}. \end{aligned} \quad (10.44)$$

Таким образом, более точный расчет D в приближении ВКБ дал также формулу (10.36) с константой $C \simeq 1$.

Аналогично можно подсчитать и коэффициент отражения R . С учетом (10.43) будем иметь

$$\begin{aligned} R &= \lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{|j_I^{(-)}|}{|j_I^{(+)}|} = \frac{|a_1|^2}{|b_1|^2} = \frac{(e^\gamma - e^{-\gamma/4})^2}{(e^\gamma + e^{-\gamma/4})^2} \simeq \frac{1 - e^{-2\gamma/2}}{1 + e^{-2\gamma/2}} \simeq \\ &\simeq 1 - e^{-2\gamma}. \end{aligned} \quad (10.45)$$

Из (10.44) и (10.45) вытекает $D + R \simeq 1$, как это и должно быть.

*) В самом деле, при $p=\text{const}$ функция $\psi = (b_1/\sqrt{p}) e^{-i(1/\hbar) \int_x^a p dx} = Ce^{ipx}$, т. е. ψ превращается в пространственную часть падающей волны де Бройля.

10.6. Теория α -распада

Применим теорию прохождения частицы через потенциальный барьер произвольной формы, изложенную в предыдущем пункте, к случаю α -распада сферического ядра в предположении, что α -частица находится внутри ядра как самостоятельная частица (если же она образуется, то вероятность образования значительно превышает вероятность испускания ее ядром). Потенциальная энергия α -частицы здесь в предположении сферичности ядра является функцией только от одной переменной r . Схематически она представлена на рис. 17 и состоит из двух частей. Внутри ядра радиуса r_0 (эффективный радиус ядра) имеется глубокая потенциальная яма шириной $2r_0$, обусловленная большими ядерными силами притяжения, а вне ядра она равна кулоновской потенциальной энергии $2Ze^2/r$, где Ze — заряд «дочернего» ядра (первоначальный заряд ядра равен $Z'e = (Z + 2)e$). Если бы потенциальный барьер на границе ядра был бесконечно высоким (или конечной высоты, но бесконечной ширины), то α -частица внутри ядра могла бы находиться только в стационарных состояниях с определенными значениями энергии (см. 9.3 и 9.4). Но поскольку не имеет места ни то, ни другое, то существует определенная вероятность, что α -частица пройдет через потенциальный барьер. α -Распад характеризуется постоянной распада λ — вероятностью испускания α -частицы ядром в 1 с. Рассчитаем эту величину. Очевидно, что постоянная λ будет равна произведению числа «ударов» α -частицы о стенки барьера в 1 с на коэффициент прозрачности потенциального барьера согласно формуле (10.44):

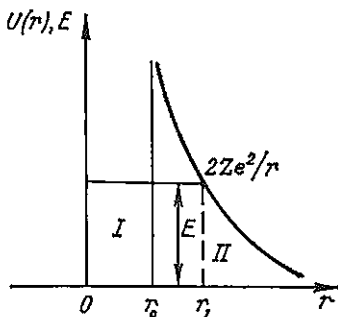


Рис. 17

$2Ze^2/r$, где Ze — заряд «дочернего» ядра (первоначальный заряд ядра равен $Z'e = (Z + 2)e$). Если бы потенциальный барьер на границе ядра был бесконечно высоким (или конечной высоты, но бесконечной ширины), то α -частица внутри ядра могла бы находиться только в стационарных состояниях с определенными значениями энергии (см. 9.3 и 9.4). Но поскольку не имеет места ни то, ни другое, то существует определенная вероятность, что α -частица пройдет через потенциальный барьер. α -Распад характеризуется постоянной распада λ — вероятностью испускания α -частицы ядром в 1 с. Рассчитаем эту величину. Очевидно, что постоянная λ будет равна произведению числа «ударов» α -частицы о стенки барьера в 1 с на коэффициент прозрачности потенциального барьера согласно формуле (10.44):

$$\lambda = \frac{v}{2r_0} e^{(-2/\hbar) \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2m_\alpha((2Ze^2/r) - E)} dr}, \quad (10.46)$$

где v , m_α , E — скорость, масса и энергия α -частицы соответственно; r_1 находим из равенства $E = 2Ze^2/r_1$ (см. рис. 17).

Чтобы взять интеграл в показателе экспоненты в (10.46), используем подстановку

$$r = \frac{2Ze^2}{E} \sin^2 u. \quad (10.47)$$

Обозначая интеграл через S , а значение u , отвечающее r_0 , через u_0 и учитывая, что при $r = r_1$ имеет место $u_1 = \pi/2$, получаем после интегрирования

$$S = \sqrt{\frac{m_\alpha}{2E}} 2Ze^2 (\pi - 2u_0 - \sin 2u_0). \quad (10.48)$$

Так как $\sin^2 u_0 = r_0/r_1 = r_0 E / 2Ze^2 \ll 1$ (например, для ${}^{238}_{92}\text{U}$ при $E = 6,6 \cdot 10^{-6}$ эрг и $r_0 = 1,2 \text{ A}^{1/3} \cdot 10^{-13} \text{ см}^*$), $\sin^2 u_0 \simeq 1/10$, то, разлагая $\sin 2u_0$ и u_0 по степеням r_0/r и ограничиваясь первым членом разложения, будем иметь

$$S = \sqrt{\frac{m_\alpha}{2E}} 2Ze^2 \left(\pi - 4 \sqrt{\frac{Er_0}{2Ze^2}} \right). \quad (10.49)$$

Преобразуя $v/2r_0 = m_\alpha v / 2m_\alpha r_0 = p / 2m_\alpha r_0$ и используя соотношение неопределенностей $pr \simeq \hbar$, получаем

$$\lambda \simeq \frac{\hbar}{2m_\alpha r_0^2} e^{\{-(4\pi Ze^2/\hbar) \sqrt{m_\alpha/2E} + (8e/\hbar) \sqrt{m_\alpha Z r_0}\}}. \quad (10.50)$$

Если учесть равенство $T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$, где $T_{1/2}$ — период полураспада, то из (10.50) вытекает следующая зависимость $\lg T_{1/2}$ от E , известная под названием *закона Гейгера — Нэттола*:

$$\lg T_{1/2} = C + D/\sqrt{E}, \quad (10.51)$$

где C и D — константы (для ядра с определенными Z и A).

10.7. Холодная эмиссия

Холодная эмиссия — это эмиссия электронов металлом под воздействием внешнего, достаточно сильного электрического поля при низких температурах. Для объяснения этого явления исходят из представления о движении свободных электронов металла в потенциальной яме определенной глубины U_0 (рис. 18). Чтобы извлечь электрон из металла, необходимо сообщить ему соответствующую энергию, называемую *работой выхода* W .

*) Здесь A — массовое число ядра.

Теоретически W определяется следующим образом. Хотя мы рассматриваем только одномерную потенциальную яму, нетрудно показать (см. дополнение VI), что и в трехмерной потенциальной яме электроны будут обладать дискретными значениями энергии. Правда, из-за больших размеров ямы соседние уровни весьма мало отличаются друг от друга. Согласно принципу Паули (см. 28.4) на одном и том же уровне не может находиться больше двух электронов, причем они должны обладать двумя различными проекциями спина. Поэтому при абсолютном нуле температуры уровни заполняются электронами постепенно вплоть до некоторого самого высокого уровня $E_{\max}$, так называемого *уровня Ферми*. Тогда работа выхода будет равна

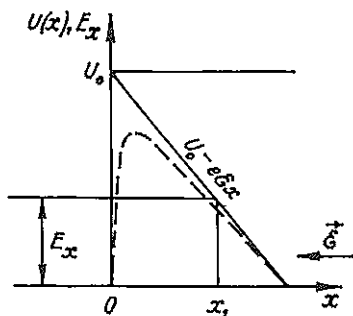


Рис. 18

$$W = U_0 - E_{\max}. \quad (10.52)$$

Расчет показывает (см. дополнение VII), что $E_{\max}$ значительно меньше U_0 .

Допустим теперь, что на металл действует внешнее постоянное электрическое поле $\mathcal{E}$, направленное перпендикулярно к его поверхности (см. рис. 18). Выберем ось x в противоположном направлении с началом на поверхности металла и покажем, что в этом направлении глубина потенциальной ямы несколько уменьшится, а ширина соответствующего потенциального барьера сузится. Потенциальная энергия электрона вне металла будет равна $U_0 - e\mathcal{E}x$ (заряд электрона равен $-e$, $e > 0$, электрическое поле равно $-\mathcal{E}$). Учтем также, что на электрон действует индуцированный им заряд на поверхности металла. Как известно из электродинамики, действие этого заряда на электрон эквивалентно действию фиктивного заряда $+e$, помещенного на том же расстоянии от поверхности металла внутри него, причем сила этого «электрического изображения» равна $-e^2/4x^2$, а соответствующая потенциальная энергия равна $-e^2/4x$. Таким образом, полная потенциальная энергия электро-

на на расстоянии x от поверхности металла будет иметь вид

$$U(x) = U_0 - e \mathcal{E} x - e^2/4x. \quad (10.53)$$

На рис. 18 функция $U(x)$ представлена пунктирной кривой, а основная часть ее $U_1 = U_0 - e \mathcal{E} x$ — сплошной.

Найдем максимум функции $U(x)$. Для этого положим $dU(x)/dx = 0$ и с учетом того, что x должно быть больше нуля, получим

$$U_{\max} = U_0 - \sqrt{e^3 \mathcal{E}}. \quad (10.54)$$

Как видим, высота барьера под действием внешнего поля $\mathcal{E}$ несколько снизилась, вследствие чего уменьшилась и работа выхода

$$W' = W - \sqrt{e^3 \mathcal{E}}. \quad (10.55)$$

Из (10.55) следует, что при $\mathcal{E} = W^2/e^3$ работа выхода равна нулю и электроны начнут выходить из металла. Но опыт показывает, что эмиссия электронов имеет место при значительно меньших $\mathcal{E}$. Это может быть объяснено лишь туннельным эффектом.

Коэффициент прозрачности потенциального барьера согласно (10.44) в применении к рассматриваемому случаю при пренебрежении силой «электрического изображения» *) будет равен согласно (10.36) (см. рис. 18):

$$D = \exp \left[\left(-\frac{2}{\hbar} \right) \left(\int_0^{x_1} \sqrt{U_0 - e \mathcal{E} x - E_x} dx \right) \sqrt{2m_0} \right] = \\ = \exp [(-2/\hbar) \sqrt{2m_0} S], \quad (10.56)$$

где E_x — часть энергии электрона, соответствующая его x -компоненте импульса, т. е. если энергия свободного электрона внутри металла равна

$$E = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m_0, \text{ то } E_x = p_x^2/2m_0.$$

Координата x_1 определяется из равенства

$$U_0 - e \mathcal{E} x_1 - E_x = 0, \quad (10.57)$$

именно

$$x_1 = \frac{U_0 - E_x}{e \mathcal{E}}. \quad (10.58)$$

*) Учет ее мало меняет конечный результат. Без учета силы «электрического изображения» задача о холодной эмиссии фактически сводится к решению задачи о движении электрона в постоянном однородном электрическом поле методом ВКБ.

Интеграл S в (10.56) легко берется:

$$S = \int_0^{x_1} dx \sqrt{U_0 - e\mathcal{E}x - E_x} = \sqrt{e\mathcal{E}} \int_0^{x_1} dx \sqrt{x_1 - x} = \\ = \frac{2}{3} x_1^{3/2} \sqrt{e\mathcal{E}} = \frac{2}{3e\mathcal{E}} (U_0 - E_x)^{3/2}. \quad (10.59)$$

Обозначив величину $4((U_0 - E_x)^{3/2}/3e\hbar) \sqrt{2m_0}$ через $\mathcal{E}_0$, получим для коэффициента прозрачности формулу (согласно (10.56) и (10.59))

$$D = e^{-\mathcal{E}_0/\mathcal{E}}, \quad (10.60)$$

а для тока холодной эмиссии, который пропорционален коэффициенту прозрачности D , — соотношение

$$J = J_0 e^{-\mathcal{E}_0/\mathcal{E}}. \quad (10.61)$$

Поскольку $U_0 > E_x$, характер зависимости J от $\mathcal{E}$ тот же для всех E_x . Эта зависимость и была обнаружена на опыте.

§ 11. ЛИНЕЙНЫЙ КВАНТОВЫЙ ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

11.1. Энергетические уровни и волновые функции линейного квантового гармонического осциллятора

Из классической механики известно, что формулой $x = a \cos(\omega_0 t + \varphi)$, где x — отклонение осциллятора от положения равновесия; a — амплитуда; ω_0 — частота колебаний; t — время; φ — начальная фаза, описывается движение линейного гармонического осциллятора. Функция же Гамильтона для линейного гармонического осциллятора имеет вид

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{kx^2}{2}, \quad (11.1)$$

где силовая константа $k = m_0 \omega_0^2$; m_0 — масса осциллятора. В классической механике выражение для потенциальной энергии $U(x) = kx^2/2$ верно только для малых отклонений от положения равновесия. Для больших отклонений следует учитывать поправки на *ангармоничность*: $U(x) = (kx^2/2) + \lambda x^3 + \mu x^4 + \dots$

Ставим задачу: найти энергетические уровни и волновые функции линейного квантового гармонического

осциллятора без учета ангармонических поправок в $U(x)$ *). Согласно первой основной аксиоме квантовой механики зависимость (11.1) перейдет в зависимость между операторами:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_0 \omega_0^2}{2} x^2. \quad (11.2)$$

Как видно, $\hat{H}$ не зависит от времени явно. Поэтому следует решать уравнение Шредингера для стационарных состояний:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (11.3)$$

или в явном виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{m_0 \omega_0^2}{2} x^2 \psi = E\psi. \quad (11.4)$$

Как известно, в случае стационарных состояний зависимость волновой функции от времени гармоническая.

Для упрощения (11.4) введем новую переменную $\xi = x/x_0$, где $x_0 = \sqrt{\hbar/m_0 \omega_0}$; ξ — безразмерная величина. Используя подстановку $x = x_0 \xi$, находим $d^2\psi/dx^2$:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{d\psi}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} = \frac{1}{x_0} \frac{d\psi}{d\xi}; \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{1}{x_0^2} \frac{d^2\psi}{d\xi^2}. \quad (11.4')$$

После подстановки (11.4') в (11.4), несложных преобразований и введения обозначения

$$2E/\hbar\omega_0 = \lambda, \quad (11.4'')$$

получаем безразмерное волновое уравнение для квантового гармонического осциллятора:

$$(d^2\psi/d\xi^2) + (\lambda - \xi^2)\psi = 0. \quad (11.5)$$

Функция ψ должна быть однозначной и конечной во всем пространстве: $-\infty < \xi < \infty$, а на $\pm\infty$ должна равняться нулю. Произведем подстановку:

$$\psi = e^{-\alpha\xi^2} v(\xi), \quad (11.6)$$

где

$$v(\xi) = \sum_{v=0}^{\infty} a_v \xi^v. \quad (11.7)$$

*) Как эти поправки можно учесть, будем рассматривать в гл. V (см. 15.4).

Такой подстановкой можно устранить в дифференциальном уравнении (11.5) особые точки на $\pm\infty$. Относительно a необходимо сказать, что оно должно быть положительным, т. е. $a > 0$, так как ψ только в этом случае может равняться нулю на $\pm\infty$. Используя подстановку (11.6), находим производные $d\psi/d\xi$ и $d^2\psi/d\xi^2$:

$$\begin{aligned}\frac{d\psi}{d\xi} &= -2a\xi e^{-a\xi^2} v + e^{-a\xi^2} v'; \\ \frac{d^2\psi}{d\xi^2} &= -2ae^{-a\xi^2} v + 4a^2\xi^2 e^{-a\xi^2} v - 4a\xi e^{-a\xi^2} v' + e^{-a\xi^2} v''.\end{aligned}\quad (11.8)$$

Подставляя (11.8) в (11.5) и сокращая на $e^{-a\xi^2}$, получаем

$$v'' - 4a\xi v' + (\lambda - \xi^2 - 2a + 4a^2\xi^2)v = 0.$$

Теперь a подберем так, чтобы устранить особые точки на $\pm\infty$: $\xi^2(1 - 4a^2) = 0$, $4a^2 = 1$, но $a > 0$, значит, $a = 1/2$ и

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} v(\xi). \quad (11.6')$$

Для функции $v(\xi)$ будем иметь дифференциальное уравнение

$$v'' - 2\xi v' + (\lambda - 1)v = 0. \quad (11.9)$$

Чтобы найти ряд (11.7), необходимо получить рекуррентную формулу для коэффициентов этого ряда a_v . Подставляя (11.7) в (11.9) и приравнявая нулю коэффициенты при одинаковых степенях ξ , например при ξ^v , находим

$$(v+2)(v+1)a_{v+2} - 2va_v + (\lambda-1)a_v = 0,$$

откуда

$$a_{v+2} = \frac{2v+1-\lambda}{(v+2)(v+1)} a_v. \quad (11.10)$$

Зная a_v , можно найти a_{v+2} . Если $a_0 \neq 0$, а $a_1 = 0$, выразим все коэффициенты в ряду с помощью a_0 (и с помощью a_1 , если $a_0 = 0$, а $a_1 \neq 0$). Функция $v(\xi)$, очевидно, непрерывна и однозначна. К степенному ряду $v(\xi)$ необходимо предъявить следующие требования: во-первых, сходимости и, во-вторых, чтобы $\psi(\pm\infty) = 0$. Относительно сходимости ряда можно сказать, что он сходится, так как $a_{v+2}/a_v \simeq 2/v \rightarrow 0$, но оказывается, что $v(\xi)$ ведет себя на $\pm\infty$ как e^{ξ^2} и, значит, $\psi(\pm\infty) \neq 0$. Покажем это. Используем разложение

$$e^{\xi^2} = 1 + \frac{\xi^2}{1!} + \frac{\xi^4}{2!} + \frac{\xi^6}{3!} + \dots + \frac{\xi^v}{(v/2)!} + \dots$$

Возьмем отношение соседних коэффициентов. В ряду $e^{\xi^2} = \sum b_v \xi^v$ имеем только четные члены. Найдем отношение

$$\frac{b_{v+2}}{b_v} = \frac{(v/2)!}{((v+2)/2)!} = \frac{(v/2)!}{((v/2)+1)!} \simeq \frac{2}{v} \rightarrow 0.$$

Значит, $v(\xi)$ на $\pm\infty$ ведет себя как e^{ξ^2} и функция (11.6) $\psi(\xi) \simeq e^{(1/2)\xi^2} \neq 0$ на $\pm\infty$. Итак, степенной ряд нельзя взять в качестве решения уравнения (11.9). Если оборвать ряд на некотором члене, то получим полином, который после умножения на $e^{-\xi^2/2}$ будет равняться нулю на $\pm\infty$. Это можно сделать, так как параметр λ не определен. Последнее следует из соотношения $\lambda = 2E/\hbar\omega_0$, где E еще не определено. Если положить $\lambda = 2n+1$, $n = 0, 1, 2, \dots$, то $v(\xi)$ будет полиномом n -й степени:

$$v(\xi) = v_n(\xi). \quad (11.10')$$

Это вытекает из рекуррентной формулы (11.10), если приравнять к нулю числитель ее правой части при $v=n$. Тогда согласно (11.6') и (11.7) окончательно получим

$$\psi_n = e^{-\xi^2/2} v_n(\xi). \quad (11.11)$$

Из равенства $\lambda = 2n+1$ следует, что энергия квантового гармонического осциллятора квантуется. Действительно, $2E/\hbar\omega_0 = 2n+1$ (см. (11.4'')) и

$$E_n = (\hbar\omega_0/2)(2n+1), \quad (11.12)$$

где $n=0, 1, 2, \dots$ — квантовое число.

Линейными гармоническими квантовыми осцилляторами главным образом моделируются колебания ядер в двухатомных молекулах, ионов в кристаллах, колебания поверхности сферически симметричных ядер.

Из (11.12) следует, что, во-первых, уровни энергии квантового гармонического осциллятора находятся на одинаковых расстояниях друг от друга и, во-вторых, минимальная энергия квантового осциллятора отлична от нуля. Энергия $E_0 = \hbar\omega_0/2$ называется *нулевой*. Наличие ее у осциллятора следует также из соотношения неопределенностей (см. 11.3). Опыты по рассеянию света на кристаллах доказывают существование нулевой энергии у атомов, совершающих малые колебания. Если бы у них отсутствовала нулевая энергия, то рассеяние света должно было бы быть все слабее по мере охлаждения кри-

сталлов, так что при абсолютном нуле оно должно было бы полностью отсутствовать. В действительности этого не наблюдается. Хотя при понижении температуры рассеяние света ослабевает, но оно ослабевает таким образом, что эффективное сечение рассеяния стремится к некоторому своему предельному значению.

В классической механике расстояние осциллятора от положения равновесия задается формулой $x = a \cos(\omega_0 t + \varphi)$. Энергия его пропорциональна квадрату амплитуды a^2 , которая может уменьшаться до нуля, т. е. классический осциллятор может покоиться. Квантовый же осциллятор никогда не покоится и в самом низком состоянии совершает так называемые нулевые колебания.

Установим явный вид волновых функций линейного квантового гармонического осциллятора, задаваемых соотношениями (11.7), (11.10) и (11.11). Прежде всего отметим, что с учетом равенства $\lambda = 2n + 1$ дифференциальное уравнение (11.9) запишется в виде

$$v''_n - 2\xi v'_n + 2nv_n = 0. \quad (11.9')$$

Из математики известно, что решениями этого уравнения являются полиномы Чебышева — Эрмита:

$$v_n(\xi) = C_n H_n(\xi) = C_n (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}, \quad (11.13)$$

где C_n — нормировочная константа. В явном виде

$$H_n(\xi) = 2^n \xi^n - 2^{n-1} \binom{n}{2} \xi^{n-2} + 2^{n-2} \cdot 1 \cdot 3 \binom{n}{4} \xi^{n-4} - \\ - 2^{n-3} \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \binom{n}{6} \xi^{n-6} + \dots, \quad (11.14)$$

где $\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$.

Пронормируем функцию ψ_n (11.11), учитывая (11.13) и (11.14). Из условия нормировки следует

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2 dx = x_0 C_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = \\ = (-1)^n x_0 C_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} d\xi = 1. \quad (11.15)$$

Напомним, что $d/d\xi$ — антиэрмитов оператор (см. 3.1). Применяя правило (3.18) к соотношению (11.15), будем иметь

$$x_0 C_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} d\xi = 1.$$

Так как согласно (11.14) $d^n H_n(\xi)/d\xi^n = 2^n n!$, то получим

$$2^n n! x_0 C_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 2^n n! x_0 C_n^2 \sqrt{\pi} = 1,$$

откуда

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n! x_0 \sqrt{\pi}}}. \quad (11.16)$$

Окончательно функция ψ_n примет вид

$$\psi_n = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n! x_0 \sqrt{\pi}}} e^{1/2 (x/x_0)^2} \frac{d^n e^{-(x/x_0)^2}}{d(x/x_0)^n}. \quad (11.17)$$

Из (11.17) видно, что функция ψ_n вещественна.

Покажем, что функции ψ_n и $\psi_{n'}$ при $n' \neq n$ ортогональны друг к другу, т. е. $(\psi_{n'}, \psi_n) = 0$. С этой целью напишем дифференциальные уравнения, которым они удовлетворяют. Это будут уравнения (11.5) при $\lambda = 2n + 1$ и $\lambda = 2n' + 1$:

$$(d^2 \psi_n / d\xi^2) + (2n + 1 - \xi^2) \psi_n = 0; \quad (11.18)$$

$$(d^2 \psi_{n'} / d\xi^2) + (2n' + 1 - \xi^2) \psi_{n'} = 0. \quad (11.19)$$

Умножая скалярно равенство (11.18) слева на $\psi_{n'}$ и (11.19) справа на ψ_n и отнимая сторонами, получаем

$$\left(\psi_{n'}, \frac{d^2 \psi_n}{d\xi^2} \right) - \left(\frac{d^2 \psi_{n'}}{d\xi^2}, \psi_n \right) = 2(n - n') (\psi_{n'}, \psi_n). \quad (11.20)$$

Вследствие самосопряженности оператора $d^2/d\xi^2$ левая сторона (11.20) равна нулю и, значит, правая сторона также будет равна нулю, т. е. $(\psi_{n'}, \psi_n) = 0$.

Легко показать, исходя из (11.17), что имеет место $\psi_n(-x) = \psi_n(x)$, если n — четное число, и $\psi_n(-x) = -\psi_n(x)$, если n — нечетное число. В первом случае функция $\psi_n(x)$ называется *четной*, а во втором — *нечетной* (см. 13.2).

11.2. Квантовая и классическая вероятности местонахождения гармонического осциллятора

Найдем две первые волновые функции квантового гармонического осциллятора и исследуем их квадраты, т. е. $w_{\text{кв}}(x)$. Пусть $n=0$. Тогда согласно (11.17)

$$\psi_0(x) = e^{-1/2(x/x_0)^2} \frac{1}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}}. \quad (11.21)$$

Плотность вероятности обнаружения частицы в какой-то точке

$$w_{\text{кв}}(x) = \psi_0^2(x) = e^{-(x/x_0)^2} \frac{1}{x_0 \sqrt{\pi}}. \quad (11.22)$$

Найдем экстремум: $w'_{\text{кв}}(x) = -2(x/x_0)\psi_0^2(x) = 0$, $x = 0$. Очевидно, что при $x=0$ $w_{\text{кв}}$ будет максимальна. Но эта функция описывает самое низкое энергетическое состояние. В классическом случае в самом низком энергетическом состоянии в точке $x=0$ $w_{\text{кл}} \neq 0$, а в остальных точках $w_{\text{кл}}=0$. В квантовой механике $w_{\text{кв}}$ отлична от нуля на всем протяжении изменения x от $-\infty$ до $+\infty$ (рис. 19, а).

Положим $n=1$. Тогда $e^{\xi^2}(de^{-\xi^2}/d\xi) = -2\xi = -2(x/x_0)$
и

$$\psi_1(x) = e^{(-1/2)(x/x_0)^2} \frac{2(x/x_0)}{\sqrt{2x_0} \sqrt{\pi}}; \quad (11.23)$$

$$E_1 = \frac{3\hbar \omega_0}{2}. \quad (11.24)$$

Найдем экстремумы квантовой плотности вероятности в состоянии $n=1$, т. е. функции

$$w_{\text{кв}}(x) \equiv \psi_1^2(x) = \frac{2}{x_0 \sqrt{\pi}} e^{-(x/x_0)^2} \left(\frac{x}{x_0}\right)^2. \quad (11.25)$$

Положим $w'_{\text{кв}}(x) = 0$, именно

$$\begin{aligned} w'_{\text{кв}}(x) &= C \{\xi^2 e^{-\xi^2}\}' = C \{2\xi e^{-\xi^2} - 2\xi^3 e^{-\xi^2}\} = \\ &= 2C e^{-\xi^2} \xi (1 - \xi^2) = 0. \end{aligned}$$

Экстремумы будут в точках $\xi_1=0$, $\xi_{2,3}=\pm 1$. В точке $x=0$ будет минимум, в точках $x=\pm x_0$ будут максимумы. Сравним $w_{\text{кв}}(x)$ при $n=1$ с $w_{\text{кл}}(x)$ в предположении, что классический осциллятор обладает той же энергией,

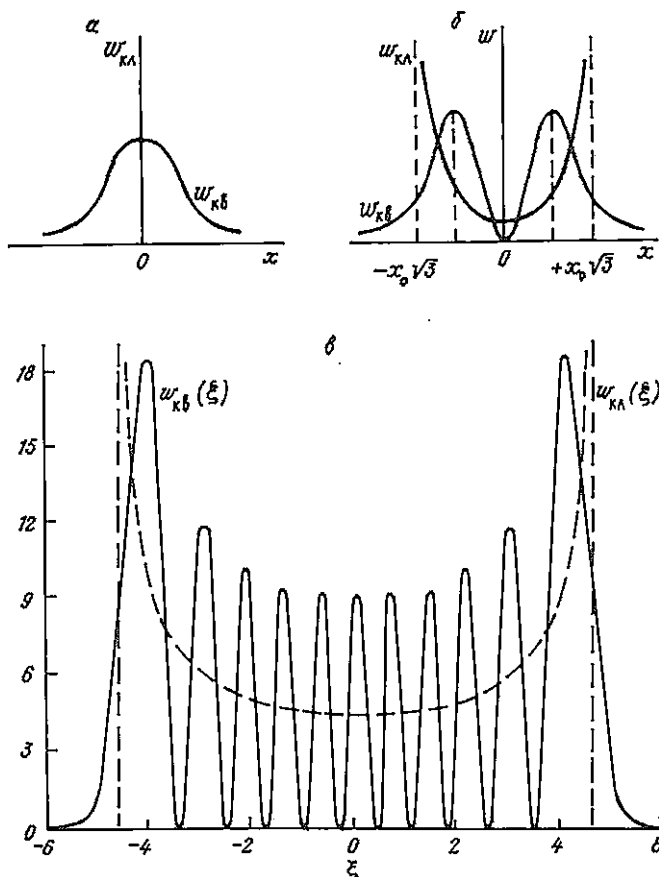


Рис. 19

что и квантовый. Закон движения классического осциллятора $x = a \cos(\omega_0 t + \varphi)$. Его энергия

$$E = \frac{m_0 v^2}{2} + \frac{m_0 \omega_0^2 x^2}{2} = \frac{m_0 \omega_0^2 a^2}{2}. \quad (11.26)$$

Энергия квантового осциллятора задается соотношением (11.24). Из равенства этих величин можно найти амплитуду. Итак, $m_0 \omega_0^2 a^2 / 2 = 3\hbar\omega_0 / 2$, откуда $a = \sqrt{3\hbar / m_0 \omega_0}$. Напомним, что $x_0 = \sqrt{\hbar / m_0 \omega_0}$. Значит, $a = x_0 \sqrt{3}$. Классический осциллятор можно найти только в пределах

$(-x_0\sqrt{3}, x_0\sqrt{3})$, в то время как квантовый осциллятор фактически может находиться на всем протяжении оси x (рис. 19, б). Очевидно, что максимумы вероятности местонахождения классического осциллятора попадают на точки поворота. Вероятность найти классический осциллятор в промежутке между точками x и $x+dx$ пропорциональна времени прохождения этого отрезка dt :

$$\omega_{\text{кл}}(x)dx = dt/T, \quad (11.27)$$

где T — период. Учитывая, что $T=2\pi/\omega_0$, $dt=dx/v$, и подставляя эти величины в (11.27), будем иметь

$$\omega_{\text{кл}}(x) = \frac{\omega_0}{2\pi a \omega_0 \sin \omega_0 t} = \frac{1}{2\pi \sqrt{a^2 - x^2}}. \quad (11.28)$$

Минимум получим, если знаменатель максимален. Это будет в точке $x=0$:

$$\omega_{\text{кл. min}} = \frac{1}{2\pi a} = \frac{1}{2\pi x_0 \sqrt{3}}. \quad (11.29)$$

Максимум же плотности вероятности $\omega_{\text{кл}}$ имеет место при $x=a$, т. е. в точке $x=x_0\sqrt{3}$. Таким образом, видно огромное различие в поведении квантового и классического осцилляторов (см. рис. 19, б). Но если находить распределение вероятности для больших n , то сходство будет проявляться. Кривая распределения плотности вероятности для классического осциллятора приблизительно параллельна подобной кривой, проходящей через максимумы кривой плотности вероятности квантового осциллятора (рис. 19, в, $n=10$). При $n \rightarrow \infty$ эти кривые становятся все более подобными.

11.3. Нулевая энергия и соотношение неопределенностей

Используя соотношение неопределенностей, покажем, что квантовый осциллятор не может иметь энергию меньше нулевой энергии $E=\hbar\omega_0/2$. Соотношение неопределенностей запишем в виде $\sqrt{(\Delta p)^2} \sqrt{(\Delta x)^2} \geq \hbar/2$, где $\hat{p}$ и $\hat{x} = x$ — канонически сопряженные операторы. Определим Δp и Δx для квантового одномерного осциллятора. Функ-

ция ψ_n^2 четная (см. 11.1). Умножая ее на x , получаем функцию нечетную, что приводит к соотношению

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n x \psi_n dx = 0. \quad (11.30)$$

Также будет равно нулю и $\bar{p}$. Действительно,

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \hat{p} \psi_n dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \frac{d\psi_n}{dx} dx = \\ &= \frac{-i\hbar}{2} \psi_n^2 \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0. \end{aligned} \quad (11.31)$$

Так как $\hat{\Delta p} = \hat{p} - \bar{p} = \hat{p}$, $\Delta x = x$, то из соотношения неопределенностей получаем $\bar{p}^2 \bar{x}^2 \geq \hbar^2/4$ и

$$\bar{x}^2 \geq \frac{\hbar^2}{4\bar{p}^2}. \quad (11.32)$$

Следовательно,

$$\bar{E} = \bar{H} = \frac{\bar{p}^2}{2m_0} + \frac{m_0 \omega_0^2 \bar{x}^2}{2} \geq \frac{\bar{p}^2}{2m_0} + \frac{m_0 \omega_0^2 \hbar^2}{8\bar{p}^2} = E^*, \quad (11.33)$$

т. е. средняя энергия не меньше E^* . Но средняя энергия не может быть меньше минимальной энергии. Значит, оценив минимум E^* , найдем минимум энергии E . Положив $dE^*/d(\bar{p}^2) = 0$, получим

$$\frac{dE^*}{d(\bar{p}^2)} = \frac{1}{2m_0} - \frac{m_0 \omega_0^2 \hbar^2}{8(\bar{p}^2)^2} = 0, \quad (11.34)$$

откуда

$$\bar{p}^2 = m_0 \omega_0 \hbar / 2. \quad (11.35)$$

Для этого значения $\bar{p}^2$ величина E^* будет минимальной и равной

$$E_{\min}^* = \frac{m_0 \omega_0 \hbar}{2 \cdot 2 \cdot m_0} + \frac{m_0 \omega_0^2 \hbar^2 \cdot 2}{8 m_0 \omega_0 \hbar} = \frac{\hbar \omega_0}{2}. \quad (11.36)$$

Таким образом, из (11.33) получим

$$\bar{E} \geq \hbar \omega_0 / 2. \quad (11.37)$$

11.4. Осциллятор в различных представлениях

Импульсное представление. На основе теории представлений оператор импульса в своем собственном представлении имеет вид оператора умножения (6.36), а оператор координаты $\hat{x} = i\hbar(d/dp)$ (6.38), так что уравнение (11.4) запишется в виде

$$\left(\frac{-m_0 \omega_0^2 \hbar^2}{2} \frac{d^2}{dp^2} + \frac{p^2}{2m_0} \right) \varphi(p) = E \varphi(p), \quad (11.38)$$

где $\varphi(p)$ — волновая функция линейного квантового гармонического осциллятора в p -представлении. Чтобы получить безразмерное дифференциальное уравнение для функции $\varphi(p)$, разделим обе части (11.38) на $\hbar\omega_0/2$ и введем замену переменных

$$p = x_0 m_0 \omega_0 \eta, \quad (11.39)$$

где $x_0 = \sqrt{\hbar/m_0 \omega_0}$ (см. 11.1), и обозначим $\lambda = 2E/\hbar \omega_0$. Тогда (11.38) примет вид

$$\frac{d^2 \varphi(\eta)}{d\eta^2} + (\lambda - \eta^2) \varphi(\eta) = 0. \quad (11.40)$$

Уравнение (11.40) совпадает по виду с (11.5). Поэтому согласно (11.17) решение его можно написать так:

$$\varphi_n(p) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n! p_0} \sqrt{\pi}} e^{(1/2)(p/p_0)^2} \frac{d^n e^{-(p/p_0)^2}}{d(p/p_0)^n}, \quad (11.41)$$

где $p_0 = x_0 m_0 \omega_0$, а возможные значения энергии будут задаваться формулой (11.12).

Матричное представление. Одним из матричных представлений является представление Гейзенберга, если оператор полной энергии $\hat{H}$ обладает дискретным спектром собственных значений. В этом случае базисными функциями будут функции $\psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$, где $\psi_n(x)$ — собственные функции, а E_n — собственные значения оператора $\hat{H}$. Найдем E_n — энергетические уровни осциллятора, используя представление Гейзенберга.

Согласно (8.58) и с учетом того, что $U(x) = m_0 \omega_0^2 x^2/2$ (см. (11.2)), должно выполняться

$$\frac{d^2 \hat{x}}{dt^2} \equiv \ddot{\hat{x}} = -\frac{1}{m_0} \frac{dU(x)}{dx} = -\omega_0^2 \hat{x} \equiv -\omega_0^2 \hat{x}. \quad (11.42)$$

Напишем (11.42) в представлении Гейзенберга:

$$\ddot{x}_{mn} = -\omega_0^2 x_{mn}(t) = -\omega_0^2 x_{mn} e^{i\omega_{mn}t}, \quad (11.43)$$

где $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$. Однако поскольку матричный элемент

$$x_{mn}(t) = x_{mn} e^{i\omega_{mn}t}, \quad (11.44)$$

то прямое двукратное дифференцирование по времени этого элемента даст

$$\ddot{x}_{mn} = -\omega_{mn}^2 x_{mn}(t) = -\omega_{mn}^2 x_{mn} e^{i\omega_{mn}t}. \quad (11.45)$$

Сравнивая (11.45) с (11.43), получаем

$$(\omega_0^2 - \omega_{mn}^2) x_{mn} = 0. \quad (11.46)$$

Из (11.46) следует: $x_{nn} = 0$, так как $\omega_{nn} = 0$, и $x_{mn} \neq 0$ лишь для $\omega_{mn} = \pm\omega_0$, т. е. $E_m - E_n = \pm\hbar\omega_0$, так что для заданного n будут отличны от нуля лишь такие матричные элементы x_{mn} , для которых $m = n \pm 1$. Схематически матрицу $\{x_{mn}(t)\}$ — оператор $\hat{x}(t)$ в гейзенберговском представлении можно записать так:

$$\{x_{mn}(t)\} = \begin{pmatrix} 0 & x_{01} e^{-i\omega_0 t} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ x_{10} e^{i\omega_0 t} & 0 & x_{12} e^{-i\omega_0 t} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & x_{21} e^{i\omega_0 t} & 0 & x_{23} e^{-i\omega_0 t} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (11.47)$$

Здесь в связи с тем, что осциллятор обладает нулевой энергией, в матрице имеются нулевые строка и столбец.

Аналогично находится матрица $\{p_{mn}(t)\}$. Так как матричный элемент $p_{mn}(t)$ с учетом (11.44) и (11.46) равен

$$p_{mn}(t) = m_0 \dot{x}_{mn} = im_0 \omega_0 x_{mn} e^{\mp i\omega_0 t}, \quad (11.48)$$

то матрица $\{p_{mn}(t)\}$ будет иметь вид

$$\{p_{mn}(t)\} = im_0 \omega_0 \times \\ \times \begin{pmatrix} 0 & -x_{01} e^{-i\omega_0 t} & 0 & \dots & 0 & \dots \\ x_{10} e^{i\omega_0 t} & 0 & -x_{12} e^{-i\omega_0 t} & \dots & 0 & \dots \\ 0 & x_{21} e^{i\omega_0 t} & 0 & \dots & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (11.49)$$

Используя квантовые скобки Пуассона $[\hat{p}, \hat{x}] = 1$, получаем следующие соотношения между элементами матриц (11.47) и (11.49):

$$x_{01} x_{10} = \frac{\hbar}{2m_0\omega_0} = \frac{x_0^2}{2}; \quad x_{12} x_{21} - x_{01} x_{10} = \frac{x_0^2}{2}; \quad \dots; \quad x_{n, n+1} x_{n+1, n} - x_{n-1, n} x_{n, n-1} = \frac{x_0^2}{2}; \quad \dots,$$

откуда вытекает равенство

$$x_{n, n+1} x_{n+1, n} = (n+1) (x_0^2/2). \quad (11.50)$$

Из (11.50) с учетом (11.47) получим

$$x_{n, n+1} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \sqrt{n+1} e^{-i\omega_0 t}; \quad x_{n, n-1} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \sqrt{n} e^{i\omega_0 t}. \quad (11.51)$$

Найдем теперь матричные элементы $H_{mn} = (p^2/2m_0)_{mn} + (m_0\omega_0^2/2) (x^2)_{mn}$, используя матрицы (11.47), (11.49) и соотношения (11.51). В результате расчетов получим диагональную матрицу с элементами

$$H_{nn} = E_n = m_0\omega_0^2 (x_{n-1, n} x_{n, n-1} + x_{n, n+1} x_{n+1, n}) = (\hbar\omega_0/2) (2n+1). \quad (11.52)$$

Представление чисел заполнения элементарных возбуждений осциллятора. Выразим оператор Гамильтона осциллятора

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + \frac{m_0\omega_0^2 \hat{x}^2}{2} \quad (11.53)$$

через сопряженные друг к другу операторы $\hat{a}^+$ и $\hat{a}$, связанные с операторами $\hat{p}$ и $\hat{x}$ соотношениями

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\hat{a}^+ + \hat{a}); \quad \hat{p} = \frac{i\hbar}{x_0\sqrt{2}} (\hat{a}^+ - \hat{a}). \quad (11.54)$$

После подстановки (11.54) в (11.53) получим

$$\hat{H} = (\hbar\omega_0/2) (\hat{a}^+ \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^+). \quad (11.55)$$

Так как $[\hat{p}, \hat{x}] = 1$, то будет иметь место

$$1 = (i\hbar/2) [(\hat{a}^+ - \hat{a}), (\hat{a}^+ + \hat{a})] = \hat{a} \hat{a}^+ - \hat{a}^+ \hat{a},$$

откуда следует

$$\hat{a} \hat{a}^+ = 1 + \hat{a}^+ \hat{a}. \quad (11.56)$$

Тогда (11.55) запишем так:

$$\hat{H} = (\hbar \omega_0 / 2) (2\hat{a}^+ \hat{a} + 1). \quad (11.57)$$

Докажем теперь соотношение

$$\hat{H} \hat{a} = \hat{a} (\hat{H} - \hbar \omega_0). \quad (11.58)$$

В самом деле, используя (11.56), будем иметь

$$\begin{aligned} \hat{H} \hat{a} &= (\hbar \omega_0 / 2) (2\hat{a}^+ \hat{a} + 1) \hat{a} = (\hbar \omega_0 / 2) \{2((\hat{a} \hat{a}^+ - 1) + \\ &+ 1) \hat{a}\} = (\hbar \omega_0 / 2) \hat{a} (2\hat{a}^+ \hat{a} + 1 - 2) = \hat{a} (\hat{H} - \hbar \omega_0). \end{aligned}$$

Аналогично доказывается равенство

$$\hat{H} \hat{a}^+ = \hat{a}^+ (\hat{H} + \hbar \omega_0). \quad (11.59)$$

Из (11.58) и (11.59) вытекает, что если имеет место

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n, \quad (11.60)$$

где E_n и ψ_n — собственные значения и функции оператора $\hat{H}$, то этому же уравнению будут удовлетворять также функции, пропорциональные $\hat{a} \psi_n$ и $\hat{a}^+ \psi_n$, принадлежащие собственным значениям $E_n - \hbar \omega_0$ и $E_n + \hbar \omega_0$ соответственно. Очевидно, из (11.59) следует

$$\begin{aligned} \hat{H} (\hat{a}^+)^n &= \hat{a}^+ (\hat{H} + \hbar \omega) (\hat{a}^+)^{n-1} = \dots = \\ &= (\hat{a}^+)^n (\hat{H} + n \hbar \omega_0). \end{aligned} \quad (11.61)$$

Поскольку операторы $\hat{a}^+$ и $\hat{a}$ сопряжены друг к другу, то имеет место $\hat{a}^+ \hat{a} \geq 0$ (см. 7.1).

Следовательно, минимальным собственным значением оператора энергии может быть $E_0 = \hbar \omega_0 / 2$ и уравнение (11.60) примет вид

$$\hat{H} \psi_0 = (\hbar \omega_0 / 2) \psi_0, \quad (11.62)$$

где ψ_0 — собственная функция оператора $\hat{H}$, принадле-

жающая этому значению. Из (11.60) — (11.62) тогда вытекает, что все собственные функции оператора $\hat{H}$ могут быть представлены в виде

$$\psi_n = A_n (\hat{a}^+)^n \psi_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (11.63)$$

где A_n — константа, а соответствующие собственные значения будут задаваться формулой

$$E_n = (\hbar\omega_0/2) (2n+1). \quad (11.64)$$

Как видно из (11.59), действие оператора $\hat{a}^+$ на волновую функцию осциллятора ψ_n , описывающую n -е возбужденное состояние осциллятора, переводит ее в волновую функцию ψ_{n+1} , отличающуюся от ψ_n тем, что энергия осциллятора в состоянии ψ_{n+1} выше на $\hbar\omega_0$ от его энергии в состоянии ψ_n . Элементарным возбуждением осциллятора назовем возбуждение, когда энергия его возрастает на один квант, т. е. на $\hbar\omega_0$, или, как говорят, на один фотон, а число n в (11.64) — *числом заполнения элементарных возбуждений или фононов*. Поэтому целесообразно назвать $\hat{a}^+$ оператором, повышающим число заполнения элементарных возбуждений n осциллятора (число фононов) на единицу.

Аналогично оператор $\hat{a}$ согласно (11.58) назовем оператором, понижающим число заполнения элементарных возбуждений n осциллятора (число фононов) на единицу.

Операторы $\hat{a}^+$ и $\hat{a}$ называют еще проще — *операторами рождения и уничтожения фононов*.

Выразим оператор $\hat{a}$ через операторы, действующие на переменную $\xi = x/x_0$, исходя из соотношений (11.54). Вычитая первое из них из второго и заменяя $\hat{p} = -i\hbar(d/dx) = -(i\hbar/x_0)(d/d\xi)$, после простых преобразований получаем

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right). \quad (11.65)$$

Разрешив соотношения (11.54) относительно $\hat{a}^+$, получим

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right). \quad (11.65')$$

Поскольку число заполнения элементарных возбуждений в состоянии ψ_0 равно нулю, то должно выполняться равенство

$$\hat{a}\psi_0 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_0 = 0. \quad (11.66)$$

Решением уравнения (11.66) будет функция

$$\psi_0 = C_0 e^{-\xi^2/2}, \quad (11.67)$$

где постоянная C_0 определяется из условия нормировки $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0|^2 dx = 1$ и равняется $C_0 = 1/\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}$. Волновую функцию, описывающую n -е состояние осциллятора, можно представить с учетом (11.63) и (11.66) в виде

$$\psi_n = \frac{C_n}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2} = \frac{C_n e^{-\xi^2/2}}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} \left\{ e^{\xi^2/2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2} \right\} = \frac{C_n}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \quad (11.67')$$

где $H_n(\xi)$ — полином Чебышева — Эрмита*); C_n — нормировочный множитель, равный $1/\sqrt{2^n n!}$ (см. (11.16)).

В заключение остановимся на определении матричных элементов $a_{n, n-1}^+$ и $a_{n-1, n}$. С этой целью сначала пронормируем функцию ψ , задаваемую (11.63). Итак, напомним:

$$\begin{aligned} 1 &= A_n A_n^* \int \{ (\hat{a}^+)^n \psi_0 \}^* (\hat{a}^+)^n \psi_0 d\xi = |A_n|^2 \int \psi_0 (\hat{a})^n (\hat{a}^+)^n \psi_0 d\xi = \\ &= |A_n|^2 \int \psi_0 \underbrace{\hat{a} \hat{a} \dots \hat{a}}_n \underbrace{\hat{a}^+ \hat{a}^+ \dots \hat{a}^+}_n \psi_0 d\xi, \end{aligned} \quad (11.68)$$

где вещественная функция ψ_0 задается (11.67) с постоянной $C_0 = 1/\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}$. При преобразованиях в (11.68) учтена эрмитова сопряженность операторов $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$. Переставляя в подынтегральном выражении в (11.68) последний множитель $\hat{a}$ постепенно со всеми множителями в произведении $(\hat{a}^+)^n$ и учитывая n раз (11.56), а также и тот факт, что согласно (11.66) имеет место $\hat{a}^+ (\hat{a} \psi_0) = 0$,

*) Как видно из (11.67'), эта форма полиномов Чебышева — Эрмита отличается от приведенной выше (см. (11.13)).

получаем в результате число n и уменьшенное число множителей в произведении операторов $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$. Их будет уже не $2n$, а $2(n-1)$, т. е. это произведение равно $(\hat{a})^{n-1} (\hat{a}^+)^{n-1}$. Повторяя описанный процесс еще $n-1$ раз, будем иметь

$$1 = |A_n|^2 n! \int \psi_0^2 d\xi = A_n^2 n!,$$

откуда

$$A_n = 1/\sqrt{n!}. \quad (11.69)$$

Покажем, что

$$a_{n,n-1}^+ = a_{n-1,n} = \sqrt{n}. \quad (11.70)$$

Действительно, имеем

$$\begin{aligned} a_{n,n-1}^+ &= \int_{-\infty}^{\infty} A_n \psi_n \hat{a}^+ A_{n-1} \psi_{n-1} d\xi = A_n A_{n-1} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2 d\xi = A_n A_{n-1} \sqrt{n} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2 d\xi = \sqrt{n}; \\ a_{n-1,n} &= \int_{-\infty}^{\infty} A_{n-1} \psi_{n-1} \hat{a} A_n \psi_n d\xi = A_{n-1} A_n \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{a}^+ \psi_{n-1}) \psi_n d\xi = \sqrt{n}. \end{aligned}$$

ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ПОЛЕ

§ 12. ОРБИТАЛЬНЫЙ МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

12.1. Собственные значения оператора квадрата орбитального момента количества движения и одной из его проекций

Согласно квантовой механике движение частицы описывается волновой функцией, удовлетворяющей временному уравнению Шредингера. Это уравнение для частицы, движущейся в центральном поле, как известно (см. 8.1), имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r) \right) \psi(x, y, z, t). \quad (12.1)$$

Поскольку оператор $H = (-\hbar^2/2m_0)\Delta + U(r)$ не зависит явно от времени, общее решение уравнения (12.1) будет суперпозицией типа (8.65) волновых функций с гармонической зависимостью от времени, описывающих стационарные состояния. Задача сводится фактически к решению уравнения Шредингера для стационарных состояний:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r) \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z). \quad (12.2)$$

Так как частица в центральном поле обладает тремя степенями свободы, для определения ее состояния необходимо знать три собственных значения трех взаимокommутующих и независимых друг от друга операторов — интегралов движения частицы. Такими могут быть (см. 8.7) три оператора: оператор полной энергии H , оператор квадрата орбитального момента количества движения L^2 и оператор одной из проекций орбитального момента количества движения, допустим, L_z . Таким образом, искомая функция $\psi(x, y, z)$ должна удовлетворять не только уравнению (12.2), но и уравнениям

$$L^2\psi = L'^2\psi; \quad (12.3)$$

$$L_z\psi = L'_z\psi, \quad (12.4)$$

где L^2 и L_z — собственные значения операторов L^2 и L_z . Перейдем к решению уравнений (12.3) и (12.4). Эти уравнения легче решить в сферической системе координат, переход к которой из декартовой задается формулами

$$x=r \sin \vartheta \cos \varphi; \quad y=r \sin \vartheta \sin \varphi; \quad z=r \cos \vartheta, \quad (12.5)$$

где полярный угол ϑ и азимутальный φ меняются в пределах $0 \leq \vartheta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. В сферической системе координат оператор L^2 действует на две переменные ϑ и φ и будет равен

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = -\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi}, \quad (12.6)$$

где $\Delta_{\vartheta, \varphi}$ — угловая часть оператора Лапласа Δ . Оператор же L_z в сферической системе координат действует лишь на переменную φ , так как $L_z \equiv -i\hbar (x(\partial/\partial y) - y(\partial/\partial x))$ после замены переменных (12.5) будет равен

$$L_z = -i\hbar (\partial/\partial \varphi). \quad (12.7)$$

Положим

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\psi(\vartheta, \varphi) \equiv R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi). \quad (12.8)$$

Подставив (12.8) в (12.4) с учетом (12.7), получим

$$-i\hbar (d\Phi(\varphi)/d\varphi) = L_z' \Phi(\varphi), \quad (12.9)$$

откуда

$$\Phi(\varphi) = Ce^{(i/\hbar)L_z'\varphi}. \quad (12.10)$$

Необходимо, чтобы функция Φ удовлетворяла стандартным требованиям: она должна быть непрерывной, конечной и однозначной во всем интервале изменений переменной φ . Очевидно, что первые два требования выполняются, третье же будет удовлетворено, если имеет место равенство

$$Ce^{(i/\hbar)L_z'\varphi} = Ce^{(i/\hbar)L_z'(\varphi+2\pi)}$$

или $e^{(i/\hbar)L_z'2\pi} = 1$, откуда вытекает $L_z'/\hbar = m$, где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Следовательно, проекция момента количества движения на ось z может принимать лишь дискретные значения, равные

$$L'_z = m\hbar, \quad (12.11)$$

где m — магнитное квантовое число (см. 12.2). Подставляя (12.8) в (12.3) с учетом (12.6), (12.10) и (12.11), получаем дифференциальное уравнение для функции $\Theta(\vartheta)$:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta = 0, \quad (12.12)$$

где

$$\lambda = L'^2 / \hbar^2. \quad (12.13)$$

Выполняя дифференцирование в первом члене (12.12), будем иметь

$$\frac{d^2\Theta}{d\vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta = 0. \quad (12.14)$$

Произведем замену переменной $\cos \vartheta = \xi$. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\vartheta} &= \frac{d}{d\xi} \frac{d\xi}{d\vartheta} = -\sin \vartheta \frac{d}{d\xi}; \\ \frac{d^2}{d\vartheta^2} &= -\cos \vartheta \frac{d}{d\xi} - \sin \vartheta \frac{d\xi}{d\vartheta} \frac{d^2}{d\xi^2} = \\ &= -\cos \vartheta \frac{d}{d\xi} + \sin^2 \vartheta \frac{d^2}{d\xi^2} = -\xi \frac{d}{d\xi} + (1 - \xi^2) \frac{d^2}{d\xi^2} \end{aligned}$$

и уравнение (12.14) примет вид

$$\begin{aligned} (1 - \xi^2) \frac{d^2\Theta}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d\Theta}{d\xi} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta = \\ = 0, \quad -1 \leq \xi \leq 1. \end{aligned} \quad (12.15)$$

Дифференциальное уравнение (12.15) обладает особыми точками $\xi = \pm 1$, поэтому ищем его решение в виде

$$\Theta = (1 - \xi^2)^\gamma \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \xi^\nu. \quad \text{Чтобы установить, чему равно } \gamma,$$

сделаем замену переменной $\xi = z - 1$, что приводит к замене особой точки $\xi = -1$ на особую точку $z = 0$. После деления всех членов дифференциального уравнения (12.15) на $1 - \xi^2$ и указанной замены переменной получим

$$\frac{d^2\Theta}{dz^2} - \frac{2(z-1)}{z(2-z)} \frac{d\Theta}{dz} + \left(\frac{\lambda}{z(2-z)} - \frac{m^2}{z^2(2-z)^2} \right) \Theta = 0. \quad (12.16)$$

Ищем решение уравнения (12.16) в виде

$$\Theta = z^\gamma (b_0 + b_1 z + b_2 z^2 + \dots), \quad (12.17)$$

причем $\gamma \geq 0$. При $z \rightarrow 0$ в (12.17) будет преобладать член $z^\gamma b_0$. Подставляя в (12.15) этот член, учитывая малость z (полагая $z-1 \simeq -1$ и $2-z \simeq 2$) и приравнявая суммарный коэффициент при степени $z^{\gamma-2}$ к нулю, имеем $\gamma(\gamma-1) + \gamma - (m^2/4) = 0$, откуда

$$\gamma = |m|/2. \quad (12.18)$$

Такое же значение для γ будем иметь, если заменим особую точку $\xi=1$ на особую точку $z=0$, полагая $\xi = z+1$. Расчеты будут аналогичны, и их повторять не будем. Таким образом, если учесть одновременно обе особые точки $\xi = \pm 1$, то решение дифференциального уравнения (12.15) можно искать в виде

$$\Theta(\xi) = (1 - \xi^2)^{|m|/2} \sum_{v=0}^{\infty} a_v \xi^v \equiv (1 - \xi^2)^{|m|/2} v(\xi). \quad (12.19)$$

После подстановки (12.19) в (12.15), приведения подобных членов и сокращения на $(1 - \xi^2)^{|m|/2}$ получим следующее дифференциальное уравнение для функции $v(\xi)$:

$$(1 - \xi^2) v'' - 2\xi(|m| + 1) v' + (\lambda - |m| - |m|^2) v = 0. \quad (12.20)$$

Подстановка ряда

$$v = \sum_{v=0}^{\infty} a_v \xi^v \quad (12.21)$$

в (12.20) дает рекуррентную формулу для коэффициентов a_v :

$$a_{v+2} = \frac{(v + |m|)(v + |m| + 1) - \lambda}{(v + 2)(v + 1)} a_v. \quad (12.22)$$

Из (12.22) видно, что $(a_{v+2})/a_v \rightarrow 1$ при $v \rightarrow \infty$ и сходимость ряда $v(\xi)$ под сомнением. Более детальные исследования ряда, которые приводить не будем, показывают, что этот ряд расходится. Выход из создавшегося положения следующий. Поскольку параметр λ , по сути дела, может принимать любые значения, необходимо выбрать его так, чтобы степенной ряд (12.21) превратился в полином. Из (12.22) видно, что если λ равно $l(l+1)$, где $l = 0, 1, 2, \dots$, то ряд (12.21) при фиксированных l и $|m|$ превратится в полином с максимальной степенью $v_{\max} = l - |m|$. Все коэффициенты этого полинома можно определить по рекуррентной формуле (12.22) через a_0 ,

если положить $a_1=0$, или через a_1 , если положить $a_0=0$. Коэффициенты a_0 и a_1 можно определить из условия нормировки. Учитывая, что $\lambda=l(l+1)$, из (12.13) получим равенство

$$L^2=l(l+1)\hbar^2. \quad (12.23)$$

Таким образом, собственные значения операторов квадрата момента количества движения, как и его проекции на ось z , дискретны.

12.2. Пространственное квантование

Собственные значения L^2 и L_z определяются квантовыми числами: орбитальным l и магнитным m , между которыми имеется связь. Так как минимальная степень полинома $v_{\min}=0$, то имеет место $l-|m|\geq 0$, откуда $|m|\leq l$ и $-l\leq m\leq l$, т. е. при фиксированном l квантовое число m может принимать

$2l+1$ значений, равных $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Таким образом, при заданном значении абсолютной величины момента количества движения l имеется $2l+1$ возможных дискретных ориентаций этого момента относительно оси z («пространственное» квантование). Косинусы возможных углов наклона момента к оси z будут задаваться формулой (рис. 20, $l=2, m=-2, -1, 0, 1, 2$)

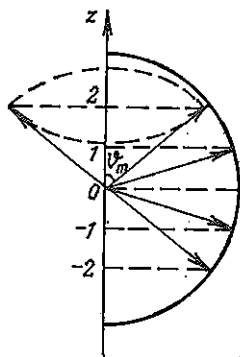


Рис. 20

$$\cos \vartheta_m = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}. \quad (12.24)$$

Поскольку значения проекций момента количества движения L_x и L_y одновременно с L_z точно не определяются, постольку направление вектора $\mathbf{L}$ также точно не будет определено. По аналогии с классической механикой, исходя из формулы (12.24), можно говорить о прецессии вектора $\mathbf{L}$ вокруг оси z под углом ϑ_m (см. рис. 20).

Так как при решении дифференциального уравнения (12.4) ось z выбиралась произвольно, то даже при определенном значении проекции на ось z момента количества движения, равном $m\hbar$, на первый взгляд кажется, что все же эта проекция не определена. В действитель-

ности же дело обстоит так. Согласно второй основной аксиоме квантовой механики m_l должно быть возможным результатом измерения проекции L_z . Эксперимент же показывает, что для измерения L_z с целью проверки этого утверждения необходимо подействовать на частицу некоторым внешним полем, направление которого должно совпадать с осью z ^{*}). Таким образом, на самом деле в каждом конкретном случае ось z полностью определена (выделена), а значит, и проекция L_z определена.

12.3. Общие собственные функции операторов L^2 и L_z

Установим явный вид общих собственных функций операторов L^2 и L_z . Сначала рассмотрим полиномы $v(\xi)$ (см. (12.21)). Будем обозначать их через v_l^m (напомним, что степень полинома равна $l - |m|$). Установим связь между полиномами v_l^m и v_{l+1}^{m+1} . С этой целью продифференцируем (12.20) и обозначим $v' = u$. Будем иметь

$$(1 - \xi^2) u'' - 2\xi(|m| + 2) u' + \{\lambda - (|m| + 1) - (|m| + 1)^2\} u = 0. \quad (12.25)$$

Уравнение (12.25) отличается от (12.20) тем, что в нем вместо $|m|$ написано $|m| + 1$. Отсюда вытекает

$$v_{l+1}^{m+1} = \frac{dv_l^m}{d\xi}; \quad (12.25')$$

$$v_l^{m+1} = \frac{d^{l-m}|v_l^{m+1}|}{d\xi^{l-m+1}}. \quad (12.26)$$

Рекуррентная же формула для коэффициентов полинома v_l^{m+1} согласно (12.22) имеет вид

$$a_{v+2} = \frac{(v-l)(v+l+1)}{(v+2)(v+1)} a_v. \quad (12.27)$$

Полином степени l , у которого коэффициенты подчиняются рекуррентной формуле (12.27), известен в математике как полином Лежандра $P_l(\xi)$. Формула (12.27) определяет $P_l(\xi)$ с точностью до произвольной постоян-

^{*} Если частица заряжена, то она обладает орбитальным магнитным моментом $\mu_l = (e/2mc)L$ (см. 4.2), и тогда таким внешним полем будет магнитное поле, что дает основание называть число m магнитным.

ной. Обычно эта постоянная находится путем наложения на $P_l(\xi)$ дополнительного условия

$$P_l(\xi=1)=1 \quad (12.28)$$

и тогда

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (\xi^2 - 1)^l}{d\xi^l}. \quad (12.29)$$

Запишем полином (12.26) в виде

$$v_l^{lm} = N_{lm} \frac{d^{|m|} P_l(\xi)}{d\xi^{|m|}}, \quad (12.30)$$

где N_{lm} — нормировочная постоянная; $\xi = \cos \vartheta$. Общие собственные функции операторов L^2 и L_z можно записать в виде

$$\begin{aligned} \psi_{lm}(\vartheta, \varphi) &= \Theta_{l|m|}(\vartheta) e^{im\varphi} \equiv N_{lm} (1-\xi^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l(\xi)}{d\xi^{|m|}} e^{im\varphi} \equiv \\ &\equiv N_{lm} P_l^{m|}(\xi) e^{im\varphi}, \end{aligned} \quad (12.31)$$

где $P_l^{m|}(\cos \vartheta)$ — присоединенные функции Лежандра. Функции $\psi_{lm}(\vartheta, \varphi)$ называются шаровыми и обозначаются $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$. Если наложить на них условие ортонормировки

$$\int Y_l^{m*}(\vartheta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\vartheta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (12.32)$$

то найдем нормировочные множители N_{lm} (см. дополнение VIII). Запишем нормированные шаровые функции — общие собственные функции операторов L^2 и L_z в виде (с учетом $\xi = \cos \vartheta$)

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)! (2l+1)}{(l+|m|)! 4\pi}} P_l^{m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (12.33)$$

§ 13. РОТАТОР СО СВОБОДНОЙ ОСЬЮ

13.1. Энергетические уровни и волновые функции ротатора

Рассмотрим вначале простой случай движения квантовомеханической системы в центральном поле. Это движение ротатора со свободной осью. Ротатором со свобод-

^{*)} Поскольку собственные функции операторов определяются с точностью до произвольных фазовых множителей (см. 5.1), то в литературе в качестве шаровой функции иногда используется и выражение, отличающееся от (12.33) множителем $i^l = e^{il\pi/2}$ (см., например, [27]).

ной осью называется частица, вращающаяся вокруг неподвижной точки на постоянном от нее расстоянии a , причем ось вращения может принимать любую ориентацию в пространстве. Согласно классической механике потенциальная энергия такого ротатора равна константе $U(a)$. Так как потенциальная энергия вообще определяется с точностью до произвольной аддитивной постоянной, то без потери общности можно положить $U(a) = 0$. Тогда полную энергию ротатора можно записать в виде

$$E = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{1}{2m_0} \left\{ \frac{(\mathbf{r} \times \mathbf{p})^2}{r^2} + \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2}{r^2} \right\} = \frac{L^2}{2m_0 a^2} = \frac{L^2}{2J}, \quad (13.1)$$

где выражение в фигурных скобках тождественно равно p^2 ; L — орбитальный момент количества движения; J — момент инерции, равный произведению массы m_0 ротатора на квадрат расстояния его a^2 от центра вращения, при этом учтено, что $\mathbf{r} \perp \mathbf{r}$ и $|\mathbf{r}| = a$.

Ставим задачу: найти энергетические уровни и волновые функции квантового ротатора со свободной осью. Согласно первой основной аксиоме квантовой механики оператор Гамильтона квантового ротатора равен (см. (13.1))

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2m_0 a^2} = \frac{-\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi}}{2m_0 a^2} \quad (13.2)$$

и не зависит явно от времени. Поэтому ротатор может находиться лишь в стационарных состояниях или их суперпозициях. Соответствующее уравнение Шредингера имеет вид

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (13.3)$$

т. е.

$$\frac{\hat{L}^2 \psi}{2m_0 a^2} = E\psi. \quad (13.4)$$

Уравнение (13.4) можно записать так:

$$\hat{L}^2 \psi = 2m_0 a^2 E \psi, \quad (13.5)$$

откуда видно, что если еще учесть соотношение $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$, то волновая функция ротатора с точностью до коэффициента совпадает с общей собственной функцией операторов квадрата момента количества движения

$\hat{L}^2$ и его проекции $\hat{L}_z$ и, таким образом, равна шаровой функции $\psi = Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ (после нормировки). Из (13.5) и из того, что собственные значения $L^2 = l(l+1)\hbar^2$, вытекает

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0 a^2}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (13.6)$$

Следовательно, энергия ротатора со свободной осью квантуется. Орбитальное квантовое число l определяет энергетические уровни ротатора. Каждому такому уровню принадлежит $2l+1$ различных волновых функций, отвечающих разным значениям магнитного квантового числа m , которое определяет проекции момента количества движения ротатора на ось z .

13.2. Четные и нечетные состояния

В 11.1 было дано определение четности волновой функции и, следовательно, четности состояния линейного квантового гармонического осциллятора. Понятие четности состояний в общем случае связано с оператором пространственной инверсии P , действие которого на волновую функцию задается формулой

$$P\psi(x, y, z, t) = \psi(-x, -y, -z, t), \quad (13.7)$$

что равносильно замене правовинтовой системы координат на левовинтовую и наоборот. Преобразование, задаваемое оператором P , относится к одному из преобразований пространственной симметрии (см. дополнение IX). Очевидно, что $P^2\psi = \psi$, т. е. $P^2 = I$, где I — единичный оператор. Отсюда вытекает согласно доказанному в 3.7, что собственные значения оператора P равны ± 1 .

Итак, если ψ — собственная функция оператора P , то могут быть два случая:

$$\begin{aligned} 1) \quad P\psi_{\text{ч}}(x, y, z, t) &= \psi_{\text{ч}}(-x, -y, -z, t) = \\ &= \psi_{\text{ч}}(x, y, z, t); \end{aligned} \quad (13.8)$$

$$\begin{aligned} 2) \quad P\psi_{\text{нч}}(x, y, z, t) &= \psi_{\text{нч}}(-x, -y, -z, t) = \\ &= -\psi_{\text{нч}}(x, y, z, t). \end{aligned} \quad (13.8')$$

В первом случае волновые функции и описываемые ими состояния называют *четными* (или с положительной четностью), а во втором — *нечетными* (или с отрицатель-

ной четностью) и говорят, что как в первом, так и во втором случае эти функции обладают определенными четностями.

Докажем, что четность волновой функции ψ любой атомной системы сохраняется во времени, если оператор Гамильтона H системы коммутирует с оператором P :

$$PH = HP, \quad (13.9)$$

что обычно и имеет место.

Пусть в какой-то начальный момент времени $t = 0$ функция ψ будет четной, т. е. удовлетворяет уравнению (13.8). Тогда, используя временное уравнение Шредингера (8.8), бесконечно малое приращение этой функции $d_t\psi_\alpha$ за время $dt > 0$ можно записать в виде

$$d_t\psi_\alpha = (1/i\hbar) H\psi_\alpha dt. \quad (13.10)$$

Поддействуем оператором P на уравнение (13.10) слева и справа. С учетом (13.8) и (13.9) будем иметь

$$P d_t\psi_\alpha = \frac{1}{i\hbar} PH\psi_\alpha dt = \frac{1}{i\hbar} HP\psi_\alpha dt = \frac{1}{i\hbar} H\psi_\alpha dt = d_t\psi_\alpha, \quad (13.10')$$

причем очевидно, что соотношение (13.10') остается верным и при $dt < 0$. Итак, согласно (13.10') мы доказали, что если волновая функция ψ является четной функцией в какой-то момент времени $t = 0$, то она остается четной и в соседние моменты времени как в прошлом, так и в будущем, т. е. в пределах значений t от $-\infty$ до ∞ .

Утверждение о сохранении четности волновой функции во времени считалось долгое время одним из всеобщих законов природы. Однако в 1956 г. было обнаружено, что при взаимопревращениях элементарных частиц, вызываемых слабыми взаимодействиями, этот закон нарушается (см. 34.7).

Перейдем к рассмотрению четности состояний ротатора. Нетрудно заметить, что оператор P коммутирует с оператором полной энергии ротатора $H = L^2/2J = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})^2/2J$, а значит, является, по определению (см. 8.7), интегралом движения. Отсюда следует, что волновая функция ротатора $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ при определенных значениях m и l должна обладать определенной четностью, т. е. должна быть собственной функцией оператора P . Установим четность функции $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$. Прежде всего ука-

жем на следующее очевидное свойство функций с определенной четностью: произведение функций одинаковой четности будет функцией четной, а произведение функций с различной четностью будет функцией нечетной. В сферической системе координат оператор пространственной инверсии задается заменой $r, \vartheta, \varphi \rightarrow r, \pi - \vartheta, \pi + \varphi$ (рис. 21). Поскольку для ротатора со свободной

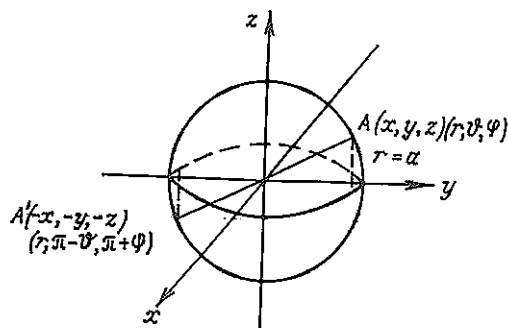


Рис. 21

осью r равно постоянной a , необходимо лишь установить, как будет меняться волновая функция $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$, если произведем замену $\vartheta, \varphi \rightarrow \pi - \vartheta, \pi + \varphi$.

Напишем $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ в явном виде:

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} \frac{(-1)^l}{l!} \sin^{|m|} \vartheta \times \\ \times \frac{d^{l+|m|} \sin^{2l} \vartheta}{d(\cos \vartheta)^{l+|m|}} e^{lm\varphi} \quad (13.11)$$

(см. 13.1 и (12.33)). Заменяем в (13.11) ϑ на $\pi - \vartheta$ и φ на $\pi + \varphi$. Если $\varphi \rightarrow \pi + \varphi$, новая функция будет отличаться от старой на множитель $e^{i\pi|m|} = (-1)^{|m|}$. Заменяем $\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta$. Функция $\sin^{|m|} \vartheta$ будет четная, функция же

$$\frac{d^{l+|m|} \sin^{2l} \vartheta}{d(\cos \vartheta)^{l+|m|}} = \frac{d^{l+|m|} (1 - \cos^2 \vartheta)^l}{d(\cos \vartheta)^{l+|m|}} \quad (13.12)$$

может быть четной или нечетной. Функция $\sin^{2l} \vartheta = (1 - \cos^2 \vartheta)^l$ — полином четной степени от $\cos \vartheta$. Учитывая, что $\cos(\pi - \vartheta) = -\cos \vartheta$, при дифференцировании функции $(1 - \cos^2 \vartheta)^l$ по $\cos \vartheta$ четное число раз получим

четную функцию, а при дифференцировании этой функции нечетное число раз будем иметь нечетную функцию, т. е. четность функции зависит от четности $l + |m|$. Но в (13.11) имеется произведение функции (13.12) четности $l + |m|$ на функцию четности $|m|$. Итак, четность функции $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ определяется числом $l + 2|m|$. Значит, при l четном функция Y_l^m четная, а при l нечетном нечетная.

13.3. Плотность вероятности

Вероятность найти ротатор в телесном угле $d\Omega$ в направлении, определяемом углами ϑ и φ , равна

$$\omega_{l,m}(\vartheta, \varphi) d\Omega = |Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega^*. \quad (13.12')$$

Рассмотрим состояния ротатора, отвечающие двум самым низким его уровням энергии с $l = 0$ (s -уровень) и $l = 1$ (p -уровень). Первый (основной уровень) не вырожден. Ему соответствует состояние ротатора с $l = 0$ и $m = 0$. Второй уровень трехкратно вырожден. Ему соответствуют три состояния: $l = 1, m = 0$; $l = 1, m = -1$ и $l = 1, m = 1$. Основное состояние ротатора характеризуется тем, что момент количества движения и его проекция равны нулю. Теория Бора не предсказывает такого состояния ротатора. Легко вычислить по формуле (13.11), что $Y_0^0(\vartheta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$. Угловая функция в этом случае постоянна и от угла не зависит. Таким образом,

$$\omega_{00}(\vartheta, \varphi) = 1/4\pi, \quad (13.13)$$

т. е. вероятность ω_{00} найти ротатор в любом направлении одинакова. Как видим, такие состояния (с $l = 0, m = 0$) обладают сферической симметрией. Если представить ω_{00} на полярной диаграмме, то получим сферу (рис. 22, а).

Рассмотрим состояние с $l = 1, m = 0$. Тогда $\omega_{10} = |Y_1^0|^2$. Так как $\sin^{2l}\vartheta = \sin^2\vartheta = 1 - \cos^2\vartheta$, то из (13.11) следует $Y_1^0 = \sqrt{3/4\pi} \cos\vartheta$ и

$$\omega_{10}(\vartheta, \varphi) = \frac{3}{4\pi} \cos^2\vartheta. \quad (13.14)$$

*) Так как $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ описывает угловую зависимость волновой функции электрона в центральном поле, а значит, и в водородоподобном атоме (см. § 12 и 14.1), то $|Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2$ дает и угловое распределение вероятности для электрона в этом атоме.

Вероятность ψ_{10} не зависит от φ . Чтобы получить полярную диаграмму для $\psi_{10}(\vartheta, \varphi)$, вначале начертим ее в плоскости какого-то меридиана. Тогда диаграмма в этой плоскости будет иметь такой вид, как на рис. 22, б. Полную диаграмму получаем, вращая фигуру, изображенную на рисунке, вокруг оси z («веретено»).

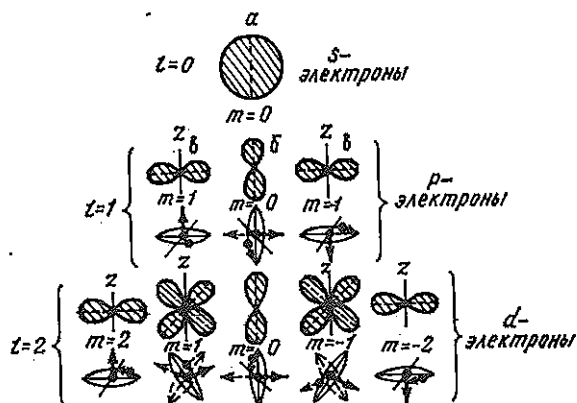


Рис. 22

В случае $l = 1$, $m = 0$ имеется аналогия с теорией Бора. Полярной диаграмме (см. рис. 22, б) в теории Бора соответствует движение ротатора на орбите, лежащей в плоскости zOx , причем такое, при котором проекция момента количества движения на ось z равнялась бы нулю.

Если $l = 1$, $m = \pm 1$, то согласно (13.11)

$$\omega_{1, \pm 1}(\vartheta, \varphi) = |Y_1^{\pm 1}(\vartheta, \varphi)|^2 = (3/8\pi) \sin^2 \vartheta. \quad (13.15)$$

Полярная диаграмма, отвечающая (13.15), представлена на рис. 22, в. Соответствующая боровская орбита также указана на этом рисунке. Полярные диаграммы для $\omega_{lm}(\vartheta, \varphi)$ при больших значениях l ($l = 2$, d -состояния; $l = 3$, f -состояния) будут иметь более сложный вид (см., например, [1] и рис. 22).

13.4. Вращательное движение ядер в двухатомной молекуле

Покажем, что ротатор со свободной осью моделирует вращательное движение ядер в двухатомной молекуле. В так называемом адиабатическом приближении

(см. 32.1) движение в двухатомной молекуле можно рассматривать как состоящее из трех независимых сильно отличающихся друг от друга по энергиям движений: 1) вращательное движение ядер; 2) колебательное движение ядер; 3) движение электронов. Вот первому из них — наиболее медленному движению и уделим наше внимание.

Будем исходить из общего случая движения двух частиц, взаимодействующих с силой, зависящей от расстояния между ними. Из классической механики известно, что функция Гамильтона для такой системы равна

$$H = \frac{p_1^2}{2M_1} + \frac{p_2^2}{2M_2} + U(|r_1 - r_2|), \quad (13.16)$$

где M_1 , p_1 и M_2 , p_2 — массы и импульсы частиц; $U(|r_1 - r_2|)$ — энергия взаимодействия между ними. По первой аксиоме квантовой механики функция Гамильтона (13.16) перейдет в оператор полной энергии

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 + U(|r_1 - r_2|), \quad (13.17)$$

и соответствующее уравнение Шредингера запишется в виде

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 + U(|r_1 - r_2|) \right) \psi' = E' \psi'. \quad (13.18)$$

Решаем уравнение (13.18), используя замену переменных

$$r = r_1 - r_2 = r(x, y, z); R = \frac{M_1 r_1 + M_2 r_2}{M_1 + M_2} = R(X, Y, Z), \quad (13.19)$$

где R — радиус-вектор центра инерции. В новых переменных уравнение (13.18) будет иметь вид

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2(M_1 + M_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M_{\text{пр}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(r) \right\} \psi' = E' \psi', \quad (13.20)$$

где $M_{\text{пр}} = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ — приведенная масса. Его можно решить, полагая

$$\psi' = \psi(x, y, z) \Phi(X, Y, Z). \quad (13.21)$$

После подстановки (13.21) в (13.20) и разделения

переменных получим следующие два дифференциальных уравнения:

$$\frac{-\hbar^2}{2(M_1 + M_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \Phi(X, Y, Z) = E_0 \Phi(X, Y, Z); \quad (13.22)$$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M_{\text{пр}}} \Delta + U(r) \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z), \quad (13.23)$$

причем $E' = E_0 + E$, где E_0 — энергия поступательного движения частиц; E — их внутренняя энергия.

Применим уравнения (13.22) и (13.23) к вращательному движению ядер в двухатомной молекуле. Предполагаем, что ядра вращаются вокруг центра масс, находясь на одинаковом расстоянии a друг от друга. Тогда $U(r) = U(a)$. Без потери общности, как уже упоминалось (см. 13.1), можно положить $U(a) = 0$. Поскольку при вращательных переходах молекулы, изучаемых экспериментально, энергия E_0 не играет никакой роли (при разности $E_r - E_l$ она просто сокращается), будем решать лишь уравнение (13.23). Записав оператор Δ в сферической системе координат с учетом $r = a$, будем иметь

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Delta_{\vartheta, \varphi} = \frac{1}{a^2} \Delta_{\vartheta, \varphi},$$

а уравнение (13.23) запишем в виде

$$\frac{-\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi}}{2M_{\text{пр}} a^2} \psi = E \psi. \quad (13.24)$$

Как видно из (13.24), уравнение Шредингера для вращательного движения ядер в двухатомной молекуле сводится к уравнению Шредингера для ротатора со свободной осью, если в качестве массы ротатора возьмем *приведенную* массу ядер $M_{\text{пр}}$.

В заключение следует отметить, что задача о движении ротатора с жесткой осью (вращение частицы здесь происходит в одной плоскости) не может быть строгой квантовомеханической задачей, так как в этом случае две из проекций момента количества движения были бы равны нулю и, вопреки основным свойствам оператора момента количества движения, операторы его проекций коммутировали бы между собой.

14.1. Дифференциальное уравнение для радиальных функций

Как указывалось в 12.1, при определении состояния частицы, движущейся в центральном поле, необходимо найти совместные решения трех уравнений:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r) \right) \psi = E\psi; \quad L^2\psi = L^2\psi; \quad L_z\psi = L_z\psi. \quad (14.1)$$

Последние два уравнения решены нами в сферической системе координат. Решениями являются шаровые функции $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$, задаваемые соотношениями (12.33) и (13.11) при определенных дискретных значениях $L^2 = l(l+1)\hbar^2$, $L_z = m\hbar$, где $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Поскольку операторы $L^2 = -\hbar^2\Delta_{\vartheta, \varphi}$ и $L_z = -i\hbar(\partial/\partial\varphi)$ действуют лишь на угловые переменные, этим уравнениям удовлетворяет также функция

$$\psi = R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi), \quad (14.2)$$

где $R(r)$ — произвольная функция от r , называемая радиальной.

Первое из уравнений (14.1) — уравнение Шредингера — будем также решать в сферической системе координат, в которой

$$\begin{aligned} H = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} + U(r) = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \right. \\ \left. + \frac{1}{r^2} \Delta_{\vartheta, \varphi} \right\} + U(r). \end{aligned} \quad (14.3)$$

Если учесть, что $L^2 = -\hbar^2\Delta_{\vartheta, \varphi}$, то уравнение Шредингера можно записать в виде

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L^2}{2m_0 r^2} + U(r) \right\} \psi = E\psi. \quad (14.4)$$

Вставляя функцию ψ , задаваемую (14.2), в (14.4) и учитывая второе из уравнений (14.1), после несложных преобразований и сокращения на общий множитель $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ получаем

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U(r)) R(r) = 0. \quad (14.5)$$

Это и есть дифференциальное уравнение для неизвестных радиальных функций. Его можно записать несколько в ином виде. Произведем замену:

$$R(r) = v(r)/r.$$

Тогда

$$\frac{dR}{dr} = \frac{v'}{r} - \frac{1}{r^2} v; \quad \frac{d^2 R}{dr^2} = \frac{v''}{r} - \frac{2}{r^3} v' + \frac{2}{r^3} v. \quad (14.6)$$

Подставляя (14.6) в (14.5), получаем

$$v'' - \frac{l(l+1)}{r^2} v + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U(r)) v = 0. \quad (14.7)$$

14.2. Общее исследование дифференциального уравнения для радиальных функций

Уравнение (14.7) упрощается, если рассматривать поведение v на больших расстояниях. Функция v должна быть непрерывна, однозначна и конечна во всем пространстве. На бесконечности $U(r) = 0$, и уравнение (14.7) для больших r при $U(r) = Cr^\beta$ (β возьмем в пределах $-2 < \beta < 0$), где C — константа, примет вид

$$v'' + \frac{2m_0 E}{\hbar^2} v = 0. \quad (14.8)$$

Рассмотрим два случая.

1) $E > 0$. Положим $2m_0 E/\hbar^2 = k^2$, тогда уравнение (14.8) запишем так:

$$v'' + k^2 v = 0. \quad (14.9)$$

Его решением, как известно, будет

$$v = C_1 e^{ikr} + C_2 e^{-ikr}$$

и, значит,

$$R(r) = \frac{C_1}{r} e^{ikr} + \frac{C_2}{r} e^{-ikr}. \quad (14.9')$$

Если учесть гармоническую зависимость волновых функций от времени, получим

$$R(r, t) = \frac{C_1}{r} e^{-i((E/\hbar)t - kr)} + \frac{C_2}{r} e^{-i((E/\hbar)t + kr)}. \quad (14.10)$$

Два решения в (14.10) представляют собой сферические волны (амплитуда меняется обратно пропорционально расстоянию). Первую волну можно интерпретировать как расходящуюся сферическую, вторую — как сходящуюся. Вторая описывает частицу, движущуюся к центру сил, первая — движение частицы в противоположном направлении. Напомним, что имеем дело со стационарными состояниями. Поэтому, если взять поверхность сферы с центром в центре сил, то вероятность прохождения частицы через эту поверхность в ту и другую стороны одинакова, т. е.

$$|C_1| = |C_2|. \quad (14.11)$$

Если принять во внимание (14.11), то часть выражения (14.10), зависящую от r , можно представить в виде

$$R(r, t) = \frac{A \sin(kr + \alpha)}{r} e^{(-i/\hbar)Et}, \quad (14.12)$$

т. е. $R(r, t)$ — стоячая волна. Рассмотрим вероятность найти частицу на бесконечности. Величина $|\psi|^2 dv$ — вероятность найти частицу в элементе объема dv . Опишем сферу большого радиуса с центром в центре сил и найдем вероятность обнаружения частицы в сферическом слое толщиной dr . Она будет равна:

$$w dr = 4\pi r^2 dr |R(r)|^2 = 4\pi A^2 \sin^2(kr + \alpha) dr. \quad (14.13)$$

Из (14.13) видно, что вероятность найти частицу в указанном шаровом слое на бесконечности отлична от нуля. В этом случае (при $E > 0$) имеется аналогия с некоторыми движениями макрочастиц, когда они могут быть на бесконечности. Известно, что в поле центральных сил макрочастицы могут двигаться по коническим сечениям, т. е. по окружности, эллипсу, гиперболу и параболу. Рассматриваемый случай соответствует движениям по двум последним орбитам, так называемым *инфинитным* движениям. Если применить результаты излагаемой теории к электрону, движущемуся в центральном поле атома, то положительной энергией ($E > 0$) обладает электрон, вылетевший из атома (ионизация атома).

2) $E < 0$. Обозначим

$$2m_0 E / \hbar^2 = -\lambda^2. \quad (14.14)$$

Решение уравнения (14.8) при $E < 0$ имеет вид

$$v = C_1' e^{-\lambda r} + C_2' e^{\lambda r}, \quad (14.15)$$

тогда

$$R = \frac{C_1'}{r} e^{-\lambda r} + \frac{C_2'}{r} e^{\lambda r}. \quad (14.16)$$

Из соотношения (14.16) видно, что в качестве решения дифференциального уравнения (14.5) при $r \rightarrow \infty$ необходимо взять в нем лишь первое слагаемое. Второе слагаемое непригодно, так как оно обращает $R(r)$ в бесконечность при $r \rightarrow \infty$. Таким образом, должно быть

$$R(r) = (C_1'/r) e^{-\lambda r}; \quad C_2' = 0. \quad (14.17)$$

Поскольку волновая функция определяется с точностью до постоянного множителя, условие (14.17) можно заменить условием $C_2'/C_1' = 0$. Из (14.17) следует, что вероятность найти частицу на бесконечности равна нулю. Следовательно, если энергия отрицательна, то частица не может находиться далеко от центра сил. Этот случай соответствует так называемому *финитному* движению макрочастицы в поле центральных сил по эллипсу или окружности. Решение (14.17) — частное решение уравнения (14.8).

Перейдем к рассмотрению поведения радиальной части волновой функции вблизи центра сил. Это соответствует предельному случаю $r \rightarrow 0$. Тогда в уравнении (14.7) член $ul(l+1)/r^2$ будет преобладать над членом $v^2 m_0 E / \hbar^2$. Предположим также, что можно пренебречь $U(r)$. Это возможно, если $U(r) = Cr^\beta$, где $-2 < \beta < 0$. Уравнение (14.7) тогда примет вид

$$v'' - \frac{l(l+1)}{r^2} v = 0. \quad (14.18)$$

Уравнение (14.18) обладает особой точкой $r = 0$. Решение его будем искать в виде степенного ряда

$$v = r^\gamma \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu r^\nu \quad (14.19)$$

(множитель r^γ вводится для устранения особой точки). Должно быть $\gamma > 0$, и γ нужно подобрать так, чтобы степенной ряд (14.19) удовлетворял дифференциальному уравнению (14.18). Самая низкая степень ряда γ . После подстановки (14.19) в (14.18) самая низкая степень уравнения (14.18) будет $\gamma - 2$. Соберем коэффициенты при $r^{\gamma-2}$ и приравняем их к нулю. Получим

$$\gamma(\gamma - 1)a_0 - l(l + 1)a_0 = 0,$$

откуда

$$\gamma_1 = l + 1; \gamma_2 = -l. \quad (14.20)$$

Имеем два типа решения:

$$R(r) = C_1'' r^l \sum_{v=0}^{\infty} a_v r^v; R(r) = C_2'' r^{-l-1} \sum_{v=0}^{\infty} a_v r^v.$$

Второе решение не удовлетворяет требованию $\gamma > 0$. Следовательно, решением дифференциального уравнения (14.5) при $r \rightarrow 0$ может быть лишь

$$R(r) = C_1'' r^l \sum_{v=0}^{\infty} a_v r^v. \quad (14.21)$$

Как видим, и здесь должно выполняться дополнительное условие (по аналогии с (14.17)), а именно $C_2'' = 0$ или $C_2''/C_1'' = 0$.

Покажем, что при $E < 0$ полная энергия частицы квантуется. С этой целью вначале перепишем уравнение (14.7) с учетом явного выражения для $U(r)$, именно

$$v'' + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - Cr^\beta - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0 r^2} \right) v = 0, \quad (14.22)$$

причем $-2 < \beta < 0$. Уравнение (14.22) имеет такой же вид, как и уравнение Шредингера для частицы, находящейся в потенциальном поле $U_1 = Cr^\beta + l(l+1)\hbar^2/2m_0 r^2$ в одномерном случае. Предположим, что константа C отрицательна. Тогда функция U_1 обладает минимумом. При $r \rightarrow 0$ в U_1 преобладает второй член и $U_1 \rightarrow \infty$. При больших r преобладает первый член и $U_1 \rightarrow 0$, оставаясь все время отрицательной величиной (рис. 23).

Из рис. 23 видно, что при $E > 0$ движение частицы в центральном поле в направлении центра сил эквивалентно одномерному движению частицы в направлении потенциального барьера с бесконечно высокими стенками, находящегося слева (при полном отсутствии потенциального барьера справа). Известно (см. 9.1), что в этом случае при энергии, меньшей высоты потенци-

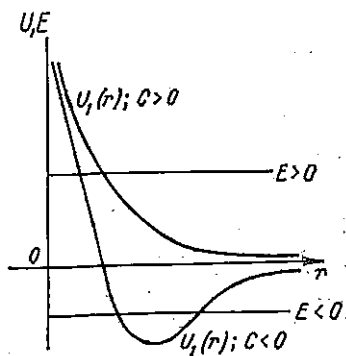


Рис. 23

ального барьера (а это условие здесь выполняется всегда), коэффициент отражения волны, описывающей движение частицы, равен единице, и частица, отразившись от потенциального барьера, будет удаляться от него в бесконечность, причем при любом значении ее полной энергии $E > 0$.

В случае $E < 0$ движение частицы в центральном поле в радиальном направлении уподобляется одномерному движению частицы в потенциальной яме (см. рис. 23). Нами было показано раньше (см. 9.4), что тогда частица должна обладать дискретными уровнями полной энергии. Таким образом, при $E < 0$ энергия частицы, движущейся в центральном поле, квантуется.

Допустим теперь, что в выражении для U_1 константа $C > 0$ (см. рис. 23). Тогда U_1 не обладает минимумом, энергия частицы $E > 0$ всегда и не квантуется.

14.3. Водородоподобные атомы

Рассмотрим атомы с одним электроном, движущимся в центральном поле неподвижного точечного ядра. Тогда $U(r) = -Ze^2/r$, где Ze — заряд ядра. У атома водорода $Z = 1$. У ионизированного атома гелия $Z = 2$ и т. д. Все атомы такого типа, кроме атома водорода, ионизированы. Ограничимся решением задачи для случая $E < 0$, так как он наиболее интересен.

Радиальная часть волновой функции $R(r)$ должна вести себя корректным образом и вблизи нуля, и на бесконечности. Будем искать функцию $R(r)$ в виде

$$R(r) = e^{-\lambda r} \sum_{v=0}^{\infty} a_v r^{v+l}. \quad (14.23)$$

Нами уже исследовано поведение радиальной функции $R(r)$ для предельных случаев $r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$. Сейчас предположим согласно (14.23), что радиальная функция $R(r)$ сочетает в себе все свойства радиальных функций для обоих случаев: $r \rightarrow 0$ (функция (14.21)) и $r \rightarrow \infty$ (функция (14.17)). Произвольную постоянную включаем в коэффициент a_0 .

Дифференциальное уравнение для $R(r)$ задается соотношением (14.5). Воспользуемся обозначением (14.14) и введем новое обозначение:

$$\frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{r} = \frac{\alpha}{r}, \quad (14.24)$$

где

$$\alpha = \frac{2m_0 Ze^2}{\hbar^2}. \quad (14.25)$$

Тогда (14.5) запишется в виде

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \left(\frac{\alpha}{r} - \lambda^2 \right) R = 0. \quad (14.26)$$

Найдем производные dR/dr и $d^2 R/dr^2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dr} &= -\lambda e^{-\lambda r} \sum_{v=0}^{\infty} a_v r^{v+l} + e^{-\lambda r} \sum_{v=0}^{\infty} (v+l) a_v r^{v+l-1}; \\ \frac{d^2 R}{dr^2} &= \lambda^2 e^{-\lambda r} \sum_{v=0}^{\infty} a_v r^{v+l} - 2\lambda e^{-\lambda r} \sum_{v=0}^{\infty} (v+l) a_v r^{v+l-1} + \\ &+ e^{-\lambda r} \sum_{v=0}^{\infty} (v+l)(v+l-1) a_v r^{v+l-2}. \end{aligned} \quad (14.27)$$

Подставим dR/dr и $d^2 R/dr^2$ в (14.26) и найдем соотношение между коэффициентами при r^{v+l-1} . Будем иметь

$$\begin{aligned} (v+l)(-2\lambda) a_v + \lambda^2 a_{v-1} + 2(v+l+1) a_{v+1} - \\ - l(l+1) a_{v+1} + \alpha a_v - \lambda^2 a_{v-1} + \\ + (v+l)(v+l+1) a_{v+1} - 2\lambda a_v = 0, \end{aligned}$$

откуда

$$a_{v+1} = \frac{2\lambda(v+l+1) - \alpha}{(v+l+1)(v+l+2) - l(l+1)} a_v. \quad (14.28)$$

Если известно a_0 , то все остальные коэффициенты можно найти, пользуясь рекуррентной формулой (14.28).

Необходимо установить, сходится ли ряд $\sum_{v=0}^{\infty} a_v r^v$. Из (14.28) следует $a_{v+1}/a_v \simeq (2\lambda/v) \rightarrow 0$ при $v \rightarrow \infty$. Ряд сходится, но как? Если $a_{v+1}/a_v \simeq 2/v$, то на бесконечности ряд ведет себя как $e^{2\lambda r}$. В нашем случае он ведет себя как $e^{2\lambda r}$, значит, радиальная функция ведет себя на бесконечности как $e^{\lambda r}$ и, таким образом, требованию конечности во всем пространстве выйти из затруднения, необходимо во что параметр λ , связанный с E , еще необходимо выбрать λ так, чтобы ряд превратился в полином, умноженный на $e^{-\lambda r}$, стрел $r \rightarrow \infty$.

Обозначим целое число v , для к

в рекуррентной формуле (14.28) обращается в нуль, через n_r , т. е. $v = n_r$, тогда будем иметь

$$2\lambda(n_r + l + 1) - \alpha = 0. \quad (14.29)$$

Это условие налагает ограничение на λ , а согласно (14.14) и на E . Положим

$$n_r + l + 1 = n, \quad (14.30)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$. Из (14.29) получаем $\lambda = \alpha/2n$, откуда $\lambda^2 = \alpha^2/4n^2$. Из (14.14) и (14.25) следует

$$\frac{2m_0 E}{\hbar^2} = - \left(\frac{2m_0 Z e^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{4n^2}. \quad (14.31)$$

Из (14.31) определяем E :

$$E_n = - \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} \equiv - R_\infty' \frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (14.32)$$

Таким образом, энергия электрона в водородоподобном атоме квантуется, т. е. принимает дискретные значения, определяемые так называемым главным квантовым числом $n = 1, 2, 3, \dots$.

Отметим, что для E_n нами получено выражение такое же, как в теории Бора (см. (1.26)), но на основании строгих законов квантовой механики. Легко видеть, что, используя (14.32) и поступив совершенно так же, как в теории Бора, получим формулы (1.26') и (1.18) для волнового числа спектральных линий серий водородоподобных атомов и постоянную Ридберга R_∞ (см. (1.27)), связанную с постоянной R_∞' соотношением

$$R_\infty = R_\infty' / 2\pi \hbar c. \quad (14.33)$$

Диаграмма уровней выглядит примерно так же, как на рис. 24. С увеличением n уровни сгущаются и стремятся к $E = 0$. Выше $E = 0$ получим сплошной спектр энергетических уровней водородоподобного атома.

Укажем, что дискретные отрицательные энергетиче-

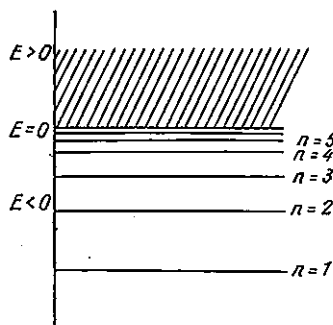


Рис. 24

ские уровни водородоподобных атомов *вырождены*. Волновая функция водородоподобных атомов согласно (14.2) является произведением радиальной функции на угловую.

Радиальная функция равна $R(r) = e^{-\lambda r} \sum_{v=0}^{n_r} a_v r^{v+l}$, где целое число $n_r = n - l - 1$. Состояние электрона водородоподобного атома определяется волновой функцией, отвечающей определенным значениям энергии и собственным значениям операторов L^2 и L_z , равных $L^2 = l(l+1)\hbar^2$; $L_z = m\hbar$ соответственно, где $-l \leq m \leq +l$. Собственные значения L^2 и L_z получены при решении последних двух уравнений в (14.1) (см. 12.1). Таким образом, для определения состояния электрона в водородоподобном атоме необходимо знать три квантовых числа: n , l и m . Если l и m будут меняться, но n будет фиксированным, то состояние атома будет меняться, а энергетический уровень останется неизменным. Число возможных состояний, соответствующих одному и тому же уровню, называется кратностью вырождения данного уровня. Найдем это число.

Имеем $n_r = n - l - 1 \geq 0$, откуда $l \leq n - 1$. Если учтем, что $l_{\min} = 0$, то $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Теперь примем во внимание, что m может принимать $2l + 1$ значений при фиксированном l , так как имеет место $|m| \leq l$ (см. 12.1). Отсюда следует, что кратность вырождения уровня E_n будет равняться $1 + 3 + 5 + \dots + 2(n - 1) + 1 = n^2$, т. е. одному и тому же энергетическому уровню соответствует n^2 различных состояний. В действительности кратность вырождения в два раза больше, т. е. равна $2n^2$. Причина повышения кратности вырождения заключается в том, что электрон обладает собственным механическим моментом — спином, величина квадрата которого, как будет показано ниже, равна $(1/2)\{(1/2) + 1\}\hbar^2$, а проекция может принимать два значения: $+\hbar/2$ и $-\hbar/2$ (или $m_s\hbar$, где $m_s = \pm 1/2$). Электрон, обладая определенным значением энергии, момента количества движения и его проекции, может находиться в двух различных спиновых состояниях. Установленное нами вырождение уровней водородоподобных атомов может полностью или частично сниматься, если учесть взаимодействие атомного электрона с различными дополнительными как внешними, так и внутренними полями, что будет рассматриваться ниже (см. 15.6).

В заключение необходимо отметить, что вырождение

энергетических уровней атомного электрона по квантовому числу l имеет место лишь при кулоновской потенциальной энергии $U(r) = -Ze^2/r$.

Пример. Покажем, что расчет энергии электрона, движущегося в центральном поле, отличном от кулоновского, ведет к зависимости его полной энергии от квантовых чисел n и l . Пусть $U(r) = (-Ze^2/r) + (B/r^2)$, где B — константа. Тогда уравнение (14.26) примет вид

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} - \frac{l'(l'+1)}{r^2} R(r) + \left(\frac{\alpha}{r} - \lambda^2 \right) R(r) = 0, \quad (14.34)$$

где

$$l'(l'+1) = l(l+1) + B. \quad (14.35)$$

Решая уравнение (14.34) так же, как уравнение (14.26), получаем вместо (14.32) следующее, зависящее от l выражение для полной энергии электрона:

$$E_{nl} = \frac{-R_\infty' Z^2}{(n_r + l' + 1)^2} = -\frac{R_\infty' Z^2}{(n + l' - l)^2}, \quad (14.36)$$

где $n = n_r + l + 1$.

14.4. Учет движения ядра

Сравнивая известную формулу $\nu_{mn}^* = R_\infty Z^2 \{ (1/n^2) - (1/m^2) \}$ с экспериментом, можно определить экспериментальное значение постоянной Ридберга — Ритца $R_{\text{эксп}}$ и затем сравнить его с теоретическим значением R_∞ согласно формуле (14.32). Получим $R_\infty = 109737,3 \text{ см}^{-1}$ для атома водорода, а эксперимент дает $R_{\text{эксп}} = 109677,5 \text{ см}^{-1}$. Различие объясняется тем, что при решении уравнения Шредингера конечность массы ядра не учитывалась (ядро считалось неподвижным, следовательно, масса его — бесконечно большой). Чтобы найти точное значение константы R_∞ , необходимо решить уравнение Шредингера для движения системы двух частиц, энергия взаимодействия которых зависит лишь от расстояния между ними, т. е. уравнения (13.18) с заменой $M_1 \rightarrow m_0$ (масса электрона) и $M_2 \rightarrow M$ (масса ядра водородоподобного атома). Используя преобразования, аналогичные приведенным в 13,4, и вводя понятие приведенной массы $m_{\text{пр}} = m_0 M / (m_0 + M)$, получаем для системы

ядро + электрон два уравнения Шредингера, аналогичные уравнениям (13.22) и (13.23): для поступательного движения системы

$$\frac{-\hbar^2}{2(m_0 + M)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \Phi(X, Y, Z) = E_0 \Phi(X, Y, Z), \quad (14.37)$$

для внутреннего движения системы

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_p} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} \right\} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z). \quad (14.38)$$

Полная энергия системы $E' = E_0 + E$. Так как при внутриатомных переходах электрона с одного уровня на другой, изучаемых на опыте, изменяется только E и различие между решениями уравнений (14.1), (14.37) и (14.38) сводится главным образом к тому, что теперь все уровни атома будут сдвинуты на одну и ту же величину E_0 по сравнению с прежними их значениями и вместо массы m_0 в формулах (14.1), (14.5), (14.24) и (14.32) будет $m_{пр}$, то учет движения ядра приводит к замене постоянной Ридберга — Ритца R_∞ на постоянную

$$R_1 = \frac{R_\infty}{1 + m_0/M}. \quad (14.38')$$

Для сравнения R_∞ и $R_{эксп}$ необходимо умножить $R_{эксп}$ на множитель $1 + m_0/M$. Таким образом, $R_{эксп}(1 + m_0/M) = 109736,8 \text{ см}^{-1}$, а $R_\infty = 109737,3 \text{ см}^{-1}$, т. е. различие незначительное.

Так как массы ядер водородоподобных атомов различных элементов отличаются друг от друга, то и постоянная R_1 для них различна. Например, для водорода

$$\nu^* = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (14.39)$$

(серия Бальмера), а для положительного иона гелия

$$\nu^* = R_{He} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (14.40)$$

(серия Пикеринга), где $R_H \neq R_{He}$. Как видно из (14.39), если бы $R_H = R_{He}$, то некоторые линии серии Бальмера для H совпадали бы полностью с линиями серии Пикеринга для He^+ , именно линии с четным n серии Бальмера

и линии с $n' = 2n$ серии Пикеринга (опыт показал, что эти линии близки, но не совпадают, как это и предсказывает теория).

14.5. Волновые функции водородоподобных атомов

Волновые функции водородоподобных атомов, как известно, имеют вид (см. (14.2) и 14.3)

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi), \quad (14.41)$$

причем должно быть

$$\int |\psi_{nlm}|^2 dv = 1. \quad (14.42)$$

Можно записать (14.42) еще таким образом:

$$\int R_{nl}^2(r) r^2 dr \int |Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = 1. \quad (14.43)$$

Так как $\int |Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$, то первый множитель в (14.43) должен быть равен единице. Радиальная часть волновой функции (14.41) водородоподобных атомов с учетом (14.23) и (14.28) (см. 14.3) может быть записана в виде

$$R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l L_{n+l-1}^{2l+1}(\xi), \quad (14.44)$$

где N_{nl} — нормировочный множитель; $L_{n+l-1}^{2l+1}(\xi)$ — обобщенный полином Лагерра,

$$\xi = (2Z/na)r \quad (14.45)$$

и $a = \hbar^2/m_0 e^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см. Функция

$$L_q = e^{\xi} \frac{d^q (\xi^q e^{-\xi})}{d\xi^q} \quad (14.46)$$

есть полином Лагерра, а функция

$$L_q^p = \frac{d^p L_q(\xi)}{d\xi^p} \quad (14.47)$$

есть обобщенный полином Лагерра. После нормировки $R_{nl}(r)$ для нормировочного множителя получаем (см. дополнение X)

$$N_{nl} = \frac{-2}{n^2} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}. \quad (14.48)$$

Зная радиальную часть волновой функции $R_{nl}(r)$,

можно установить распределение вероятности нахождения электрона на определенном расстоянии от ядра r . Ядро будем считать точечным и неподвижным.

Для устойчивости атома необходимо, чтобы вероятность нахождения электрона на бесконечности и внутри ядра равнялась бы нулю. Исследуем распределение вероятности, исходя из формулы

$$w_{nl}(r) dr = 4\pi R_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (14.49)$$

Если подсчитать $R_{nl}^2(r)$ с помощью полиномов Лагерра, то в общем случае для любых n и l это будет громоздкое выражение. Поэтому воспользуемся рекуррентной формулой (14.28):

$$a_{v+1} = \frac{2\lambda(v+l+1) - \alpha}{(v+l+1)(v+l+2) - l(l+1)} a_v. \quad (14.50)$$

Оценим $w_{nl}(r)$ при $r \rightarrow \infty$. При больших r член в полиноме $\sum_{v=0}^{n_r} a_v r^v$ с самой большой степенью будет преобладать. Это член со степенью $n-l-1$, и весь полином можно заменить одним таким членом. Следовательно, при $r \rightarrow \infty$ величина $w_{nl} = 4\pi R_{nl}^2(r) r^2 \sim (r^{n-l-1} r^l)^2 r^2$. При $(Z/na) r \rightarrow \infty$ вероятность w_{nl} будет удовлетворять соотношению

$$w_{nl} \sim e^{-2Zr/na} \left(\frac{2Zr}{na} \right)^{2n}. \quad (14.51)$$

А это значит, что на бесконечности вероятность найти электрон равна нулю. Из (14.51) также следует, что и вероятность найти электрон на расстоянии $r \gg na/Z$ равна нулю. Величина na/Z определяет размер боровских орбит водородоподобного атома. Значит, вероятность обнаружить электрон, находящийся в стационарном состоянии, вне атома равна нулю.

Теперь рассмотрим случай $r \rightarrow 0$. Тогда у полинома $\sum_{v=1}^{n_r} a_v r^v$ будет преобладать член с нулевой степенью r . При $Zr/na \rightarrow 0$

$$w_{nl} \sim e^{-2Zr/na} (2Zr/na)^{2l+2}. \quad (14.52)$$

Первый множитель в (14.52) стремится к единице при $r \rightarrow 0$, а второй (независимо от l) стремится к нулю, и вероятность нахождения электрона внутри ядра равна

нулю. Таким образом, на основе квантовой механики нами доказана устойчивость атома.

Следует отметить, что хотя сама радиальная часть волновой функции $R_{nl}(r)$ при $l = 0$ отлична от нуля при $r = 0$ (см. (14.44)), однако вероятность найти электрон внутри ядра равна нулю (из-за множителя r^2 в (14.49), см. также (14.52)).

Рассмотрим состояние электрона в водородоподобном атоме с $n = 1$ и $l = 0$. Радиальная часть волновой функции равна

$$R_{10} = N_{10} e^{-\xi/2} \xi^0 L_1^1(\xi),$$

но $L_1^1(\xi) = e^{\xi} (d/d\xi) (\xi e^{-\xi}) = e^{\xi} (e^{-\xi} - \xi e^{-\xi}) = 1 - \xi$, $L_1^1(\xi) = -1$ и, таким образом,

$$R_{10} = 2(Z/a)^{3/2} e^{-Zr/a}. \quad (14.53)$$

Найдем вероятность обнаружить электрон на расстоянии r от центра атома в состоянии $n = 1$ и $l = 0$. Будем иметь

$$w_{10}(r) dr = 4\pi r^2 R_{10}^2 dr. \quad (14.54)$$

Из (14.53) следует, что $w_{10}(r) \sim e^{-2Zr/a} (2Z/a)^3 r^2 \sim e^{-\xi} \xi^2$. Найдем экстремумы w_{10} : $(e^{-\xi} \xi^2)' = 2\xi e^{-\xi} - \xi^2 e^{-\xi} = 0$; $\xi_1 = 0$, $\xi_2 = 2$. В точке $\xi_1 = 0$ ($r = 0$) будет минимум. Внутри ядра вероятность найти электрон равна нулю. В точке $\xi_2 = 2$ будет максимум, так как вероятность w найти электрон за пределами атома в бесконечности равна нулю. Так как $\xi = 2Zr/a = 2$, то

$$r = a/Z. \quad (14.55)$$

Следовательно, наиболее вероятно обнаружить электрон, находящийся в состоянии с $n = 1$ и $l = 0$, на расстоянии $r = a/Z$.

Если $Z = 1$ (для атома H), то $r = a$, т. е. r равно радиусу первой боровской орбиты. В других атомах радиусы первых боровских орбит будут в Z раз меньше, и поэтому с ростом Z размеры водородоподобных атомов уменьшаются. Таким образом, здесь имеется аналогия между результатами квантовой механики и теории Бора. Представим w_{10} на графике (рис. 25, а). Как видно из рисунка, электрон можно найти везде, кроме $r = \infty$ и центра ядра ($r = 0$), т. е. у него нет определенной орбиты. Поэтому строгую квантовомеханическую модель атома целесообразно представить наглядно в виде ядра,

окруженного электронным облаком (см. 8.3).

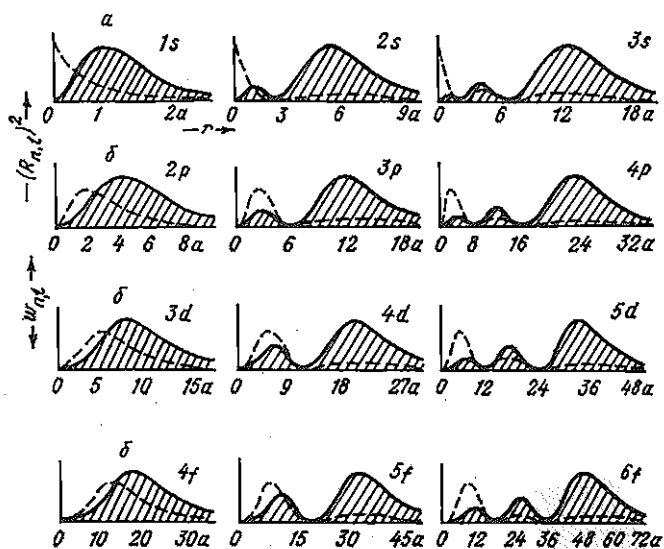


Рис. 25

(k — силовая константа). Такая частица называется *изотропным сферическим осциллятором*. Оператор Гамильтона для этой частицы можно представить следующим образом:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + \frac{m_0 \omega_0^2 r^2}{2} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m_0 \omega_0^2 x^2}{2} \right) + \\ + \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{m_0 \omega_0^2 y^2}{2} \right) + \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{m_0 \omega_0^2 z^2}{2} \right) = \\ = H(x) + H(y) + H(z), \quad (14.56)$$

где $H(x)$, $H(y)$, $H(z)$ имеют обычный вид операторов Гамильтона для линейных квантовых гармонических осцилляторов (см. 11.1). Запишем соответствующее уравнение Шредингера:

$$(H(x) + H(y) + H(z))\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z). \quad (14.57)$$

Очевидно, что операторы $H(x)$, $H(y)$ и $H(z)$ коммутируют между собой и с оператором H и, таким образом, являются интегралами движения. Поэтому они обладают общими собственными функциями, которые можно записать как произведение соответствующих одномерных функций типа (11.17):

$$\psi_{n_x n_y n_z} = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z), \quad (14.58)$$

где n_x , n_y и n_z — квантовые числа, принимающие все целочисленные (включая и нуль) значения. Вводя обозначение $\beta_0 \equiv x_0 = \sqrt{\hbar/m_0 \omega_0}$ и используя явный вид волновых функций одномерных осцилляторов, будем иметь (см. § 11)

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = N_{n_x n_y n_z} e^{-r^2/2} H_{n_x} \left(\frac{x}{\beta_0} \right) H_{n_y} \left(\frac{y}{\beta_0} \right) \times \\ \times H_{n_z} \left(\frac{z}{\beta_0} \right), \quad (14.59)$$

ляется числом способов, которыми можно разложить n на три слагаемых целых числа (с включением и числа, равного нулю). Нетрудно подсчитать, что число таких способов равно $(n+1)(n+2)/2$.

Уравнение Шредингера (14.57) может быть решено и при другом выборе взаимокommутующих операторов — интегралов движения. Такими операторами могут быть известные операторы H , L^2 и L_z . Общие собственные функции этих операторов могут быть представлены в виде

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} R_{nl}\left(\frac{r}{\beta_0}\right) Y_l^m(\vartheta, \varphi), \quad (14.61)$$

где $R_{nl}(r/\beta_0)$ будет задаваться формулой (см. дополнение XI)

$$R_{nl}\left(\frac{r}{\beta_0}\right) = N_{nl} e^{(-1/2)(r/\beta_0)^2} \left(\frac{r}{\beta_0}\right)^{l+1} F\left(-n, l + \frac{3}{2}, \left(\frac{r}{\beta_0}\right)^2\right). \quad (14.62)$$

Здесь N_{nl} — нормировочный множитель, а $F(-n, l + 3/2, (r/\beta_0)^2)$ — вырожденная гипергеометрическая функция. Собственные значения оператора H , получаемые при нахождении функций (14.62), равны

$$E_{nl} = \hbar\omega_0 \left(2n + l + \frac{3}{2}\right), \quad (14.63)$$

где $n, l = 0, 1, 2, \dots$. Квантовое число $2n + l = \Lambda$ называется главным квантовым числом. Чтобы установить кратность вырождения, составим таблицу стационарных состояний изотропного осциллятора для $\Lambda = 2$:

n_x	2	0	0	1	1	0
n_y	0	2	0	1	0	1
n_z	0	0	2	0	1	1

Для обозначения этих состояний используются буквы $s, p, d, f, g, \dots$, отвечающие значениям квантового числа $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Если фиксировать числа Λ и l , то такому состоянию уже будет соответствовать определенное число n . При этом для классификации состояний используется число $n+1$, а не n — число, определяющее максимальную степень переменной $(r/\beta_0)^2$ в полиноме F . Если какому-то фиксированному значению Λ соответствует несколько состояний с различными l , т. е. $l_1, l_2, l_3, \dots$ и т. д., то кратность вырождения задается суммой $(2l_1 + 1) +$

$+ (2l_2 + 1) + (2l_3 + 1) + \dots$. Поскольку как при первой классификации состояний (см. выше), так и при второй энергетические уровни определяются главными квантовыми числами, принимающими одни и те же целочисленные значения (в первом случае главным квантовым числом является n , во втором — Λ), кратность вырождения энергетических уровней должна быть одинаковой. В самом деле, если подсчитать, пользуясь таблицей, кратность вырождения уровней, задаваемых числом Λ , получаем $(\Lambda + 1)(\Lambda + 2)/2$.

В заключение отметим, что вырождение такого типа, когда различным орбитальным квантовым числам l_i и l_k соответствует одна и та же полная энергия изотропного гармонического осциллятора, называется *случайным*. Оно обусловлено наличием квадратичной зависимости от r у оператора потенциальной энергии этого осциллятора.

Рассмотренная система — изотропный гармонический осциллятор — широко используется в теории ядра.

Глава V

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 15. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ, НЕ ЗАВИСЯЩИХ ОТ ВРЕМЕНИ

15.1. Общая теория

В гл. 3, 4 рассматривался ряд простых квантовомеханических задач, причем эти задачи решались точно. Однако часто бывают такие квантовомеханические задачи, точные решения которых из-за математических трудностей найти невозможно. Они решаются приближенно. Наиболее часто используемый в квантовой механике метод приближенного расчета — это метод теории возмущений.

Допустим, что необходимо решить уравнение Шредингера для стационарных состояний:

$$H\psi = E\psi, \quad (15.1)$$

если известно решение уравнения

$$H^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)} \quad (15.2)$$

и H связано с $H^{(0)}$ зависимостью

$$H = H^{(0)} + \varepsilon W, \quad (15.1')$$

где εW — небольшая поправка к $H^{(0)}$, называемая *оператором возмущения*; ε — параметр малости ($\varepsilon \ll 1$). Наличие этого параметра в операторе возмущения при соответствующей его малости и приводит к тому, что оператор возмущения будет гораздо меньше $H^{(0)}$, в том смысле, что имеет место $\varepsilon W \ll H^{(0)}$, где εW и $H^{(0)}$ — средние значения операторов εW и $H^{(0)}$. Поскольку H — оператор полной энергии, то из (15.1) следует, что оператор возмущения имеет смысл оператора дополнительной энергии. Дополнительная энергия у атомной системы может возникнуть при взаимодействии ее с внешними и другими полями, которыми при решении уравнения (15.2)

пренебрегалось. Оператор полной энергии разбивается на две части — большую и малую: большую включаем в $H^{(0)}$, а малую — в εW . Это целесообразно в том случае, если знаем решение уравнения Шредингера с оператором $H^{(0)}$.

Подставляя (15.1') в (15.1), получаем

$$(H^{(0)} + \varepsilon W)\psi = E\psi. \quad (15.3)$$

При $\varepsilon \rightarrow 0$ видно, что (15.1) переходит в (15.2), поэтому говорят, что решение уравнения (15.2) — это решение уравнения (15.1) в нулевом приближении. Энергия E должна, конечно, зависеть от ε . Поскольку ε мало, можно считать, что $E = E(\varepsilon)$ мало отличается от $E^{(0)}$ и $E(\varepsilon)$ можно разложить в ряд по степеням ε :

$$E(\varepsilon) = E^{(0)} + \varepsilon E^{(1)} + \varepsilon^2 E^{(2)} + \dots \quad (15.4)$$

То же можно сказать и о функции ψ как функции от ε , т. е.

$$\psi(\varepsilon) = \psi^{(0)} + \varepsilon \psi^{(1)} + \varepsilon^2 \psi^{(2)} + \dots, \quad (15.5)$$

где $\psi^{(0)}$ — решение уравнения (15.1) в нулевом приближении. Функции $E(\varepsilon)$ и $\psi(\varepsilon)$, заданные (15.4) и (15.5), подставим в (15.3):

$$\begin{aligned} (H^{(0)} + \varepsilon W)(\psi^{(0)} + \varepsilon \psi^{(1)} + \varepsilon^2 \psi^{(2)} + \dots) = \\ = (E^{(0)} + \varepsilon E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \varepsilon \psi^{(1)} + \varepsilon^2 \psi^{(2)} + \dots). \end{aligned}$$

Из последнего равенства видно, что слева и справа члены с одинаковыми степенями ε — величины одного и того же порядка малости. Приравнивая их друг к другу, получаем

$$H^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}; \quad H^{(0)}\psi^{(1)} + W\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(1)} + E^{(1)}\psi^{(0)}. \quad (15.6)$$

Первое уравнение считаем решенным, во втором $E^{(0)}$ и $\psi^{(0)}$ известны, неизвестны $\psi^{(1)}$ и $E^{(1)}$. Решая второе уравнение, находим поправки в первом приближении. Поправки во втором приближении находим из уравнения

$$H^{(0)}\psi^{(2)} + W\psi^{(1)} = E^{(0)}\psi^{(2)} + E^{(1)}\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)}. \quad (15.7)$$

Считаем при этом $\psi^{(1)}$ и $E^{(1)}$ известными. Неизвестны $E^{(2)}$ и $\psi^{(2)}$. Так можно решать поставленную задачу с любой степенью точности, например, в n -м приближении имеем

$$H^{(0)}\psi^{(n)} + W\psi^{(n-1)} = E^{(0)}\psi^{(n)} + E^{(1)}\psi^{(n-1)} + \dots + E^{(n)}\psi^{(0)}. \quad (15.8)$$

Решать уравнение (15.8) следует при известных поправках к функции $\psi^{(0)}$ и энергии $E^{(0)}$ от первого до $(n-1)$ -го приближений включительно. При получении уравнений (15.6) — (15.8) учитывался тот факт, что ϵ может быть любой малой величиной, и поэтому коэффициенты при различных степенях ϵ должны быть независимыми друг от друга.

15.2. Теория возмущений в отсутствие вырождения

Найдем поправки к волновой функции и энергии в первом приближении при отсутствии вырождения. Необходимо решить уравнение $H\psi = E\psi$, если известно решение уравнения $H^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$. Уравнение для поправок возьмем в виде (15.6). Рассмотрим случай, когда $H^{(0)}$ обладает дискретным спектром энергии. Фиксируем определенную волновую функцию $\psi_n^{(0)}$ и определенный уровень $E_n^{(0)}$ так, что уравнение для поправок будет иметь вид

$$H^{(0)}\psi_n^{(1)} + W\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}, \quad (15.6')$$

где $E_n^{(0)}$ — собственное значение оператора $H^{(0)}$. Предположим, что каждому собственному значению $E_k^{(0)}$ оператора $H^{(0)}$ принадлежит лишь одна собственная функция $\psi_k^{(0)}$. Функция $\epsilon\psi_n^{(1)}$ — поправка в первом приближении к волновой функции $\psi_n^{(0)}$. Величина $\epsilon E_n^{(1)}$ — поправка в первом приближении к $E_n^{(0)}$. Известно, что любую волновую функцию можно разложить в ряд Фурье по собственным функциям самосопряженного оператора $H^{(0)}$, поэтому $\psi_n^{(1)}$ можно представить в виде ряда

$$\psi_n^{(1)} = \sum_k A_{kn} \psi_k^{(0)}. \quad (15.9)$$

Решение уравнения (15.6') можно свести к нахождению коэффициентов A_{kn} . Напишем разложение в ряд Фурье функции

$$W\psi_n^{(0)} = \sum_k W_{kn} \psi_k^{(0)}. \quad (15.10)$$

Функция $W\psi_n^{(0)}$ известна. В этом случае и коэффициен-

ты Фурье будут известны. Действительно, умножая (15.10) скалярно на ψ_m , получаем

$$(\psi_m^{(0)}, W\psi_n^{(0)}) = \sum_k W_{kn} \delta_{km} = W_{mn}.$$

Числа W_{mn} образуют матрицу-оператор W в энергетическом представлении (в $H^{(0)}$ -представлении). Подставляя (15.9) и (15.10) в (15.6'), получаем

$$\sum_k A_{kn} (H^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_k^{(0)} + \sum_k W_{kn} \psi_k^{(0)} = E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}$$

или

$$\sum_k A_{kn} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_k^{(0)} + \sum_k W_{kn} \psi_k^{(0)} = E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}. \quad (15.11)$$

Здесь $\psi_n^{(0)}$ играет особую роль, так как исходным было уравнение $H_n^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$, где $\psi_n^{(0)}$ — определенная заданная функция. В уравнение (15.11) входит и $\psi_{k \neq n}^{(0)}$, поэтому решение задачи проведем в два этапа.

1. Приравняем коэффициенты при функциях $\psi_n^{(0)}$ слева и справа в (15.11) друг к другу. Коэффициент A_{nn} найти не сможем, так как при $k = n$ выражение $E_k^{(0)} - E_n^{(0)} = 0$. Однако можно найти $E_n^{(1)}$. Итак, будем иметь

$$E_n^{(1)} = W_{nn}; \quad \varepsilon W_{nn} = \varepsilon E_n^{(1)}, \quad (15.12)$$

т. е. поправка к энергии в первом приближении представляет собой *диагональный* матричный элемент оператора возмущения в $H^{(0)}$ -представлении.

2. Собирая и приравнявая к нулю коэффициенты при $\psi_{k \neq n}^{(0)}$, получаем

$$A_{kn} = \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (15.13)$$

Таким образом, все коэффициенты, кроме A_{nn} , найдены. Что же касается A_{nn} , можно доказать, что A_{nn} или равно нулю или более высокого порядка малости, чем A_{kn} . Поэтому коэффициентом A_{nn} можно пренебречь. Доказательство этого утверждения можно провести следующим образом. Запишем ψ_n в виде

$$\psi_n = (1 + \varepsilon A_{nn}) \psi_n^{(0)} + \varepsilon \sum_{k \neq n} \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}. \quad (15.14)$$

Потребуем, чтобы функция ψ_n была ортонормирована-

на, разумеется, с точностью до членов первого порядка малости, т. е.

$$1 = (\psi_n, \psi_n) = (\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(0)}) + \varepsilon(\psi_n^{(0)}, A_{nn}\psi_n^{(0)}) + \\ + \varepsilon(A_{nn}\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(0)}),$$

откуда вытекает $A_{nn}^* = -A_{nn}$. Следовательно, коэффициент A_{nn} — чисто мнимый. Вводя функцию $\psi_n^{(0)'} = (1 + \varepsilon A_{nn})\psi_n^{(0)} \equiv C\psi_n^{(0)}$ и нормируя ее к единице, получаем равенство $1 = |C|^2 = 1 + \varepsilon^2 |A_{nn}|^2$, откуда следует $1 = |C| \simeq 1 + \varepsilon^2 |A_{nn}|^2/2$ и, значит, $\varepsilon |A_{nn}| = 0$, т. е. коэффициент A_{nn} можно положить равным нулю (при пренебрежении в $|C|$ членами второго и более высокого порядка малости). Аргументом в пользу этого является то, что функция ψ_n , задаваемая (15.14) с учетом $A_{nn} = 0$, удовлетворяет уравнению (15.6').

Итак, окончательное решение уравнения (15.1) в первом приближении имеет вид

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{\varepsilon W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}; \quad (15.14')$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \varepsilon W_{nn}. \quad (15.15)$$

Возникает вопрос о сходимости ряда (15.14'). На основании теории функциональных рядов необходимым условием сходимости ряда (15.14') будет

$$\left| \frac{\varepsilon W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right| \ll 1. \quad (15.16)$$

Значение $E_n^{(0)}$ фиксировано, а $E_k^{(0)}$ меняется. Поэтому величина (15.16) зависит от выбора $E_n^{(0)}$. Для одного энергетического уровня $E_n^{(0)}$ условие (15.16) может выполняться, для другого не выполняется. Но всегда необходимо исследовать разность $E_n^{(0)} - E_k^{(0)}$. Если она стремится к нулю при $n, k \rightarrow \infty$ или достаточно мала, то условие (15.16) не будет выполняться. Например, для атома водорода рассматриваемая разность $E_n^{(0)} - E_k^{(0)}$ равна

$$E_n^{(0)} - E_k^{(0)} = \frac{-R'_\infty}{n^2} + \frac{R'_\infty}{k^2} = \frac{R'_\infty(n^2 - k^2)}{n^2 k^2}$$

и стремится к нулю при $n, k \rightarrow \infty$, т. е. чем больше n , тем труднее применить теорию возмущений. Условие (15.16) наряду с условием $\varepsilon \bar{W} \ll \bar{H}^{(0)}$ является условием применимости теории возмущений.

Перейдем к нахождению поправок во втором приближении. Основное уравнение для этих поправок (см. (15.7))

$$H^{(0)}\psi_n^{(2)} + W\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}. \quad (15.17)$$

Находим их аналогично (15.9) — (15.15). Таким образом,

$$\psi_n^{(2)} = \sum_k B_{kn}\psi_k^{(0)}, \quad W\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{W_{kn}(W\psi_k^{(0)})}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (15.18)$$

Подставляя (15.10) и (15.18) в (15.17) и учитывая равенство $H^{(0)}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$, получаем

$$\sum_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) B_{kn}\psi_k^{(0)} + (W - W_{nn}) \times \\ \times \sum_{m \neq n} \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} - E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} = 0. \quad (15.19)$$

Далее, суммируем коэффициенты при одинаковых $\psi_k^{(0)}$ как при $k = n$, так и при $k \neq n$ и приравняем к нулю, поскольку $\psi_k^{(0)}$ линейно независимы. Учитывая, что $W\psi_m^{(0)} = \sum_k W_{km}\psi_k^{(0)}$, будем иметь

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{W_{nm}W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}; \quad (15.19')$$

$$B_{kn} = \frac{-W_{nn}W_{kn}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} + \\ + \sum_{m \neq n} \frac{W_{mn}W_{km}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})}, \quad k \neq n; \quad (15.20)$$

$$B_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \frac{|W_{nk}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})}.$$

Поправка к энергии во втором приближении равна $\varepsilon^2 E_n^{(2)}$. Зная коэффициенты B_{kn} , находим поправки во втором приближении к волновой функции, равные

$$\varepsilon^2 \psi_n^{(2)} = \varepsilon^2 \sum_{k \neq n} \left\{ \sum_{m \neq n} \frac{W_{mn}W_{km}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - \right. \\ \left. - \frac{W_{nn}W_{kn}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right\} \psi_k^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \frac{|W_{nk}|^2 \psi_n^{(0)}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})}. \quad (15.20')$$

15.3. Теория возмущений при наличии двух близких энергетических уровней нулевого приближения

Рассмотрим случай, когда энергетический уровень $E_{n+1}^{(0)}$ настолько мало отличается от уровня $E_n^{(0)}$, что условие применимости теории возмущений (15.16) уже не выполняется. Покажем, что тогда можно взять в качестве функций нулевого приближения не функции $\psi_n^{(0)}$ и $\psi_{n+1}^{(0)}$, а определенные линейные их комбинации, оставляя остальные $\psi_{k \neq n, n+1}^{(0)}$ без изменения. Этим линейным комбинациям будут уже соответствовать новые энергетические уровни $E_n^{(0)'}$ и $E_{n+1}^{(0)'}$, для которых условие (15.16) выполнимо.

Пусть указанной линейной комбинацией будет функция

$$\Phi^{(0)} = c_n \psi_n^{(0)} + c_{n+1} \psi_{n+1}^{(0)}. \quad (15.21)$$

Подставляя (15.21) в уравнение (15.1), полагая $H = H^{(0)} + W$ и умножая это уравнение скалярно слева один раз на $\psi_n^{(0)}$, а второй раз на $\psi_{n+1}^{(0)}$, получаем

$$(E_n^{(0)} + W_{nn} - E) c_n + W_{n, n+1} c_{n+1} = 0; \quad (15.21')$$

$$W_{n+1, n} c_n + (E_{n+1}^{(0)} + W_{n+1, n+1} - E) c_{n+1} = 0.$$

Уравнения (15.21') имеют ненулевые решения, если детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных c_n и c_{n+1} , будет равен нулю, а именно

$$\begin{vmatrix} H_{n, n} - E & W_{n, n+1} \\ W_{n+1, n} & H_{n+1, n+1} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (15.21'')$$

где введены обозначения для известных величин $H_{nn} = E_n^{(0)} + W_{nn}$ и $H_{n+1, n+1} = E_{n+1}^{(0)} + W_{n+1, n+1}$. Решая уравнение (15.21'') с учетом равенства $W_{n, n+1} = W_{n+1, n}^*$, получаем

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} (H_{nn} + H_{n+1, n+1}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(H_{nn} - H_{n+1, n+1})^2 + 4 |W_{n, n+1}|^2}. \quad (15.22)$$

Поскольку при начальном предположении $|H_{nn} - H_{n+1, n+1}| \ll |W_{n, n+1}|$, то будем иметь

$$E_{1,2} \simeq \frac{1}{2} (H_{nn} + H_{n+1, n+1}) \pm$$

$$\pm \left\{ |W_{n, n+1}| + \frac{\sqrt{\epsilon} \epsilon_{n, n+1}}{8 |W_{n, n+1}|} \right\}, \quad (15.22')$$

откуда нетрудно найти отличную от нуля разность между уровнями E_1 и E_2 . Решая систему уравнений (15.21') при известных уже значениях E_1 и E_2 (15.22), находим c_1 и c_2 , а следовательно, и новые функции нулевого приближения $\psi_n^{(0)'} и $\psi_{n+1}^{(0)'}$, отвечающие энергетическим уровням $E_n^{(0)'} \equiv E_1$ и $E_{n+1}^{(0)'} \equiv E_2$ соответственно. Остальные функции нулевого приближения остаются прежними. Так как функции $\psi_n^{(0)'}$ и $\psi_{n+1}^{(0)'}$ удовлетворяют уравнению (15.1) и, значит, являются собственными функциями оператора $H = H^{(0)} + W$, то вследствие ортогональности функций $\psi_n^{(0)'}$ и $\psi_{n+1}^{(0)'}$ числитель в соответствующем условии (15.16) равен нулю.$

15.4. Теория возмущений при наличии вырождения

Ставится задача: решить уравнение

$$H\psi_n = E_n\psi_n, \quad (15.23)$$

если известно решение уравнения

$$H^{(0)}\psi_{ni}^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_{ni}^{(0)}, \quad i = 1, 2, \dots, m_n, \quad (15.23')$$

m_n — кратность вырождения и

$$H = H^{(0)} + \epsilon W. \quad (15.24)$$

Но решение уравнения (15.23) в нулевом приближении $H^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$ в отличие от случая отсутствия вырождения (см. 15.2) здесь не известно, так как им может быть любая из функций $\psi_{ni}^{(0)}$ и любая линейная комбинация их, т. е.

$$\psi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^{m_n} c_i \psi_{ni}^{(0)}. \quad (15.24')$$

Итак, функция $\psi_n^{(0)}$ неизвестна. Ограничимся нахождением энергетической поправки в первом приближении и функции в нулевом приближении, т. е. нахождением коэффициентов c_i . Уравнение для поправок первого приближения будет такое же, как и при отсутствии вырождения (см. (15.6))

$$H^{(0)}\psi_n^{(1)} + W\psi_n^{(0)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}. \quad (15.25)$$

указанный выше детерминант системы однородных алгебраических уравнений (15.30) приравняем к нулю:

$$\begin{vmatrix} W_{n1, n1} - E_n^{(1)}, & W_{n1, n2}, & \dots, & W_{n1, nm_n} \\ W_{n2, n1}, & W_{n2, n2} - E_n^{(1)}, & \dots, & W_{n2, nm_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ W_{nm_n, n1}, & W_{nm_n, n2}, & \dots, & W_{nm_n, nm_n} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (15.31)$$

Из уравнения (15.31) находим $E_n^{(1)}$. Если число различных корней этого уравнения m_n , то говорят о полном снятии вырождения, так как функциям ψ_{ni} , $i = 1, 2, \dots, m_n$, соответствуют m_n различных энергетических поправок. Если среди корней уравнения (15.31) имеются кратные, то вырождение снимается частично. Мнимых корней здесь не будет, так как $\{W_{ni, kj}\}$ — самосопряженная матрица (εW — самосопряженный оператор).

Условие применимости теории возмущений остается прежним:

$$\left| \frac{\varepsilon W_{ni, kj}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \right| \ll 1. \quad (15.32)$$

15.5. Анггармонический осциллятор

Рассмотрим случай применения теории возмущений в отсутствие вырождения на примере линейного квантового анггармонического осциллятора, для которого уравнение Шредингера имеет вид

$$\begin{aligned} & \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_0 \omega_0^2 x^2}{2} + \lambda x^3 \right) \psi = \\ & \equiv (H^{(0)} + \lambda x^3) \psi = E \psi. \end{aligned} \quad (15.33)$$

Здесь в качестве оператора возмущения взята первая из анггармонических поправок в потенциальной энергии (см. 11.1).

Остановимся кратко на общем анализе решения уравнения (15.33). Прежде всего отметим, что точное его решение будет давать непрерывный спектр энергии. Объясняется это тем, что во всех задачах, которые мы рассматривали в гл. 3, дискретным спектром энергии частица обладала всегда, когда выполнялось условие $U(x) > E$ на $\mp \infty$. Это условие явно не выполняется в нашем случае, что можно показать на графике (рис. 26). Здесь пунктир-

ная кривая изображает функцию $U_0(x) = (m_0\omega_0^2/2)x^2$. При $\lambda > 0$ и $x \rightarrow -\infty$ потенциальная энергия $U(x) \rightarrow -\infty$. Следовательно, частица может пройти через потенциальный барьер и удалиться в бесконечность. Однако при достаточно малых значениях λ вероятность такого процесса мала. Поэтому решения уравнения (15.33) ψ_n , найденные методом теории возмущений, близки к состояниям $\psi_n^{(0)}$ линейного квантового гармонического осциллятора. Такие состояния ψ_n называются *квазистационарными*. Найдем энергетические уровни, отвечающие этим состояниям.

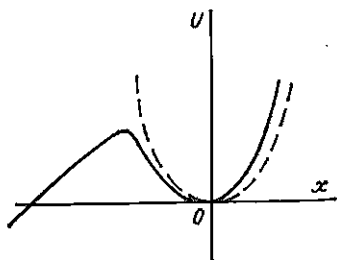


Рис. 26

Так как уровни $E_n^{(0)} = (\hbar\omega_0/2)(2n+1)$ гармонического осциллятора не вырождены, то уровни E_n с учетом поправок первых двух приближений (см. 15.2) будут задаваться формулой

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda(x^3)_{nn} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{(x^3)_{nk}(x^3)_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (15.34)$$

где матричные элементы

$$(x^3)_{nh} = \int \psi_n^{(0)} x^3 \psi_h^{(0)} dx, \quad (15.35)$$

$\psi_n^{(0)}$ и $\psi_h^{(0)}$ — известные вещественные волновые функции гармонического осциллятора. Вместо прямого вычисления интеграла (15.35) матричный элемент $(x^3)_{hn}$ можно выразить через матричные элементы типа x_{hn} согласно правилу перемножения матриц:

$$(x^3)_{hn} = \sum_l x_{hl} \sum_m x_{lm} x_{mn} \quad (15.36)$$

и рассчитать вначале матричный элемент x_{hn} . Матричный же элемент

$$x_{hn} = \int \psi_h^{(0)} x \psi_n^{(0)} dx \quad (15.37)$$

легко получить, если установить равенство

$$x \psi_n^{(0)} = \sum_i c_i \psi_i^{(0)}. \quad (15.38)$$

Действительно, поскольку функции $\psi_k^{(0)}$ и $\psi_n^{(0)}$ ортонормированы, имеет место

$$x_{kn} = \int \psi_k^{(0)} \left(\sum_i c_i \psi_i^{(0)} \right) dx = \sum_i c_i \delta_{ki}. \quad (15.39)$$

Согласно (11.11), (11.13) и (11.16) ортонормированная функция $\psi_n^{(0)}$ выражается через полином Чебышева — Эрмита H_n следующим образом (см. 11.1):

$$\begin{aligned} \psi_n^{(0)}(\xi) &= \frac{e^{-\xi^2/2}}{\sqrt{2^n n! x_0} \sqrt{\pi}} H_n(\xi) \equiv \frac{e^{-\xi^2/2}}{\sqrt{2^n n! x_0} \sqrt{\pi}} (-1)^n e^{\xi^2} \times \\ &\times \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \equiv e^{-\xi^2/2} N_n H_n(\xi), \end{aligned} \quad (15.40)$$

где N_n — нормировочный множитель; $\xi = x/x_0$; $x_0 = \sqrt{\hbar/m_0\omega_0}$, причем $H_n(\xi)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$H_n'' - 2\xi H_n' + 2n H_n = 0. \quad (15.41)$$

Продифференцировав (15.41), будем иметь

$$H_n'' - 2\xi H_n'' + 2(n-1) H_n' = 0, \quad (15.42)$$

откуда с учетом (15.40)

$$(N_n H_n)' = a (N_{n-1} H_{n-1}), \quad (15.43)$$

где a — константа. Можно определить a , обратив внимание лишь на член полинома H_n с самым высоким показателем степени:

$$\begin{aligned} \frac{d(N_n H_n(\xi))}{d\xi} &= N_n \frac{d}{d\xi} \{(-2\xi)^n + \dots\} = \\ &= N_n \{n(-2)^n \xi^{n-1} + \dots\} = \sqrt{2n} N_{n-1} H_{n-1}, \end{aligned} \quad (15.44)$$

откуда следует $a = \sqrt{2n}$. Если найдем непосредственно производную от $N_n H_n(\xi)$ (исходя из соотношения (15.40)), то получим

$$\frac{d}{d\xi} (N_n H_n) = 2\xi N_n H_n - \sqrt{2(n+1)} N_{n+1} H_{n+1}. \quad (15.45)$$

Сравнение правых частей (15.44) и (15.45) с учетом (15.40) дает

$$\xi \psi_n^{(0)} = \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}^{(0)} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}^{(0)}, \quad (15.46)$$

и окончательно матричный элемент x_{kn} будет равен

$$x_{kn} = x_0 \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{k, n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{k, n+1} \right). \quad (15.47)$$

Подставляя матричные элементы типа (15.47) в формулу (15.36), после длительных, но несложных расчетов получаем

$$(x^3)_{kn} = x_0^3 \left(\sqrt{\frac{(n-2)(n-1)n}{8}} \delta_{k, n-3} + \sqrt{\frac{9n^3}{8}} \delta_{k, n-1} + \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{9(n+1)^3}{8}} \delta_{k, n+1} + \sqrt{\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{8}} \delta_{k, n+3} \right). \quad (15.48)$$

Таким образом, согласно (15.48) $(x^3)_{nn} = 0$, т. е. поправка к энергии в первом приближении равна нулю. Поправка к энергии во втором приближении отлична от нуля. После расчетов по формуле (15.34) окончательно имеем

$$E_n = \frac{\hbar\omega_0}{2} (2n+1) - \\ - \frac{\lambda^2}{\hbar\omega_0} \left(\frac{\hbar}{m_0\omega_0} \right)^3 \frac{15}{4} \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right). \quad (15.49)$$

Квантовый ангармонический осциллятор, как и гармонический, моделирует колебательное движение ядер в двухатомной молекуле, и поэтому формула (15.49) является определенным уточнением колебательных уровней двухатомной молекулы.

Рассмотрим условие применимости теории возмущений в нашем случае. Согласно (15.16) должно быть

$$\left| \frac{\varepsilon W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right| \ll \left| \frac{\lambda(x^3)_{kn}}{\hbar\omega_0} \right| \simeq \frac{\lambda x_0^3 n^{3/2}}{\hbar\omega_0} \ll 1, \quad (15.50)$$

откуда получаем

$$n \ll \left(\frac{\hbar\omega_0}{\lambda} \right)^{2/3} x_0^{-2}. \quad (15.50')$$

Следовательно, формула (15.49) становится непригодной для достаточно больших n .

15.6. Атом водорода, находящийся в однородном электрическом поле

Энергетические уровни атома водорода в отсутствие внешнего электрического поля равны $E_n = -R'/n^2$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Найдем энергетические поправки в пер-

вом приложении для случая, когда атом водорода находится в однородном электрическом поле. Уровни вырождены (за исключением $n = 1$). Кратность вырождения n^2 . Поэтому при решении задачи для $n \geq 2$ следует применить теорию возмущений при наличии вырождения (см. 15.3).

Оператор Гамильтона для атома водорода в однородном электрическом поле с потенциалом $\varphi = \varphi(x, y, z)$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{e^2}{r} - e\varphi, \quad (15.51)$$

где $-e\varphi$ ($e > 0$) — энергия взаимодействия электрона с этим полем. Выберем систему координат так, чтобы направления вектора напряженности электрического поля $\vec{E}$ и оси z совпадали. Тогда из формулы $\vec{E} = -\text{grad} \varphi$ получаем $-e\varphi = e\mathcal{E}z$. Итак, оператор возмущения $\varepsilon W = e\mathcal{E}z$, где положим $\varepsilon = e\mathcal{E}$, а $W = z$. Уравнение Шредингера в нулевом приближении будет иметь вид

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{e^2}{r} \right) \Phi^{(0)} = E^{(0)} \Phi^{(0)},$$

причем в случае вырождения, т. е. при $n \geq 2$, функция $\Phi^{(0)}$ неизвестна. Можно лишь сказать, что она является линейной комбинацией функций типа $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ (см. 14.1 и 14.5).

Возникает вопрос о применимости теории возмущений. Покажем, что даже для достаточно сильных электрических полей оператор возмущения εW по порядку величины значительно меньше энергии ионизации атома водорода, равной энергии уровня Лаймана с противоположным знаком, т. е. энергии $E_1^{(0)} = e^2/2a = 13,55$ эВ, где a — радиус первой боровской орбиты. Пусть $E = 10^6$ В/см. Тогда $|e\mathcal{E}z| \simeq e\mathcal{E}a = e \cdot 10^6$ В/см $\times 0,5 \cdot 10^{-8}$ см = $0,005$ эВ $\ll 13,55$ эВ.

Рассмотрим расщепление уровня Бальмера атома водорода, находящегося во внешнем однородном электрическом поле, и определим волновую функцию в нулевом приближении $\Phi^{(0)}$. Уровень энергии атома водорода с $n = 2$ четырехкратно вырожден. В самом деле, одному уровню $E_2^{(0)} = -R_\infty/4$ принадлежат четыре различные собственные функции: $\psi_{200} = R_{20} Y_0^0 \equiv \psi_1^{(0)}$; $\psi_{210} = R_{21} Y_1^0 \equiv \psi_2^{(0)}$; $\psi_{211} = R_{21} Y_1^1 \equiv \psi_3^{(0)}$; $\psi_{21-1} = R_{21} Y_1^{-1} \equiv \psi_4^{(0)}$. В явном виде эти функции записываются (см. 14.5) так:

$$\begin{aligned}\psi_1^{(0)} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2a^3}} e^{-r/2a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right); \\ \psi_2^{(0)} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{6a^3}} e^{-r/2a} \frac{r}{2a} \cos \vartheta; \\ \psi_{3,4}^{(0)} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{1}{\sqrt{6a^3}} e^{-r/2a} \frac{r}{2a} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}.\end{aligned}\quad (15.52)$$

Поправки к $E_2 = -R_\infty/4$ находятся согласно теории возмущений при наличии вырождения из уравнения (см. (15.31)):

$$\begin{vmatrix} W_{11} - E^{(1)} & W_{12} & W_{13} & W_{14} \\ W_{21} & W_{22} - E^{(1)} & W_{23} & W_{24} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} - E^{(1)} & W_{34} \\ W_{41} & W_{42} & W_{43} & W_{44} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (15.53)$$

В нашем случае

$$\begin{aligned}W_{11} &= \int \psi_1^{(0)*} W \psi_1^{(0)} dv = \\ &= \int_0^\infty R_{20}^2(r) r r^2 dr \int_0^\pi \frac{1}{4\pi} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 0,\end{aligned}$$

поскольку $\int_0^\pi \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = 0$. Равны нулю, как нетрудно показать, и остальные матричные элементы, кроме $W_{12} = W_{21}$. В самом деле, $W_{22} = 0$ из-за равенства нулю интеграла $\int_0^\pi \cos^3 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta$, остальные матричные элементы исчезают из-за равенства нулю интегралов типа $\int_0^{2\pi} e^{\pm i\varphi} d\varphi$ и $\int_0^{2\pi} e^{\pm 2i\varphi} d\varphi$, а также интегралов по переменной ϑ ($W_{33} = W_{44} = 0$).

Интеграл же

$$\begin{aligned}W_{12} &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{20} Y_0^0 R_{21} Y_1^0 r^3 dr \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ &= \frac{1}{4a^3} \int_0^\infty e^{-r/a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \frac{r^4 dr}{2a} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \\ &= \frac{a}{6} \int_0^\infty e^{-\xi} \left(1 - \frac{1}{2} \xi\right) \frac{1}{2} \xi^4 d\xi = -3a. \quad (15.54)\end{aligned}$$

При расчетах (15.54) использована подстановка $\xi = r/a$ и табличные интегралы типа

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi} \xi^n d\xi = n! \quad (15.55)$$

Итак, (15.53) примет вид

$$\begin{vmatrix} -E^{(1)} & -3a & 0 & 0 \\ -3a & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{vmatrix} = 0,$$

т. е.

$$(E^{(1)})^2 ((E^{(1)})^2 - 9a^2) = 0, \quad (15.56)$$

откуда $E_{1,2}^{(1)} = 0$, $E_{3,4}^{(1)} = \pm 3a$.

Таким образом, уровень Бальмера атома водорода, находящегося в однородном электрическом поле, расщепляется на три (эффект Штарка): $-R_{\infty}'/4 - 3e\mathcal{E}a$, $-R_{\infty}'/4$, $-R_{\infty}'/4 + 3e\mathcal{E}a$.

Неравенство

$$\left| \frac{eW_{12}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \right| \simeq \frac{|3e\mathcal{E}a|}{10 \text{ эВ}} \ll 1$$

будет выполняться, если $|\mathcal{E}| \ll 10^9 \text{ В/см}$.

Волновые функции в нулевом приближении $\Phi^{(0)}$ согласно общей теории возмущений при наличии вырождения (см. 15.4) будут линейными комбинациями функций

$\psi_i^{(0)}$, т. е. $\Phi^{(0)} = \sum_{i=1}^4 c_i \psi_i^{(0)}$, где c_i удовлетворяют системе

однородных алгебраических уравнений (15.30) при $m_n = 4$. Каждому корню уравнения (15.53) будет соответствовать своя совокупность коэффициентов c_i . Для иллюстрации рассмотрим случай $E_4^{(1)} = -3a$. Тогда получим уравнения

$$\begin{aligned} 3ac_1 - 3ac_2 &= 0; & -3ac_1 + 3ac_2 &= 0; \\ 3ac_3 &= 0; & 3ac_4 &= 0, \end{aligned} \quad (15.56')$$

откуда после наложения условия нормировки имеем

$$\Phi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{(0)} + \psi_2^{(0)}). \quad (15.57)$$

Путем аналогичных расчетов для случая $E_3^{(1)} = 3a$ будем иметь

$$\Phi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^{(0)} - \psi_2^{(0)}). \quad (15.58)$$

Для кратных корней $E_{1,2}^{(1)} = 0$

$$\Phi_3^{(0)} = \psi_3^{(0)}; \quad \Phi_4^{(0)} = \psi_4^{(0)}. \quad (15.59)$$

§ 16. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ, ЗАВИСЯЩИХ ОТ ВРЕМЕНИ

16.1. Вероятность вынужденных квантовых переходов между состояниями в дискретном спектре энергий

Допустим, что необходимо решить временное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = H\psi(x, t), \quad (16.1)$$

где $H = H^{(0)}(x) + W(x, t)$, причем оператор возмущения $W(x, t)$, зависящий от времени, значительно меньше оператора $H^{(0)}$ (в том смысле, что $\overline{W(x, t)} \ll \overline{H^{(0)}}$). При этом известно решение уравнения

$$H^{(0)}\psi_k^{(0)}(x) = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}(x). \quad (16.2)$$

Оказывается, что при решении уравнения (16.1) методом теории возмущений условия $\overline{W(x, t)} \ll H^{(0)}$ недостаточно. Следует наложить дополнительные условия: $W(x, t) \neq 0$ при $0 \leq t \leq \tau$ и $W(x, t) = 0$ при $t < 0$ и $t > \tau$, где τ мало, т. е. $W(x, t)$ отлично от нуля в небольшом промежутке времени. Это условие необходимо потому, что хотя возмущение и мало, но если оно имеет место на протяжении большого промежутка времени, то обычно может привести к значительным изменениям в состоянии атомной системы. Теория возмущений здесь применима лишь при небольших изменениях состояния системы, происходящих под воздействием поля, задаваемым оператором возмущения.

Применим теорию возмущений, зависящих от времени, к конкретному случаю, а именно ответим на вопрос о вероятности вынужденных квантовых переходов атомной системы из одного состояния в другое. Здесь под вынужденными квантовыми переходами подразумеваются

переходы системы, происходящие под каким-то воздействием, задаваемым оператором $W(x, t)$. Предположим, что нам действительно известно решение уравнения (16.2) и что вначале система находится в стационарном состоянии, описываемом волновой функцией

$$\psi_n^{(0)}(x, t) = \psi_n^{(0)}(x) e^{(-i/\hbar) E_n^{(0)} t}, \quad t < 0. \quad (16.3)$$

Учтем, что функции $\psi_k^{(0)}(x, t)$ образуют полную замкнутую систему собственных функций оператора $H^{(0)}$ и, значит, любую функцию $\psi(x, t)$ можно разложить в ряд Фурье по функциям $\psi_k^{(0)}(x, t)$. Таким образом, при разложении функции $\psi_n^{(0)}(x, t)$ в ряд по этим функциям все $c_k = 0$ для $k \neq n$ и $c_n = 1$. Эти коэффициенты имеют такой смысл: вероятность найти атомную систему в состоянии n равна $|c_n|^2 = 1$, а вероятность найти систему во всех прочих состояниях равна нулю. В момент времени $t=0$ на систему, описываемую известной волновой функцией $\psi_n^{(0)}(x, t)$, начинает действовать какое-то дополнительное поле, задаваемое оператором возмущения $W(x, t)$ — оператором энергии взаимодействия системы с данным полем. Этот оператор мал по сравнению с $H^{(0)}$ и, кроме того, подчиняется условиям

$$W(x, t) \neq 0, \quad 0 \leq t \leq \tau; \quad (16.4)$$

$$W(x, t) = 0, \quad t < 0 \text{ или } t > \tau.$$

Под воздействием возмущения атомная система из состояния с волновой функцией $\psi_n^{(0)}(x, t)$ переходит в состояние с волновой функцией $\psi(x, t)$, удовлетворяющей уравнению (16.1). Возьмем время $t > \tau$, тогда $W(x, t) = 0$ и волновая функция системы удовлетворяет уравнению (16.2). Поэтому атомная система будет обнаружена в одном из стационарных состояний $\psi_k^{(0)}(x, t)$. Но в каком из состояний она будет обнаружена, нельзя сказать. Можно лишь ответить на вопрос: какова вероятность обнаружения системы в состоянии k ? Вопрос можно сформулировать более конкретно, если рассматривать не одну систему, а совокупность большого числа атомных систем, находящихся в одном и том же состоянии n . Тогда под воздействием возмущения некоторое число систем будет обнаружено в состоянии $\psi_m^{(0)}(x, t)$, некоторое же — в состоянии $\psi_l^{(0)}(x, t)$ и т. д. Чем больше число систем

будет обнаружено в каком-то определенном состоянии, тем больше вероятность перехода в это состояние. Как же предсказать, рассчитать эти вероятности с помощью теории возмущений? Сначала запишем уравнение (16.1) в представлении Гейзенберга (см. 8.5). Разлагая в ряд по базисным функциям $\psi_i^{(0)}(x, t)$, получаем

$$\psi(x, t) = \sum_i c_i(t) \psi_i^{(0)}(x) e^{(-i/\hbar)E_i^{(0)}t}. \quad (16.5)$$

После подстановки (16.5) в (16.1) и приведения подобных членов будем иметь

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_i \frac{dc_i(t)}{dt} \psi_i^{(0)}(x) e^{(-i/\hbar)E_i^{(0)}t} = \\ = \sum_i W(x, t) c_i(t) \psi_i^{(0)}(x) e^{(-i/\hbar)E_i^{(0)}t}. \end{aligned} \quad (16.6)$$

Теперь скалярно умножим (16.6) на функцию $\psi_m^{(0)}(x, t)$ и учтем, что функции $\psi_m^{(0)}(x, t)$ ортонормированы:

$$(\psi_m^{(0)}, \psi_i^{(0)}) = \delta_{mi} = \begin{cases} 0, & m \neq i; \\ 1, & m = i. \end{cases}$$

Получим

$$i\hbar \sum_i \frac{dc_i(t)}{dt} \delta_{mi} e^{i\omega_{mi}t} = \sum_i c_i(t) W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t},$$

где $\omega_{mi} = (E_m^{(0)} - E_i^{(0)})/\hbar$. Окончательно будем иметь

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_i c_i(t) W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t}. \quad (16.7)$$

Здесь неизвестными функциями будут $c_m(t)$. Соотношение (16.7) представляет собой бесконечную систему линейных однородных дифференциальных уравнений первого порядка. Будем решать эту систему методом последовательных приближений. Сначала полагаем правую часть (16.7) равной нулю. Тогда решением системы дифференциальных уравнений (16.7) будет совокупность $c_i^{(0)} = \text{const}$. Это — решение системы (16.7) в нулевом приближении. Подставляя $c_i^{(0)}$ в правую часть (16.7), получаем систему дифференциальных уравнений для нахождения решения системы (16.7) в первом приближении:

$$i\hbar \frac{dc_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_i c_i^{(0)} W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t}. \quad (16.8)$$

Система дифференциальных уравнений (16.8) значительно упростится, если использовать начальные условия: $c_i^{(0)} = 0$ при $i \neq n$; $c_n^{(0)} = 1$, именно $i\hbar (dc_m^{(1)}/dt) = W_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$, откуда будем иметь

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt'. \quad (16.9)$$

Это решение системы для t , лежащего в пределах $0 \leq t \leq \tau$. Ответим на вопрос, во что оно превращается при $t > \tau$, когда $W(x, t) = 0$ и $H = H^{(0)}(x)$, т. е. квантовая система будет снова находиться в каком-то стационарном состоянии или, точнее, в состоянии, являющемся суперпозицией стационарных состояний:

$$\psi(x, t) = \sum_m c_m^{(1)} \psi_m^{(0)}(x, t). \quad (16.10)$$

Величина $|c_m^{(1)}|^2$ дает вероятность того, что система будет обнаружена в состоянии m , и, следовательно, вероятность перехода системы под воздействием возмущения $W(x, t)$ из состояния n в состояние m . Согласно (16.9)

$$c_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\tau W_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt \quad (16.11)$$

и указанная вероятность

$$P_{mn} \equiv |c_m^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau W_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt \right|^2. \quad (16.11')$$

Таким образом, если требуется найти вероятность перехода квантовой системы из стационарного состояния n в стационарное состояние m под воздействием возмущения, задаваемого оператором $W(x, t)$, то для этого необходимо вначале найти соответствующий матричный элемент от этого оператора, затем умножить его на $e^{i\omega_{mn}t}$ и вычислить P_{mn} по формуле (16.11'). Величина P_{mn} в виде (16.11') редко используется на практике. Обычно применяется несколько преобразованное выражение для P_{mn} .

Пусть известна функция $W_{mn}(t)$. Разложим ее в интеграл Фурье:

$$W_{mn}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} W_{mn}(\omega') e^{-i\omega' t} d\omega'. \quad (16.12)$$

Для нахождения коэффициента Фурье $W_{mn}(\omega)$ умножим левую и правую части выражения (16.12) на $e^{i\omega t}$ и проинтегрируем по времени. Получим

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} W_{mn}(t) e^{i\omega t} dt &= \int_{-\infty}^{\infty} W_{mn}(\omega') d\omega' \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega - \omega')t} dt = \\ &= 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} W_{mn}(\omega') \delta(\omega' - \omega) d\omega'. \end{aligned}$$

Здесь использована формула (5.19). Окончательно это выражение будет иметь вид $\int_{-\infty}^{\infty} W_{mn}(t) e^{i\omega t} dt = 2\pi W_{mn}(\omega)$.

Значит, для вероятности вынужденного квантового перехода имеем

$$P_{mn} = (4\pi^2/\hbar^2) |W_{mn}(\omega_{mn})|^2. \quad (16.12')$$

Итак, вероятность P_{mn} пропорциональна квадрату модуля коэффициента в разложении в ряд Фурье матричного элемента $W_{mn}(t)$ оператора возмущений.

Следует отметить, что P_{mn} симметрично относительно индексов m и n . Кроме того, вероятность вынужденных квантовых переходов P_{mn} имеет *резонансный* характер. Если коэффициент Фурье в разложении функции $W_{mn}(t)$, отвечающий переходу $n \rightleftharpoons m$ (частоте ω_{mn}), равен или не равен нулю, то равна или не равна нулю вероятность перехода. Иначе говоря, наличие частоты ω_{mn} в спектре возмущения $W(x, t)$ является обязательным для того, чтобы вероятность вынужденного перехода атомной системы из состояния n в состояние m и наоборот была отлична от нуля.

Покажем теперь, как в принципе можно получить общую формулу для решения системы дифференциальных уравнений (16.7) с учетом всех приближений. С этой целью подставим (16.9) в (16.7) и, принимая во внимание начальные условия $c_i^{(0)}(t=0) = 0$ для $i \neq n$, $c_n^{(0)}(t=0) = 1$, будем иметь

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dc_m^{(2)}(t)}{dt} &= \sum_i c_i^{(1)}(t) W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t} = \\
&= W_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} + \frac{1}{i\hbar} \sum_{m' \neq n} W_{mm'}(t) e^{i\omega_{mm'}t} \times \\
&\quad \times \int_0^t W_{m'n}(t') e^{i\omega_{m'n}t'} dt', \quad (16.13)
\end{aligned}$$

откуда следует

$$\begin{aligned}
c_m^{(2)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt' + \\
&+ \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_{m' \neq n} \int_0^t W_{mm'}(t') e^{i\omega_{mm'}t'} \times \\
&\quad \times \int_0^{t'} W_{m'n}(t'') e^{i\omega_{m'n}t''} dt''. \quad (16.13')
\end{aligned}$$

Подставив (16.13') в (16.7), найдем решение уравнений (16.7) в третьем приближении и т. д. В результате такого процесса решение системы дифференциальных уравнений (16.7) методом последовательных приближений дает для вероятности перехода из состояния n в состояние m следующее выражение:

$$P_{mn} \equiv |c_m(t)|^2 = |S_{mn}|^2, \quad (16.14)$$

где так называемая S -матрица равна

$$\begin{aligned}
S &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{W}(t) dt + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_0^t \tilde{W}(t') dt' \int_0^{t'} \tilde{W}(t'') dt'' + \\
&+ \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^3 \int_0^t \tilde{W}(t') dt' \int_0^{t'} \tilde{W}(t'') dt'' \int_0^{t''} \tilde{W}(t''') dt''' + \dots \quad (16.14')
\end{aligned}$$

Здесь оператор

$$\tilde{W}(t) = e^{(-i/\hbar)H^{(0)}t} W(t) e^{(i/\hbar)H^{(0)}t} \quad (16.14'')$$

является оператором возмущения в представлении взаимодействия (см. дополнение I).

16.2. Вероятность вынужденных квантовых переходов из состояния дискретного спектра в состояние со сплошным спектром энергии

Рассчитаем вначале в первом приближении вероятность перехода атомной системы из одного состояния в другое под воздействием возмущения, не зависящего от времени непосредственно, но удовлетворяющего условию

$$W(x) = 0 \text{ при } t < 0 \text{ или } t > \tau; \\ W(x) \neq 0 \text{ при } 0 \leq t \leq \tau. \quad (16.15)$$

Будем исходить из формулы (16.9). Вынося за знак интеграла матричный элемент W_{mn} и взяв интеграл в пределах от 0 до τ , получим

$$c_m^{(1)}(\tau) = -W_{mn} \frac{e^{(i/\hbar)(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\tau} - 1}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (16.15')$$

Вероятность же перехода из состояния n в состояние m будет равна

$$P_{mn} = |c_m^{(1)}(\tau)|^2 = 4|W_{mn}|^2 \frac{\sin^2 \{(1/2\hbar)(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\tau\}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2}. \quad (16.16)$$

Из (16.16) с учетом $\hbar\omega_{mn} = E_m^{(0)} - E_n^{(0)}$ следует

$$P_{mn} = \frac{4|W_{mn}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\omega_{mn}\tau/2)}{\omega_{mn}^2}. \quad (16.17)$$

Зависимость P_{mn} от ω при фиксированном τ представим на графике (рис. 27). Легко видеть, что главный максимум P_{mn} попадает в точку $\omega_{mn} = 0$ и равен $|W_{mn}|^2 \tau^2 / \hbar^2$, т. е. вероятность вынужденного перехода атомной системы из состояния n в состояние m будет

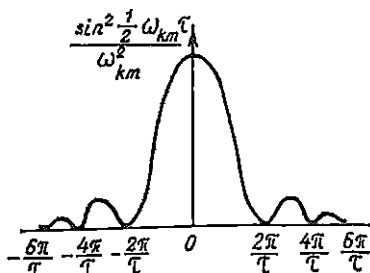


Рис. 27

максимальной для тех m , для которых $E_m^{(0)} = E_n^{(0)}$. Следующие первые максимумы справа и слева от $\omega_{mn} = 0$ в 20 раз, как легко подсчитать, меньше главного.

Поскольку максимум $P_{mn} = |W_{mn}|^2 \tau^2 / \hbar^2$ должен быть

гораздо меньше единицы, то будем иметь $|W_{mn}|^2 \tau^2 / \hbar^2 \ll 1$ откуда получаем для длительности возмущения услови-

$$\tau \ll \hbar / |W_{mn}|. \quad (16.17')$$

Найдем вероятность перехода из состояния n в состояние E сплошного спектра энергий. Максимум вероятности перехода попадает на тот участок спектра, для которого $E \simeq E_n^{(0)}$. Тогда, обобщая формулу (16.16) на случай сплошного спектра энергий, для вероятности перехода P_{En} получаем

$$P_{En} = 4 \int_{-2\pi\hbar/\tau}^{2\pi\hbar/\tau} |W_{En}|^2 \frac{\sin^2(E - E_n^{(0)}) \tau / 2\hbar}{(E - E_n^{(0)})^2} \rho(E) d(E - E_n^{(0)}), \quad (16.18)$$

где $\rho(E)$ — плотность состояний в сплошном спектре энергий, заданная в области $E \simeq E_n^{(0)}$. Приняв это во внимание, выражение для P_{En} можно упростить:

$$P_{En} \simeq 4 |W_{En}|^2 \rho(E \simeq E_n^{(0)}) \times \\ \times \int_{-2\pi\hbar/\tau}^{2\pi\hbar/\tau} \frac{\sin^2(E - E_n^{(0)}) \tau / 2\hbar}{(E - E_n^{(0)})^2} d(E - E_n^{(0)}). \quad (16.19)$$

Учитывая, что вероятность перехода P_{En} от других участков спектра мала (см. рис. 27), раздвинем пределы интегрирования в (16.19) до $(-\infty, \infty)$ и после замены переменной $\tau(E - E_n^{(0)})/2\hbar = \xi$ будем иметь

$$P_{En} = 4 |W_{En}|^2 \rho(E \simeq E_n^{(0)}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\sin^2 \xi) \tau^2 \hbar d\xi}{4 \hbar^2 \xi^2 \tau} = \\ = \frac{2\pi\tau}{\hbar} |W_{En}|^2 \rho(E \simeq E_n^{(0)}). \quad (16.20)$$

Вероятность перехода атомной системы из состояния n в состояние E сплошного спектра энергий, отнесенная к единице времени, будет равна

$$p_{En} = \frac{P_{En}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) |W_{En}|^2. \quad (16.21)$$

В качестве примера найдем плотность состояний $\rho(E)$ бесспиновой свободной частицы, описываемой волной де Бройля, нормированной по кубу периодичности с ребром L (см. 5.4). Тогда компоненты импульса равны: $p_x = (2\pi\hbar/L)n_x$, $p_y = (2\pi\hbar/L)n_y$ и $p_z = (2\pi\hbar/L)n_z$, где n_x , n_y ,

$n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Поскольку величина L произвольна, то, выбрав ее достаточно большой, можно записать малое изменение числа состояний dN частицы в виде (см. дополнение VII)

$$dN = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 dp_x dp_y dp_z \equiv \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p^2 dp d\Omega, \quad (16.22)$$

где p — абсолютная величина импульса частицы; $d\Omega = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ — бесконечно малый элемент телесного угла в импульсном пространстве, а углы ϑ и φ определяют направление импульса p . Множитель $p^2 dp$ в правой части (16.22) выразим через энергию, исходя из соотношения $p^2/2m_0 = E$. Итак, $p = \sqrt{2m_0 E}$, $p dp = m_0 dE$ и $p^2 dp = m_0 \sqrt{2m_0 E} dE$. После подстановки в (16.22) полученного для $p^2 dp$ выражения будем иметь

$$dN = (L/2\pi\hbar)^3 m_0 \sqrt{2m_0 E} dE d\Omega. \quad (16.23)$$

Если теперь представим dN в виде $dN = \rho(E) dE d\Omega$ и сравним с (16.23), то для искомой плотности состояний $\rho(E)$ получим

$$\rho(E) = (L/2\pi\hbar)^3 m_0 \sqrt{2m_0 E}. \quad (16.24)$$

В заключение покажем, что формула (16.16) позволяет установить соотношение между неопределенностью изменения энергии $|\Delta(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})| \equiv \Delta E$ атомной системы при взаимодействии ее с измерительным прибором и неопределенностью момента времени измерения (временем измерения) этого изменения Δt . С этой целью перепишем (16.16) в виде

$$P_{mn} \sim \sin^2 \frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar}, \quad (16.25)$$

откуда вытекает, что наиболее вероятны те значения ΔE , для которых имеет место соотношение $\Delta E \Delta t \simeq \hbar$. Таким образом, получили известное соотношение неопределенностей (7.4), которое обсуждалось в 7.2 (п. 6).

Следует подчеркнуть, что соотношение $\Delta E \Delta t \simeq \hbar$ имеет место даже при предположении, что известны точные значения энергий атомной системы и измерительного прибора как перед началом ($E_n^{(0)}$ и E), так и после измерения ($E_m^{(0)}$ и E'). Но тогда $\Delta E \simeq \hbar/\Delta t$ будет иметь смысл неопределенности энергии взаимодействия атомной системы с измерительным прибором. Это сразу же видно, если применим формулу (16.25) к объединенной системе, состоя-

щей из атомной системы и измерительного прибора, и положим $\Delta E \equiv |\Delta(E_n^{(0)} + E - E_m^{(0)} - E')|$, а взаимодействие между ними будем считать возмущением, вызывающим переход объединенной системы из состояния с энергией $E_n^{(0)} + E$ в состояние с энергией $E_m^{(0)} + E'$. Необходимо отметить, что предположение о знании точного значения энергии атомной системы вполне обоснованно. Согласно теории невозмущающих измерений (см. 8.2 и гл. XIII) энергию атомной системы можно измерить точно в том случае, если оператор энергии взаимодействия измерительного прибора с атомной системой не зависит от ее координат и коммутирует с оператором полной энергии системы.

В заключение следует отметить, что рассмотренный выше одномерный вариант теории возмущений, зависящих от времени, нетрудно обобщить на случай, когда волновая функция зависит от нескольких переменных.

16.3. Адиабатическое и внезапное включение возмущения. Периодическое возмущение

Найдем вероятность перехода атомной системы из состояния n в состояние m в предположении, что оператор возмущения $W(x, t)$ очень медленно меняется со временем, хотя и отличен от нуля в течение более длительного времени, чем в рассмотренных выше случаях.

Пусть в определенный фиксированный момент времени нормированная волновая функция атомной системы $\psi_i(x, t) \equiv \psi_i(t)$ (рассматриваем случай дискретного спектра энергии) удовлетворяет уравнению

$$H(t)\psi_i(t) = E_i(t)\psi_i(t), \quad (16.26)$$

где $H(t) \equiv H(x, t)$ — оператор Гамильтона; $E_i(t)$ — невырожденные его собственные значения. Будем искать решение соответствующего временного уравнения Шредингера (16.1) в виде

$$\psi(t) = \sum_i c_i(t) \psi_i(t) e^{(-i/\hbar) \int_0^t E_i(t') dt'}. \quad (16.27)$$

Здесь в качестве начального момента времени взято $t = 0$. После подстановки (16.27) в (16.1), приведения

подобных членов и скалярного умножения полученного уравнения на функцию $\psi_m(t)$ имеем

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_i c_i(t) e^{(-i/\hbar) \int_0^t (E_i(t') - E_m(t')) dt'} \int \psi_m^*(t) \frac{\partial \psi_i(t)}{\partial t} dx. \quad (16.28)$$

Несколько преобразуем последний интеграл в (16.28). Для этого вначале продифференцируем по времени уравнение (16.26). С учетом $\partial H(t)/\partial t = \partial W(t)/\partial t$ получим

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} \psi_i(t) + H(t) \frac{\partial \psi_i(t)}{\partial t} = \frac{dE_i(t)}{dt} \psi_i(t) + E_i(t) \frac{\partial \psi_i(t)}{\partial t}. \quad (16.29)$$

Умножая (16.29) слева на $\psi_m^*(t)$ и интегрируя по x , будем иметь при $m \neq i$

$$\begin{aligned} & \int \psi_m^*(t) \frac{\partial H(t)}{\partial t} \psi_i(t) dx + \int \psi_m^*(t) H(t) \frac{\partial \psi_i(t)}{\partial t} dx = \\ & = \frac{dE_i(t)}{dt} \int \psi_m^*(t) \psi_i(t) dx + E_i(t) \int \psi_m^*(t) \frac{\partial \psi_i(t)}{\partial t} dx, \end{aligned} \quad (16.30)$$

откуда с учетом самосопряженности оператора H и равенства нулю первого члена справа в (16.30) вытекает

$$\int \psi_m^*(t) \frac{\partial \psi_i(t)}{\partial t} dx = \frac{-\int \psi_m^*(t) (\partial H(t)/\partial t) \psi_i(t) dx}{E_m - E_i}, \quad m \neq i. \quad (16.31)$$

Покажем теперь, что из суммы (16.28) можно исключить слагаемое с $i \neq m$, так как при выборе соответствующих фазовых множителей у функции ψ_m интеграл $\int \psi_m^*(t) (\partial \psi_m(t)/\partial t) dx = 0$. С этой целью сначала продифференцируем равенство $\int |\psi_m^{(t)}|^2 dx = 1$ по времени:

$$\int \frac{\partial \psi_m^*(t)}{\partial t} \psi_m(t) dx + \int \psi_m^*(t) \frac{\partial \psi_m(t)}{\partial t} dx = 0,$$

откуда следует, что

$$\int \psi_m^*(t) \frac{\partial \psi_m(t)}{\partial t} dx = i\alpha(t),$$

т. е. является чисто мнимой величиной. Исходя из того, что функции $\psi_m(t)$ определяются с точностью до произвольного фазового множителя $e^{i\gamma(t)}$, можно произвести замену $\psi_m(t) \rightarrow \psi_m'(t) = \psi_m(t)e^{i\gamma(t)}$ и рассматриваемый интеграл положить равным нулю, т. е.

$$\int \psi_m^*(t) \frac{\partial \psi_m(t)}{\partial t} dx = \int \psi_m^*(t) e^{-i\gamma(t)} \left(\frac{d\gamma(t)}{dt} \psi_m + \right. \\ \left. + \frac{\partial \psi_m(t)}{\partial t} \right) e^{i\gamma(t)} dx = \frac{id\gamma(t)}{dt} + i\alpha(t) = 0, \quad (16.32)$$

что дает $\gamma(t) = - \int_0^t \alpha(t') dt'$.

Будем считать, что описанное выше переопределение функции $\psi_m(t)$ выполнено, так что соотношение (16.28) с учетом (16.31) может быть записано в форме

$$\frac{dc_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_{i \neq m} \frac{c_i(t)}{\hbar \omega_{mi}(t)} e^{i \int_0^t \omega_{mi}(t') dt'} \frac{\partial W_{mi}(t)}{\partial t}, \quad (16.33)$$

где $\hbar \omega_{mi} = E_m - E_i$. Примем теперь следующие предположения. В начальный момент времени $t=0$ все c_i равны нулю, кроме $c_n=1$. Из-за медленного изменения $\omega_{mi}(t)$ во времени $\hbar \omega_{mi}(t) \simeq \hbar \omega_{mi} = E_m^{(0)} - E_i^{(0)}$, где $E_m^{(0)}$ и $E_i^{(0)}$ — значения энергии в момент времени $t=0$, а также по этой причине $(\partial W(t)/\partial t)_{mi} = \text{const}$. Тогда решение системы дифференциальных уравнений (16.33) в первом приближении будет равно

$$c_m^{(1)}(t) \simeq \frac{1}{i\hbar \omega_{mn}^2} \left(\frac{\partial W}{\partial t} \right)_{mn} (e^{i\omega_{mn}t} - 1), \quad (16.34)$$

откуда

$$P_{mn} \equiv |c_m^{(1)}(t)|^2 \simeq \frac{4}{\hbar^2 \omega_{mn}^4} \left| \left(\frac{\partial W}{\partial t} \right)_{mn} \right|^2 \frac{\sin^2 \omega_{mn}t}{2}. \quad (16.35)$$

Из (16.35) видно, что если $H(t)$ незначительно меняется во времени, то среднее значение вероятности перехода по периоду $T = 2\pi/\omega_{mn}$ не зависит от времени, и будем иметь

$$P_{mn} \simeq \frac{2}{\hbar^2 \omega_{mn}^4} \left| \left(\frac{\partial W}{\partial t} \right)_{mn} \right|^2. \quad (16.36)$$

Формула (16.35) также показывает, что если имеет место

$$\left| \frac{1}{\omega_{mn}} \frac{dW_{mn}(t)}{dt} \right| \ll \hbar \omega_{mn}, \quad (16.37)$$

т. е. если энергия взаимодействия атомной системы с внешним полем за время $\Delta t = 1/\omega_{mn}$ значительно меньше

изменения энергии системы при переходе $n \rightarrow m^*$), то $P_{mn} \ll 1$ и данный переход не состоится. Следовательно, при достаточно медленном включении и выключении взаимодействия, задаваемого оператором возмущения $W(x, t)$, атомная система будет находиться в одном и том же состоянии. В этом предельном случае говорят об адиабатическом включении и выключении возмущения.

Второй предельный случай происходит тогда, когда выполняется неравенство, обратное (16.37), т. е.

$$\left| \frac{1}{\omega_{mn}} \frac{dW_{mn}(t)}{dt} \right| \gg \hbar \omega_{mn}. \quad (16.38)$$

В этом случае будем иметь дело с внезапным включением возмущения. В момент времени $t = 0$ включается возмущение, изменяющееся на протяжении очень малого промежутка времени τ от 0 до $W(x, \tau)$, причем $\tau \ll 1/\omega_{mn}$, а затем изменяется адиабатически. Поэтому вклад в вероятность вынужденного перехода P_{mn} возмущение $W(x, t)$ дает лишь за время от 0 до τ . Определим P_{mn} , исходя из формулы (16.33). Полагая в момент времени $t = 0$ постоянные $c_{in} = \delta_{in}$ (n фиксировано), в первом приближении получаем

$$\frac{dc_m^{(1)}(t)}{dt} = \frac{e^{i \int_0^t \omega_{mn}(t') dt'} dW_{mn}(t)}{\hbar \omega_{mn}};$$

$$P_{mn} = |c_m^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{mn}^2} \left| \int_0^\tau e^{i \int_0^t \omega_{mn}(t') dt'} dW_{mn}(t) \right|^2. \quad (16.39)$$

За очень малое время τ величина $\omega_{mn}(t)$ меняется незначительно. Следовательно, можно положить ее равной частоте перехода ω_{mn} . Это предоставляет возможность вынести множитель $e^{i \omega_{mn} t}$ за знак интеграла, так что в результате интегрирования имеем

$$P_{mn} = \frac{|W_{mn}(\tau)|^2}{\hbar^2 \omega_{mn}^2}, \quad (16.40)$$

где матричный элемент от оператора возмущения берется в момент времени, когда оно максимально.

Пример. Чтобы показать применение формулы (16.40), приведем расчет вероятности вынужденного перехода P_{21} водородоподобного атома (см. 14.5) из основного его состояния с $n = 1, l = 0$ в возбужденное с $n = 2,$

*) Величина $\hbar \omega_{mn}$ называется еще проще — энергией перехода.

$l = 0$ (обозначим соответствующие волновые функции через ψ_1 и ψ_2) при β -распаде. При вылете электрона из ядра атома почти мгновенно первоначальный оператор полной энергии электрона $H^{(0)} = (-\hbar^2/2m_0)\Delta - (Ze^2/r)$ превращается в оператор

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_0}\Delta - \frac{(Z+1)e^2}{r} = H^{(0)} - \frac{e^2}{r}, \quad (16.41)$$

где оператор $W = -e^2/r$ в случае больших Z можно рассматривать как оператор возмущения. Расчет числителя в (16.40) с помощью волновых функций водородоподобных атомов дает

$$\int \psi_2^* W \psi_1 dv = \frac{e^4}{a^2} Z^2 \frac{2^3}{3^3}, \quad (16.42)$$

а знаменатель равен $\hbar^2 \omega_{21}^2 = 3^2 e^4 Z^4 / 2^6 a^2$, откуда

$$P_{21} = 2^{11} \cdot 3^{-8} \cdot Z^{-2}, \quad (16.43)$$

что подтверждается точными вычислениями [2].

Кратко остановимся на вопросе о переходе атомной системы из начального в конечное возбужденное состояние под воздействием внешнего поля, периодически меняющегося во времени с частотой ω . В качестве оператора возмущения возьмем

$$W(x, t) = 2W(x) \cos \omega t \quad (16.44)$$

и запишем его в форме

$$W(x, t) = W(x) (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}). \quad (16.45)$$

Вначале будем учитывать лишь первую часть (16.45), а именно $W = W(x) e^{-i\omega t}$. Предположим, что $\hbar\omega > E_{\min} - E_n^{(0)}$, где $E_n^{(0)}$ — энергия начального состояния системы; $E_{\min}$ — минимальная энергия, с которой начинается сплошной спектр. Пусть $E_m^{(0)}$ — энергия конечного состояния системы. Согласно изложенному выше известно, что лишь те состояния сплошного спектра будут играть роль, для которых энергия $E \simeq E_m^{(0)} = E_n^{(0)} + \hbar\omega$ (резонансный характер вынужденных переходов, см. 16.1), т. е. в случае, когда $\omega_{mn} - \omega$ мало. Налагая начальные условия $c_i = \delta_{in}$, $c_n = 1$ при $t = 0$, вероятность искомого перехода, вычисленная в первом приближении теории возмущений по формуле (16.11'), после взятия интеграла в пределах от 0 до t

$$P_{mn} \equiv |c_m^{(1)}|^2 = 4 |W_{mn}|^2 \frac{\sin^2 (\omega_{mn} - \omega) 2t}{\hbar^2 (\omega_{mn} - \omega)^2}. \quad (16.46)$$

Сравнивая соотношения (16.17) и (16.46), видим, что из первого уравнения второе получается путем замены $\omega_{mn} \rightarrow \omega_{mn} - \omega$ и $\tau \rightarrow t$. Основное отличие в этих соотношениях это то, что τ было достаточно малой величиной, а t может быть сколь угодно большим. Поэтому рассмотрим поведение P_{mn} , задаваемое (16.46), при $t \rightarrow \infty$. Поскольку имеет место

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \{(\omega_{mn} - \omega)/2\} t}{\pi \{(\omega_{mn} - \omega)^2/4\} t} = 2\delta(\omega_{mn} - \omega)^*); \quad (16.47)$$

$$P_{mn} = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |W_{mn}|^2 \delta(\omega_{mn} - \omega), \quad (16.48)$$

вероятность перехода в единицу времени будет равна

$$p_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{mn}|^2 \delta(E_m^{(0)} - E_n^{(0)} - \hbar\omega). \quad (16.49)$$

Если энергия конечного состояния $E_m^{(0)} = E$ принадлежит сплошному спектру энергий, то, умножив (16.49) на $\rho(E)dE$, где $\rho(E)$ — плотность состояний в сплошном спектре энергий, а затем проинтегрировав по всей области изменения значений E , получим формулу для вероятности перехода атомной системы из дискретного состояния с энергией $E_n^{(0)}$ в сплошной спектр энергий:

$$p_{En} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E = E_n^{(0)} + \hbar\omega) |W_{En}|^2. \quad (16.50)$$

Из (16.50) видно, что область вероятности резонансного перехода сдвигается по шкале энергий на величину $\hbar\omega$ по сравнению со случаем переходов, возникающих при постоянных возмущениях, вероятность которых задается формулами (16.20) и (16.21)**).

Формула (16.50) показывает, что переходы рассмотренного типа характеризуются еще и тем, что в результате их атомная система приобретает энергию $\hbar\omega$ за счет внешнего поля. Если в качестве оператора возмущения взять выражение $W = W(x)e^{i\omega t}$ (16.45), то все расчеты полностью аналогичны, и будет выведена формула

$$p_{En} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E = E_n^{(0)} - \hbar\omega) |W_{En}|^2, \quad (16.51)$$

*) Формулу (16.47) можно получить с помощью правила Лопиталя, используя (5.19').

**) Отметим, что формулы (16.20) и (16.21) дают наибольшие вероятности перехода при значениях $E \simeq E_n^{(0)}$.

дающая вероятность перехода, при котором атомная система теряет квант энергии $\hbar\omega_0$.

В заключение отметим, что поскольку периодическим возмущением является монохроматическая волна, то длительность возмущения должна удовлетворять условию

$$\tau \gg \lambda/c, \quad (16.52)$$

где λ — длина волны.

Такое же условие можно получить, если рассмотреть вопрос о правомерности увеличения пределов интегрирования в интеграле (16.19) с использованием формулы (16.16) (см. 16.2). Указанное увеличение будет тем более правомерным, чем лучшим приближением к δ -функции была бы подынтегральная функция в точке $E - E_n = \Delta E = 0$. Нетрудно заметить, что она была бы равной δ -функции при $\tau = \infty$. Тогда полуширина главного максимума подынтегральной функции $2\pi\hbar/\tau = \Delta E = 0$ (см. рис. 27). Если τ конечно, то $\Delta E \neq 0$ и подынтегральная функция будет хорошим приближением к δ -функции лишь в том случае, если ΔE будет очень малой величиной. Учитывая малость ΔE в применении к формуле (16.6), получим условие $(2\pi\hbar/\tau) \ll \hbar\omega_{mn}$, откуда вытекает неравенство

$$\tau \gg \frac{2\pi}{\omega_{mn}} = \frac{2\pi c}{\omega_{mn}c} = \frac{\lambda_{mn}}{c},$$

т. е. условие (16.52).

§ 17. ВЕРОЯТНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВЫНУЖДЕННОГО ИСПУСКАНИЯ СВЕТА АТОМНЫМИ СИСТЕМАМИ

Рассмотрим какую-то атомную систему и зафиксируем внимание на двух ее невырожденных уровнях m и n (рис. 28) с энергиями E_m и E_n ($E_m > E_n$). Если на систему действует внешнее поле, то она может перейти из состояния m в состояние n (см. 16.1). Это вынужденный излучательный переход, так как при таком переходе система теряет квант энергии $\hbar\omega_{mn}$. Возможен также и обратный переход — поглощательный переход системы с уровня n на уровень m . При поглощательном переходе атомная система приобретает энергию за счет энергии внешнего поля. Вероятности обоих переходов равны друг другу, и их можно вычислить обычными квантовомеханическими методами на основе уже рассмотренной нами теории возмущений, зависящих от времени. Но опыт показывает, что атомная система может перейти с уровня m на уровень n и без внешнего воздействия. Это так называемые *спонтанные* переходы, для которых из закона сохранения энергии следует также $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$. Однако оказывается, что вероятность спонтанного перехода уже не может быть вычислена при помощи известных законов квантовой механики (этот вопрос решается строго лишь квантовой электродинамикой). В квантовой механике стационарные состояния характеризуются постоянством энергии (без внешнего воздействия энергия не меняется), а при спонтанном переходе происходит изменение энергии системы, находящейся в стационарном состоянии, и при этом без внешнего воздействия. Таким образом, нарушается один из основных законов квантовой механики, относящийся к

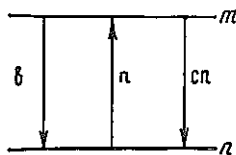


Рис. 28

стационарному состоянию, т. е. закон, согласно которому полная энергия системы, находящейся в стационарном состоянии, сохраняется во времени.

Как показано в квантовой электродинамике (см. гл. X), нарушение указанного принципа происходит из-за того, что при решении уравнения Шредингера $i\hbar(\partial\psi/\partial t) = H\psi$, где $H = (-\hbar^2/2m)\Delta - e^2/r$, следует учитывать поле так называемого электромагнитного вакуума. Оказывается, что взаимодействие электрона с полем вакуума и приводит к спонтанным, самопроизвольным переходам. Это взаимодействие аналогично силе самодействия в классической теории излучения. В классической электродинамике в качестве излучателя часто берется упругосвязанный электрон. В томсоновской модели атома уравнение движения излучающего электрона при пренебрежении силой самодействия имеет вид

$$\ddot{r} + \omega_0^2 r = 0, \quad (17.1)$$

где $\omega_0^2 = k^*/m$. Решая это уравнение, приходим к заключению, что электрон совершает гармонические незатухающие колебания $r = a \cos \omega_0 t$, причем полная энергия осциллятора сохраняется. Но закон движения (17.1) для электрона имеет место лишь без учета силы самодействия (или силы лучистого трения). С учетом этой силы, равной $F = (2e^2/3c^3)\ddot{r}$, уравнение движения для электрона при достаточной ее малости приводится к виду

$$\ddot{r} + \gamma \dot{r} + \omega_0^2 r = 0, \quad (17.2)$$

где γ — некоторая константа ^{*)}. Решением этого уравнения будет выражение $r = r_0 e^{-\gamma t/2} \cos(\omega_0' t - \varphi)$, т. е. колебания электрона будут уже затухающими и, следовательно, γ — коэффициент затухания. Здесь ω_0' мало отличается от ω_0 . Таким образом, из-за силы самодействия полная энергия упругосвязанного электрона изменяется (уменьшается). Происходит переход осциллятора из состояний с большей энергией в состояние с меньшей энергией без внешнего воздействия — спонтанно.

^{*)} Силловая константа k для упругосвязанного электрона в томсоновском атоме равна $k = e^2/a^3$, где a — радиус атома.

^{**)} В томсоновской модели атома водорода она равна $\gamma = 2e^2\hbar/3m_0^2c^3$.

17.1. Вероятность вынужденных дипольных электрических переходов

Рассмотрим переход атома из одного стационарного состояния в другое под воздействием внешней электромагнитной волны как переход одного из его электронов. Назовем этот электрон оптическим и установим для него вид оператора возмущения. Если будет известен оператор Гамильтона, то, представляя его в виде $H = H^{(0)} + W(r, t)$, где $H^{(0)}$ — оператор полной энергии оптического электрона при отсутствии внешнего поля, можно выделить оператор возмущения $W(r, t)$. Тогда вероятность перехода определится известной формулой (см. 16.1):

$$P_{mn} = (4\pi^2/\hbar^2) |W_{mn}(\omega_{mn})|^2, \quad (17.3)$$

где $W_{mn}(\omega_{mn})$ — коэффициент Фурье от матричного элемента оператора возмущения. Вероятность P_{mn} отлична от нуля в течение времени взаимодействия электромагнитной волны с оптическим электроном.

Как известно из электродинамики, потенциалы поля световой волны из-за калибровочной инвариантности поля можно выбрать так, чтобы выполнялись условия

$$\operatorname{div} \mathbf{A}(r, t) = 0; \quad \varphi(r, t) = 0. \quad (17.4)$$

В этом случае магнитное и электрическое поля будут выражаться через вектор-потенциал $\mathbf{A}$ следующим образом:

$$\vec{\mathcal{H}} = \operatorname{rot} \mathbf{A} = (1/c)(\dot{\mathbf{A}} \times \mathbf{n}); \quad \vec{\mathcal{E}} = -(1/c)\dot{\mathbf{A}} = (\vec{\mathcal{H}} \times \mathbf{n}), \quad (17.5)$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$ — единичный вектор в направлении распространения электромагнитной волны; $\mathbf{k}$ — волновой вектор. Отметим, что потенциал $\mathbf{A}$ определяется неоднозначно. Если произвести замену

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \mathbf{n}f(r), \quad (17.6)$$

где $f(r)$ — произвольная функция, то поля $\vec{\mathcal{E}}$ и $\vec{\mathcal{H}}$ останутся неизменными.

С учетом условия $\varphi = 0$ оператор Гамильтона для оптического электрона согласно формуле (8.13) запишется в виде

$$H = \frac{(p - (e/c)\mathbf{A})^2}{2m_0} + U, \quad (17.7)$$

где U — потенциальная энергия, а

$$H^{(0)} = (p^2/2m_0) + U \quad (17.8)$$

есть оператор полной энергии оптического электрона в отсутствие внешней электромагнитной волны. Вычитая $H^{(0)}$ из H с учетом (17.8), находим оператор возмущения

$$W(r, t) = \frac{-e}{m_0 c} A p + \frac{e^2}{2m_0 c^2} A^2. \quad (17.9)$$

Пренебрегая в (17.9) вторым членом по сравнению с первым как величиной более высокого порядка малости, окончательно получаем (с учетом $p = -i\hbar\nabla$)

$$W(r, t) = \frac{ie\hbar}{m_0 c} A \nabla \equiv -\frac{e}{m_0 c} A p. \quad (17.10)$$

Разложим электрическое поле $\vec{E}$ и вектор A в интегралы Фурье:

$$\vec{E}(r, t) = \int \vec{E}(\omega) e^{-i(\omega t - kr)} d\omega; \quad (17.11)$$

$$A(r, t) = \int A(\omega) e^{-i(\omega t - kr)} d\omega, \quad (17.12)$$

где k — волновой вектор фиксированного направления.

Между коэффициентами Фурье $\vec{E}(\omega)$ и $A(\omega)$ согласно (17.5) имеется зависимость

$$A(\omega) = \frac{c}{i\omega} \vec{E}(\omega). \quad (17.13)$$

Используя (17.12) и (17.13) и полагая $\vec{E}(\omega) = l \mathcal{E}(\omega)$, где l — единичный вектор поляризации ($l^2 = 1$) фиксированного направления, для матричного элемента оператора возмущения получаем

$$W_{mn}(t) = \frac{ie\hbar}{m_0} \text{Id}_{mn}(k) \int \frac{1}{i\omega} \mathcal{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (17.14)$$

где

$$d_{mn}(k) = \int \psi_m^{(0)*} e^{ikr} \nabla \psi_n^{(0)} dv; \quad (17.15)$$

$\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(0)}$ — решения уравнения Шредингера $H^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$. Если ограничиться двумя первыми членами разложения $e^{ikr} = 1 + ikr + \dots$, матричный элемент $d_{mn}(k)$ примет вид

$$\begin{aligned} d_{mn}(k) &= \int \psi_m^{(0)*} \nabla \psi_n^{(0)} dv + i \int \psi_m^{(0)*} (kr) \nabla \psi_n^{(0)} dv \equiv \\ &\equiv d_{mn}^{(1)} + d_{mn}^{(2)}. \end{aligned} \quad (17.16)$$

Рассмотрим лишь первое из слагаемых в (17.16). Так как $p \simeq m_0(dr/dt) = m_0[H^{(0)}, r]$, то

$$d_{mn}^{(1)} = -\frac{1}{i\hbar} \int \psi_m^{(0)*} p \psi_n^{(0)} dv = \frac{-m_0 \omega_{mn} r_{mn}}{\hbar} \quad (17.17)$$

и согласно (17.14)

$$W_{mn}^{(1)}(\omega_{mn}) = -(d_{mn}^{(1)})^2 \mathcal{G}(\omega_{mn}), \quad (17.18)$$

где $d_{mn} = \int \psi_m^* e r \psi_n dv$ — матричный элемент от оператора дипольного электрического момента $d = e r$ оптического электрона*). Поэтому переходы электрона, обусловленные возмущением, задаваемым формулой (17.18), называются *вынужденными дипольными электрическими переходами*. Рассчитаем их вероятность согласно формуле (17.3), т. е. найдем

$$P_{mn} = (4\pi^2/\hbar^2) |d_{mn}|^2 \mathcal{G}(\omega_{mn})^2. \quad (17.19)$$

Вначале покажем, что величина $|\mathcal{G}(\omega_{mn})|^2$ пропорциональна спектральной плотности излучения. Последняя же определяется следующим образом. Если плотность энергии электромагнитной волны согласно электродинамике равна

$$u = \frac{1}{4\pi} |\mathcal{E}|^2, \quad (17.20)$$

то спектральная плотность излучения $u(\omega, T)$ связана с u зависимостью

$$u = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega. \quad (17.21)$$

В случае излучения абсолютно черного тела эта плотность равна

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}. \quad (17.22)$$

Это известная формула Планка (см. 1.1).

Обозначим время взаимодействия электромагнитной волны с оптическим электроном атома через τ . Тогда согласно (16.52) для оптических длин волн имеем:

$$\tau \gg \frac{\lambda}{c} = \frac{10^{-5} \text{ см}}{10^{10} \text{ см/с}} = 10^{-15} \text{ с}. \quad (17.22')$$

*) Он называется еще электрическим дипольным моментом перехода.

Возьмем единичную площадку, перпендикулярную к направлению плоской электромагнитной волны (рис. 29). Через эту площадку за время τ электромагнитной волной переносится энергия

$$c u \tau = c \tau \int_0^{\infty} u(\omega) d\omega \quad (17.23)$$

(величину u считаем постоянной в промежутке времени τ). Поскольку только на протяжении времени τ действует возмущение, то u можно представить как прерыв-

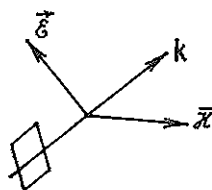


Рис. 29

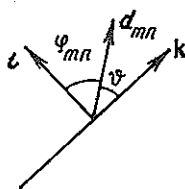


Рис. 30

ную функцию $u \neq 0$, $0 \leq t \leq \tau$; $u = 0$ при $t < 0$, $t > \tau$. Тогда можно записать, что поток электромагнитной энергии через площадку за время τ равен

$$c u \tau = c \int_{-\infty}^{\infty} u dt = \frac{c}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{E}|^2 dt.$$

Покажем, что после некоторых преобразований и использования разложений $\mathcal{E}(t)$ в интеграл Фурье получим соотношение

$$|\mathcal{E}(\omega)|^2 = \tau u(\omega). \quad (17.24)$$

Действительно, имеем (с учетом (5.19))

$$\begin{aligned} c u \tau &= \frac{c}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{E}(t)|^2 dt = \frac{c}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}^*(\omega') e^{i\omega' t} d\omega' = \frac{c}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(\omega) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}^*(\omega') d\omega' \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega - \omega')t} dt = \frac{c}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(\omega) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}^*(\omega') 2\pi \times \end{aligned}$$

$$\times \delta(\omega - \omega') d\omega' = \frac{c}{2} \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{E}(\omega)|^2 d\omega = c \int_0^{\infty} |\mathcal{E}(\omega)|^2 d\omega,$$

откуда путем сравнения с (17.23) получаем (17.24).

Теперь обратим внимание на скалярное произведение $\mathbf{d}_{mn} \mathbf{l}$ в (17.19). Предположим, что имеем дело с естественным светом (неполяризованным). Значит, находясь в плоскости, перпендикулярной к вектору $\mathbf{k}$ (рис. 30), вектор поляризации $\mathbf{l}$ все время меняет свое направление относительно направления распространения волны $\mathbf{k}$. Обозначим через φ_{mn} угол между векторами $\mathbf{d}_{mn}$ и $\mathbf{l}$ (в предположении вещественности $\mathbf{d}_{mn}$). Тогда

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\mathbf{d}_{mn}|^2 \overline{\cos^2 \varphi_{mn}} u(\omega_{mn}), \quad (17.25)$$

где $\overline{\cos^2 \varphi_{mn}}$ — средний квадрат косинуса угла между векторами $\mathbf{d}_{mn}$ и $\mathbf{l}$. Это и есть вероятность перехода оптического электрона с уровня m на уровень n (или обратно) под воздействием электромагнитной волны за время τ .

Необходимо найти величину $\overline{\cos^2 \varphi_{mn}}$. Так как естественный свет можно рассматривать как состоящий из двух частей, поляризованных в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, то в качестве одной из них выберем плоскость, определяемую векторами $\mathbf{d}_{mn}$ и $\mathbf{k}$ ($\angle(\mathbf{d}_{mn}, \mathbf{k}) = \vartheta$; $\varphi_{mn} = (\pi/2) - \vartheta$, см. рис. 30), а в качестве другой — перпендикулярную к ней. Очевидно, что свет, поляризованный в последней плоскости, не вызовет вынужденных переходов атома. Если учесть, что на долю излучения с поляризацией в первой плоскости в среднем приходится $1/2$ спектральной плотности излучения, то вероятность перехода в l с равна $p_{mn} = P_{mn}/\tau = (2\pi^2/\hbar^2) \times |\mathbf{d}_{mn}|^2 \sin^2 \vartheta u(\omega_{mn})$. Усредняя по всем возможным направлениям распространения света ($\overline{\sin^2 \vartheta} = (1/4\pi) \times \int \sin^2 \vartheta d\Omega = (2/3)$), для вероятности вынужденного перехода в l с имеем

$$p_{mn}^{\text{д.эл}} = (4\pi^2/3\hbar^2) |\mathbf{d}_{mn}|^2 u(\omega_{mn}). \quad (17.26)$$

Как видно из (17.26), вероятность вынужденных дипольных электрических переходов зависит от свойств системы ($\mathbf{d}_{mn} = \int \psi_m^* \mathbf{d} \psi_n dv$) и свойств падающей электромагнитной волны, вызывающей переход ($u(\omega_{mn})$). Отметим, что для $p_{mn}^{\text{д.эл}}$ после аналогичных расчетов получим ту же самую

формулу (17.26), если вектор d_{mn} будет комплексным *).

Коэффициент перед $u(\omega_{mn})$ обычно обозначается через B_{mn} и называется коэффициентом Эйнштейна. Согласно формуле (17.26)

$$p_{mn}^{д.эл} = B_{mn}^{д.эл} u(\omega_{mn}), \quad (17.27)$$

где

$$B_{mn}^{д.эл} = (4\pi^2/3\hbar^2) |d_{mn}|^2, \quad (17.27')$$

при этом

$$B_{mn} = B_{nm}. \quad (17.28)$$

Если уровни m и n вырождены и кратности их вырождения равны соответственно g_m и g_n , имеет место

$$g_n B_{mn} = g_m B_{nm}. \quad (17.29)$$

17.2. Вероятности вынужденных квадрупольных электрических и дипольных магнитных переходов

Расчеты вероятностей квадрупольных электрических и дипольных магнитных переходов проводим так же, как это делалось в случае дипольных электрических переходов, т. е. по формуле (17.3), используя второй член в разложении матричного элемента $d_{mn}(k)$ по степеням (kr) в (17.16), именно $d_{mn}^{(2)}$.

Запишем матричный элемент $d_{mn}^{(2)}$ в виде

$$d_{mn}^{(2)} = i \int \psi_m^{(0)*}(\mathbf{r}) (kr) \nabla \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = (-m_0/\hbar) \int \psi_m^{(0)}(\mathbf{r}) (kr) \times \\ \times (d\mathbf{r}/dt) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) d\mathbf{v}. \quad (17.30)$$

Преобразуем подынтегральный оператор в (17.30) с учетом зависимости $k = (\omega/c)n$:

$$(kr) \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \{ (kr) \mathbf{r} \} + \frac{1}{2} \left\{ (kr) \frac{d\mathbf{r}}{dt} - \mathbf{r} \left(k \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) \right\} + \\ + \frac{1}{2} \left\{ \mathbf{r} \left(k \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) - \left(k \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) \mathbf{r} \right\} = \frac{\omega}{2c} \frac{d}{dt} \{ (n\mathbf{r}) \mathbf{r} \} -$$

*) Очевидно, имеют место равенства $d_{mn} = d'_{mn} + i d''_{mn}$ и $|d_{mn}|^2 = |d'_{mn}|^2 + |d''_{mn}|^2$, где d'_{mn} и d''_{mn} — вещественные векторы. Тогда при упомянутом выше выборе плоскостей поляризации будем иметь

$$|d_{mn}|^2 = |d'_{mn}|^2 + |d''_{mn}|^2 = |d'_{mn}|^2 \cos^2 \varphi'_{mn} + |d''_{mn}|^2 \cos^2 \varphi''_{mn} = \\ = (2/3) |d_{mn}|^2. \quad (17.26')$$

$$-\frac{\omega}{2m_0c} \{ \mathbf{n} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \} + \frac{\omega}{2m_0c} \{ \mathbf{r}(\mathbf{p}\mathbf{r}) - (\mathbf{p}\mathbf{r})\mathbf{r} \} = \\ = -\frac{\omega}{2c} \frac{d}{dt} \{ (\mathbf{n}\mathbf{r})\mathbf{r} \} - \frac{\omega}{2m_0c} (\mathbf{n} \times \mathbf{L}) + \frac{\omega}{2cm_0} i\hbar \mathbf{n}, \quad (17.31)$$

где $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Вводя оператор орбитального магнитного дипольного момента μ_l , связанного с механическим моментом $\mathbf{L}$ оптического электрона согласно первой основной аксиоме квантовой механики соотношением

$$\mu_l = \frac{e}{2m_0c} \mathbf{L} = \frac{-ie\hbar}{2m_0c} (\mathbf{r} \times \nabla), \quad (17.32)$$

и обозначение $\mathbf{Q} = e(\mathbf{n}\mathbf{r})\mathbf{r}$, (17.31) можно записать в виде

$$(\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\omega}{2ec} \frac{d\mathbf{Q}}{dt} - \frac{\omega}{e} (\mathbf{n} \times \mu_l) + \frac{i\hbar\omega\mathbf{n}}{2cm_0}. \quad (17.33)$$

Вектор $\mathbf{Q}$ можно представить в виде скалярного произведения трехмерного симметричного тензора второго ранга Q на вектор $\mathbf{n}$ так, что компоненты вектора $\mathbf{Q}$ и тензора Q будут соответственно равны

$$Q_i = \sum_{j=1}^3 Q_{ij} n_j; \quad (17.34)$$

$$Q = \begin{pmatrix} ex^2 & exy & exz \\ exy & ey^2 & eyz \\ exz & eyz & ez^2 \end{pmatrix}. \quad (17.35)$$

Если учесть, что вероятность вынужденных переходов имеет резонансный характер (см. 16.1), т. е. $\omega = \omega_{mn}$, то для матричного элемента $d_{mn}^{(2)}$ с учетом (17.31) — (17.33) и равенства $(\mathbf{n})_{mn} = 0$ (направление вектора $\mathbf{n}$ фиксировано) получим

$$d_{mn}^{(2)} = -\frac{m_0}{\hbar} \frac{\omega_{mn}}{2ec} \int \psi_m^{(0)*} \frac{d\mathbf{Q}}{dt} \psi_n^{(0)} dv - \frac{m_0}{\hbar} \frac{\omega_{mn}}{c} \times \\ \times ((\mu_l)_{mn} \times \mathbf{n}). \quad (17.36)$$

Воспользовавшись соотношением

$$\frac{d\mathbf{Q}}{dt} = [H^{(0)}, \mathbf{Q}] = \frac{i}{\hbar} (H^{(0)}\mathbf{Q} - \mathbf{Q}H^{(0)}) \quad (17.37)$$

и самосопряженностью оператора $H^{(0)}$, матричный элемент $d_{mn}^{(2)}$ преобразуем к виду

$$d_{mn}^{(2)} = \frac{im_0\omega_{mn}^2}{2ec\hbar} Q_{mn} - \frac{m_0}{\hbar} \frac{\omega_{mn}}{e} ((\mu_l)_{mn} \times n). \quad (17.38)$$

Тогда $W_{mn}^{(2)}(\omega_{mn})$ равно

$$W_{mn}^{(2)}(\omega_{mn}) = \frac{i\omega_{mn}}{2c} IQ_{mn} \mathcal{E}(\omega_{mn}) - I((\mu_l)_{mn} \times n) \mathcal{E}(\omega_{mn}). \quad (17.39)$$

Рассмотрим мультипольные переходы, вынужденные естественным светом. Тогда, учитывая лишь ту часть света, которая поляризована в плоскостях, определяемых векторами (Q_{mn}, k) и $((\mu_l)_{mn} \times n, k)$ соответственно, соотношение (17.24) и замечание (см. предпоследний абзац 17.1) об уменьшении $u(\omega_{mn})$ в два раза, для вероятностей квадрупольного электрического и дипольного магнитного перехода, вычисленных по формуле (17.3), получаем

$$P_{mn}^{КВ.эл} = \frac{2\pi^2}{\hbar^2} u(\omega_{mn}) \tau \frac{\omega_{mn}^2}{4c^2} |(\mathbf{n} \times \mathbf{Q}_{mn})|^2; \quad (17.40)$$

$$P_{mn}^{Д.м} = \frac{2\pi^2}{\hbar} u(\omega_{mn}) \tau |\mathbf{n} \times ((\mu_l)_{mn} \times \mathbf{n})|^2, \quad (17.40')$$

где черта означает усреднение по всем возможным направлениям распространения электромагнитной волны. Выполним это усреднение. Просто выполняется усреднение в формуле (17.40'). Легко видеть, что имеет место

$$|\mathbf{n} \times ((\mu_l)_{mn} \times \mathbf{n})|^2 = |(\mu_l)_{mn} \times \mathbf{n}|^2. \quad (17.41)$$

Учитывая затем, что $\overline{n_\alpha n_\beta} = \delta_{\alpha\beta}/3$, где $\delta_{\alpha\beta} = 0$, если $\alpha \neq \beta$, $\delta_{\alpha\alpha} = 1$ ^{*)}, если $\alpha = \beta$ и $\delta_{\alpha\alpha} = 3$ (по повторяющимся индексам подразумевается суммирование), получаем

$$|(\mu_l)_{mn} \times \mathbf{n}|^2 = (2/3) |(\mu_l)_{mn}|^2. \quad (17.41')$$

Несколько сложнее произвести усреднение в формуле (17.40), поскольку здесь необходимо усреднить произведения четырех различных компонент единичного вектора $\mathbf{n}$. Усреднение таких произведений выполняется по формуле

$$\overline{n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\delta} = (1/15) (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}), \quad (17.42)$$

где $\delta_{\gamma\delta}$, $\delta_{\beta\delta}$ и т. д. имеют тот же смысл, что и $\delta_{\alpha\beta}$. Используя формулу (17.42) и свойства $\delta_{\alpha\beta}$, $\delta_{\gamma\delta}$ и т. д., получаем

^{*)} Двойным подчеркиванием повторяющихся индексов будем указывать, что суммирование по ним отсутствует.

соотношения $\overline{n_{\alpha}^2 n_{\beta}^2} = 1/15$, $\overline{n_{\gamma}^4} = 1/5$ и т. п. После довольно длительных, но несложных расчетов окончательно будем иметь

$$|\overline{(n \times Q_{mn})}|^2 = (1/5) \sum_{i,j} |(Q_{ij})_{mn}|^2. \quad (17.42')$$

Подставив (17.42') и (17.41') в (17.40) и (17.40') соответственно и разделив на τ , для вероятностей рассматриваемых вынужденных переходов в 1 с получим следующие выражения:

$$p_{mn}^{\text{кв.эл}} = \frac{\pi^2}{10\hbar^2} \frac{\omega_{mn}^2}{c^2} \sum_{i,j} |(Q_{ij})_{mn}|^2 u(\omega_{mn}); \quad (17.43)$$

$$p_{mn}^{\text{д.м}} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |(\mu_l)_{mn}|^2 u(\omega_{mn}). \quad (17.43')$$

В литературе используется несколько иное выражение для вектора Q и тензора Q . Вместо вектора Q берется вектор

$$Q' = e\{3(\text{gr})r - \text{gr}^2\}. \quad (17.44)$$

Эта замена равносильна изменению потенциала A типа (17.6), не влияющему на электромагнитное поле волны, задаваемое (17.5). Тогда компоненты соответствующего тензора Q'_{ij} будут задаваться формулой

$$Q'_{ij} = e(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2). \quad (17.45)$$

Из (17.45) следует, что сумма диагональных элементов тензора равна нулю. После введения тензора Q' формула (17.43) изменится:

$$p_{mn}^{\text{кв.эл}} = \frac{\pi^2 \omega_{mn}^2}{90\hbar^2 c^2} \sum_{i,j} |(Q'_{ij})_{mn}|^2 u(\omega_{mn}). \quad (17.46)$$

Если представить формулы (17.43), (17.43') и (17.46) в виде (17.27), получим следующие выражения для коэффициентов B_{mn} :

$$B_{mn}^{\text{кв.эл}} = \frac{\pi^2 \omega_{mn}^2}{10\hbar^2 c^2} \sum_{i,j} |(Q_{ij})_{mn}|^2 \quad (17.47)$$

или

$$B_{mn}^{\text{кв.эл}} = \frac{\pi^2 \omega_{mn}^2}{90\hbar^2 c^2} \sum_{i,j} |(Q'_{ij})_{mn}|^2; \quad (17.48)$$

$$B_{mn}^{d,m} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |(\mu_l)_{mn}|^2. \quad (17.49)$$

Из соотношений (17.26), (17.43) и (17.43') вытекает, что вероятности вынужденных дипольных электрических, квадрупольных электрических и дипольных магнитных переходов различны по порядку величины. В самом деле, для оптических длин волн с использованием (17.35) и (17.32) имеем

$$\frac{P_{mn}^{kb,эл}}{P_{mn}^{d,эл}} \simeq \frac{\omega_{mn}^2}{c^2} \frac{e^2 a^4}{e^2 a^2} \simeq \left(\frac{2\pi a}{\lambda} \right)^2 \simeq 10^{-6}; \quad (17.50)$$

$$\frac{P_{mn}^{d,m}}{P_{mn}^{d,эл}} \simeq \left(\frac{v}{c} \right)^2 \simeq 10^{-4}. \quad (17.51)$$

Таким образом, при одинаковом $u(\omega_{mn})$ вынужденные дипольные электрические переходы наиболее вероятны, вынужденные дипольные магнитные переходы гораздо менее вероятны. Наименее же вероятны вынужденные квадрупольные электрические переходы. Если бы все эти переходы могли иметь место одновременно, интенсивности мультипольных линий были бы настолько малы, что они бы полностью маскировались дипольными электрическими линиями и обнаружить их на опыте было бы невозможно. Однако на самом деле они обнаруживаются, и вот почему. Вероятности сравниваемых переходов (см. (17.26), (17.43) и (17.43')) зависят от абсолютной величины матричных элементов d_{mn} , $(Q_{ij})_{mn}$ и $(\mu_l)_{mn}$. Оказывается, что могут быть такие случаи переходов $m \rightleftharpoons n$, для которых матричный элемент от дипольного электрического момента $d_{mn} = 0$ (или очень мал), в то время как матричные элементы $(Q_{ij})_{mn}$ или $(\mu_l)_{mn}$ отличны от нуля (или значительно больше d_{mn}). Тогда и будут наблюдаться мультипольные линии. Исследования показали, что квантовые числа, определяющие состояния m и n , между которыми возможен тот или иной переход, подчиняются определенным зависимостям, называемым *правилами отбора* (см. § 19). Эти правила оказались различными для дипольных электрических, квадрупольных электрических и дипольных магнитных переходов.

17.3. Интенсивность спектральной линии

Пусть число атомов на уровне n равно N_n . Число атомов, переходящих в 1 с из состояния n в состояние m под воздействием электромагнитной волны,

авно $N_n p_{mn}^n$, где p_{mn}^n — вероятность поглощательного перехода $n \rightarrow m$. При каждом переходе поглощается энергия $E_m - E_n = \hbar \omega_{mn}$. Таким образом, интенсивность поглощения определяется так:

$$I_{nm}^n = N_n p_{mn}^n \hbar \omega_{mn}. \quad (17.52)$$

Аналогично получается интенсивность вынужденного испускания I_{mn}^b . Если вероятность вынужденного перехода $m \rightarrow n (E_m > E_n)$ обозначим через p_{nm}^b , то

$$I_{mn}^b = N_m p_{nm}^b \hbar \omega_{mn}. \quad (17.53)$$

Обычно на нижнем уровне атомов насчитывается больше, чем на верхнем ($N_n > N_m$), поэтому $I_{nm}^n > I_{mn}^b$. Если вероятность спонтанного перехода чрезвычайно мала, можно исследовать этот переход в вынужденном излучении, так как интенсивность вынужденного испускания значительно возрастает при увеличении плотности излучения $u(\omega_{mn})$.

§ 18. СПОНТАННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

18.1. Вероятности спонтанных переходов

Определить вероятности спонтанных переходов невозможно, полагаясь только на известные основы квантовой механики. Здесь необходимо знание квантовой электродинамики. Формулу вероятности спонтанного перехода между уровнями m и n выведем полуфеноменологическим методом. Рассмотрим три типа переходов между уровнями m и n (см. рис. 28): вынужденный и спонтанный излучательные переходы из m в n с вероятностями p_{nm}^b и p_{nm}^{sp} и поглощательный переход из n в m с вероятностью p_{mn}^n . Если имеем дело с большим набором атомных систем в термодинамическом равновесии с окружающим их излучением, то температура будет постоянной и число атомов, находящихся на различных уровнях, не должно зависеть от времени^{*)}. Распределение по невырожденным уровням по Больцману задается формулой $N_n \sim e^{-E_n/kT}$. Для случая же наличия вырожде-

^{*)} При этом равновесии какое количество фотонов заданной частоты поглощается веществом, такое же количество фотонов и такой же частоты должно поглощаться этим веществом (принцип детального равновесия).

ния $N_n \sim g_n e^{-E_n/kT}$, где g_n — кратность вырождения уровня E_n . Будем считать уровни невырожденными. Число атомов на различных уровнях постоянно, а значит, число переходов $m \rightarrow n$ равно числу переходов $n \rightarrow m$ (числом переходов с этих уровней на другие уровни пренебрегаем). Это можно записать следующим образом:

$$N_m p_{nm}^{\text{сп}} + N_m p_{nm}^{\text{в}} = N_n p_{mn}^{\text{п}}. \quad (18.1)$$

Из равенства (18.1) можно найти (с учетом $p_{mn}^{\text{п}} = p_{nm}^{\text{в}}$) $A_{nm} \equiv p_{nm}^{\text{сп}} = ((N_n/N_m) - 1) p_{nm}^{\text{в}} = (e^{h\omega_{mn}/kT} - 1) p_{nm}^{\text{в}}$.

Если известна плотность излучения $u(\omega_{mn})$, то

$$A_{nm} = (e^{h\omega_{mn}/kT} - 1) B_{nm} u(\omega_{mn}).$$

Так как поглощается столько энергии, сколько ее излучается, то $u(\omega_{mn})$ — спектральная плотность излучения абсолютно черного тела — выражается формулой Планка (17.22). Тогда

$$A_{nm} = (\hbar \omega_{mn}^3 / \pi^2 c^3) B_{nm}. \quad (18.2)$$

Коэффициент Эйнштейна B_{nm} и частота ω_{mn} зависят от свойств самой системы. Следовательно, величина A_{nm} не зависит от внешних полей, что и следовало ожидать, так как она дает вероятность спонтанных переходов. Пусть дипольные электрические переходы между состояниями m и n будут разрешены (матричный элемент $d_{mn} \neq 0$ и достаточно значителен). Тогда, пренебрегая мультипольными переходами (см. 17.3) и подставляя в (18.2) вместо $B_{nm}^{\text{д.эл}}$ его значение, задаваемое (17.27'), получаем для $A_{nm}^{\text{д.эл}}$ следующее выражение:

$$A_{nm}^{\text{д.эл}} = (4\omega_{mn}^3 / 3\hbar c^3) |d_{nm}|^2, \quad (18.3)$$

где $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$; $d = er$; $d_{nm} = er_{nm}$; $(d_x)_{nm} = ex_{nm}$; $(d_y)_{nm} = ey_{nm}$; $(d_z)_{nm} = ez_{nm}$; $x_{nm} = \int \psi_n^{(0)*} x \psi_m^{(0)} dv$ и т. п. Рассчитаем порядок величины A_{nm} . Так как оптические частоты $\omega_{mn} \simeq (10^{15} \div 10^{16}) \text{ с}^{-1}$; $|r_{mn}| \simeq a \simeq 10^{-8} \text{ см}$, то

$$A_{nm}^{\text{д.эл}} \simeq \frac{4 \cdot 10^{47} \cdot 5^3 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-16}}{3 \cdot 10^{-27} \cdot 3^3 \cdot 10^{30}} \simeq 10^8 \text{ с}^{-1}. \quad (18.3')$$

Аналогично выводятся формулы для вероятностей спонтанных мультипольных переходов $A_{nm}^{\text{кв.эл}}$ и $A_{nm}^{\text{д.м}}$. Подставляя в (18.2) соответствующие коэффициенты $B_{nm}^{\text{кв.эл}}$ и $B_{nm}^{\text{д.м}}$, задаваемые (17.47) — (17.49), и предполагая соответ-

ственно, что между состояниями m и n возможны мультипольные переходы одного из типов при сильном запрете дипольных электрических переходов (обоснование этого см. в 17.3), имеем

$$A_{nm}^{\text{кв.эл}} = \frac{\omega_{mn}^5}{10\hbar c^5} \sum_{i,j} |(Q_{ij})_{nm}|^2; \quad (18.4)$$

$$A_{nm}^{\text{кв.эл}} = \frac{\omega_{mn}^5}{90\hbar c^5} \sum_{i,j} |(Q'_{ij})_{nm}|^2; \quad (18.5)$$

$$A_{nm}^{\text{д.м}} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} |(\mu_i)_{nm}|^2. \quad (18.6)$$

Полученные формулы для вероятностей как вынужденных, так и спонтанных дипольных электрических (см. (17.26), (18.3)), квадрупольных электрических (см. (17.43), (17.46) и (18.4), (18.5)) и дипольных магнитных (см. 17.40'), (18.6)) переходов нетрудно обобщить на случай многочастичных переходов системы, состоящей из N частиц с зарядами $e_1, e_2, \dots, e_N$, массами $m_1, m_2, \dots, m_N$ и орбитальными магнитными моментами, задаваемыми операторами

$$\hat{\mu}_{1l} = \frac{e_1}{2m_1c} \hat{L}_1, \hat{\mu}_{2l} = \frac{e_2}{2m_2c} \hat{L}_2, \dots, \hat{\mu}_{Nl} = \frac{e_N}{2m_Nc} \hat{L}_N,$$

если в этих формулах произвести замену одночастичных волновых функций $\psi_n^{(0)}$ и $\psi_m^{(0)}$ полными волновыми функциями системы $\Psi_n^{(0)}$ и $\Psi_m^{(0)}$, а одночастичные операторы $\hat{d} = e\mathbf{r}$, $Q_{ij} = ex_ix_j$ ($Q'_{ij} = e(3x_ix_j - \delta_{ij}r^2)$), $\hat{\mu}_l = (e/2m_0c) \hat{L}$ — многочастичными операторами

$$\hat{d} = \sum_{k=1}^N e_k \mathbf{r}_k; \quad Q_{ij} = \sum_{k=1}^N e_k x_{ki} x_{kj} \left(Q'_{ij} = \sum_{k=1}^N e_k (3x_{ki} x_{kj} - \delta_{ij} r_k^2) \right);$$

$$\hat{\mu}_l = \sum_{k=1}^N \hat{\mu}_{kl}. \quad (18.7)$$

18.2. Среднее время жизни атома в возбужденном состоянии

Если на уровне m в момент времени $t=0$ было $N_m^{(0)}$ атомов, то с течением времени число атомов будет уменьшаться. Предположим, что возбужденные атомы с уров-

ня m переходят только на основной уровень n . Тогда число атомов, находящихся на уровне m , за время dt уменьшится на

$$dN_m = -N_m(t) A_{nm} dt, \quad (18.8)$$

откуда

$$N_m(t) = N_m^{(0)} e^{-A_{nm} t}, \quad (18.9)$$

т. е. число возбужденных атомов экспоненциально уменьшается со временем.

Используя (18.8), можно найти среднее время жизни атома в возбужденном состоянии. Обозначим через $N_m(t)$ число атомов на уровне m в момент времени t , а через $-dN_m$ — число атомов ^{*}), «проживших» время t . Тогда $-t dN_m$ — время, «прожитое» всеми $-dN_m$ атомами, и, значит,

$$-\int t dN_m = \int_0^{\infty} t N_m A_{nm} dt \quad (18.9')$$

есть время жизни всех атомов. Среднее же время жизни атома равно

$$T_{\text{ср}} = -\frac{1}{N_m^{(0)}} \int t dN_m = \frac{1}{N_m^{(0)}} \int_0^{\infty} t N_m A_{nm} dt. \quad (18.10)$$

Проинтегрировав, получим для среднего времени жизни атома в возбужденном состоянии m величину

$$T_{\text{ср}} = 1/A_{nm}. \quad (18.11)$$

Учитывая численную оценку A_{nm} (18.3'), находим $T_{\text{ср}} \approx 10^{-8}$ с. Если учесть переходы возбужденных атомов с уровня m на все более низкие уровни k , то формула (18.11) примет вид

$$T_{\text{ср}} = 1/\sum_k A_{km}. \quad (18.11')$$

Установим, в каком соотношении будет находиться время действия электромагнитной волны на атом в теории вынужденных переходов (см. 16.1) и среднее время жизни атома в возбужденном состоянии при спонтанных переходах. Порядок величины τ для оптических длин волн равен $\tau \gg \lambda/c \approx 10^{-15}$ с, однако должно быть $\tau \ll T_{\text{ср}} \approx 10^{-8}$ с, т. е. эти условия совместно выполняемы. Значит, вынужденные переходы вполне возможны. Пре-

^{*}) Знак «—» пишем, поскольку dN_m отрицательно.

где чем оптический электрон в атоме спонтанно перейдет на более низкий уровень, электромагнитная волна успеет на него подействовать и электрон может перейти на какой-то другой, более высокий уровень.

18.3. Принцип соответствия

Пусть N_m — число атомов, находящихся на возбужденном уровне m в единице объема. Интенсивность излучения единицы объема вещества при спонтанном переходе атомов из состояния m в состояние n выражается формулой

$$I_{mn} = N_m A_{nm} \hbar \omega_{mn}, \quad (18.12)$$

которая верна в случае так называемого естественного (теплового) возбуждения уровней. Подставляя в (18.12) значение A_{nm} , получаем

$$I_{mn} = N_m (4\omega_{mn}^4 / 3c^3) |d_{nm}|^2. \quad (18.13)$$

Если разделить интенсивность на число атомов, то средняя интенсивность излучения, приходящаяся на один атом, равна

$$\left(-\frac{dE}{dt} \right)_{\text{кв}}^N = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} |d_{nm}|^2. \quad (18.14)$$

Выражение (18.14) по виду напоминает формулу из классической электродинамики для интенсивности излучения гармонического осциллятора:

$$\left(-\frac{dE}{dt} \right)_{\text{кл}} = \frac{2\omega^4 d^2}{3c^3}, \quad (18.15)$$

где ω — частота его колебаний, совершаемых по закону $r = r_0 \cos \omega t$; $d = er$. Между (18.14) и (18.15) можно установить более полное соответствие следующим образом. Допустим, что имеем дело со сложным периодическим одномерным движением заряженной частицы $x = x(t)$ с частотой ω . Разложим $x(t)$ в ряд Фурье:

$$x(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} x_k e^{i\omega_k t}, \quad (18.16)$$

где $\omega_k = k\omega_0$, $k = \pm 1, \pm 2, \dots$; $x(t)$ — вещественная функция. Коэффициент Фурье x_k может и не быть вещественной величиной, тогда $x_k = |x_k| e^{i\phi_k}$. Учтем, что $x(t)$ ве-

ственное, из чего следует $x^*(t) = x(t)$, и коэффициенты Фурье будут связаны между собой: $x_k = x_{-k}^*$. Учтя это равенство, $x(t)$ можно записать так:

$$x(t) = x_0 + \sum_{k=1}^{\infty} 2|x_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k), \quad (18.17)$$

т. е. представить в виде суммы гармонических колебаний с частотами $\omega_k = k\omega_0$ и амплитудами $2|x_k|$. Каждому такому колебанию соответствует потеря энергии на излучение. Если обозначим $d_k = e|x_k|$, то согласно (18.15)

$$\left(-\frac{dE}{dt}\right)_k = \frac{2\omega_k^4 \cdot 4}{3c^3} |d_k|^2 \cos^2(\omega_k t + \varphi_k). \quad (18.18)$$

Найдем среднюю потерю энергии на излучение за период T , соответствующую компоненте Фурье с частотой ω_k . Как видно из формулы (18.18), она будет равна

$$\left(-\frac{dE}{dt}\right)_k^T = \frac{4\omega_k^4}{3c^3} |d_k|^2 \quad (18.19)$$

(здесь учитывается, что $\cos^2(\omega_k t + \varphi_k)^T = 1/2$). Сравним теперь формулы (18.14) и (18.19). Между ними имеется соответствие; отличие в том, что в (18.19) частоты равны $\omega_k = k\omega_0$ ($\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2\omega_0$, ...), а в (18.14) имеется целый набор боровских частот, из которых можно составить матрицу

$$\begin{pmatrix} 0 & \omega_{12} & \omega_{13} & \dots \\ \omega_{21} & 0 & \omega_{23} & \dots \\ \omega_{31} & \omega_{32} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

Набор частот в квантовой теории гораздо богаче, чем в классической, а формулы совпадают по виду. На основании указанной аналогии формулируется так называемый *принцип соответствия в теории излучения*: в отношении дипольного электрического излучения любая квантовая система ведет себя как набор классических гармонических осцилляторов с компонентами Фурье:

$$d_{nm}(t) = d_{nm} e^{-i\omega_{mn}t}. \quad (18.20)$$

Формулу (18.20) можно получить, если задаться целью написать оператор d в представлении Гейзенберга (см. 8.6).

Нами обоснован и сформулирован принцип соответствия в теории дипольного электрического излучения. В теории рассмотренного в 17.2 мультипольного излучения принцип соответствия формулируется аналогично с заменой $d_{nm}(t)$ на $Q_{nm}(t)$ и $(\mu_i(t))_{nm}$.

18.4. Естественная ширина спектральной линии

Как известно, интенсивность спектральной линии, испускаемой при спонтанном переходе между уровнями m и n (см. рис. 28), задается формулой (18.12). Покажем, что эта линия должна обладать шириной. Используем для этого соотношение неопределенностей (см. (7.14) и (16.25))

$$\Delta E \Delta t \simeq \hbar. \quad (18.21)$$

Предположим, что уровень n — основной уровень атома. Если атом неподвижен и отсутствуют взаимодействия атома с внешними полями и другими атомами (нет столкновений), то на уровне n атом может пребывать бесконечно долго (поэтому этот уровень называют *стабильным*) и время измерения его энергии Δt может быть бесконечно большим. Согласно (18.21) энергия E_n будет точно определена. Этого нельзя сказать в отношении возбужденного уровня m . Время Δt , необходимое для измерения энергии E_m , при вышеупомянутых условиях также должно равняться по порядку величины среднему времени жизни атома в состоянии m , т. е.

$$\Delta t \simeq T_{\text{ср}} = 1/A_{nm}. \quad (18.22)$$

Поэтому уровень m будет обладать шириной, равной согласно (18.21) и (18.22) по порядку величины

$$\Delta E_m = \hbar A_{nm}. \quad (18.23)$$

Таким образом, частота ω_{mn} , соответствующая переходу с уровня m на уровень n , будет определена с точностью до величины

$$\Delta \omega_{mn} = A_{nm}, \quad (18.24)$$

которую называют *естественной шириной спектральной линии*, испускаемой атомом при переходе с уровня m на уровень n .

Произведем оценку относительной величины естест-

венной ширины линии в оптическом диапазоне частот. Поскольку $\Delta\omega_{mn} = A_{nm} = 10^8 \text{ с}^{-1}$ для $\omega_{mn} \sim (10^{15} \div 10^{16}) \text{ с}^{-1}$, имеет место

$$\Delta\omega_{mn}/\omega_{mn} \simeq 10^{-7} \div 10^{-8}. \quad (18.25)$$

Найдем естественную ширину линии в длинах волн

$$\omega_{mn} = \frac{2\pi c}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{2\pi c}{\omega_{mn}}; \quad |\Delta\lambda| = \left| \frac{2\pi c}{\omega_{mn}^2} \Delta\omega_{mn} \right|.$$

Подставляя в последнюю формулу численные значения c , ω_{mn} и $\Delta\omega_{mn}$, получаем

$$|\Delta\lambda| \simeq 10^{-12} \text{ см}, \quad (18.26)$$

т. е. порядок величины $\Delta\lambda$ весьма мал (примерно на границе экспериментального обнаружения). Ширина спектральной линии, обычно наблюдаемая, значительно больше $\Delta\omega_{mn}$ вследствие эффекта Доплера, столкновений между атомами и наличия внешних полей.

§ 19. ПРАВИЛА ОТБОРА

19.1. Правила отбора для дипольных электрических переходов

Как для спонтанных, так и для вынужденных дипольных электрических переходов в формулу вероятности входит матричный элемент дипольного момента d_{nm} . Перепишем формулы (17.26) и (18.3) для вероятностей перехода:

$$p_{nm}^s = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |d_{nm}|^2 u(\omega_{mn}); \quad p_{nm}^{cp} \equiv A_{nm} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} |d_{nm}|^2, \quad (19.1)$$

где $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$; $d_{nm} = \int \psi_n^* d \psi_m dv$; $d = er$. Эти вероятности отличны от нуля, если отличны от нуля матричные элементы d_{nm} , и равны нулю, если матричные элементы $d_{nm} = 0$. Исследуя матричные элементы, можно найти правила отбора для квантовых чисел, т. е. определить, между какими уровнями и состояниями атомной системы возможны переходы.

Рассмотрим простые атомные системы: гармонический осциллятор, водородоподобные атомы, ротатор. Выведем правила отбора для дипольных электрических переходов этих систем.

Гармонический осциллятор. Для гармонического осциллятора $d_{nm} = ex_{nm}$, где

$$x_{nm} = \int \psi_n^* x \psi_m dx. \quad (19.2)$$

Здесь ψ_n и ψ_m — волновые функции гармонического осциллятора, равные (см. § 11)

$$\psi_n = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi); \quad \psi_m = N_m e^{-\xi^2/2} H_m(\xi), \quad (19.3)$$

где $\xi = x/x_0$; $x_0 = \sqrt{\hbar/m_0\omega_0}$; $H_n(\xi)$, $H_m(\xi)$ — полиномы Чебышева — Эрмита; N_n , N_m — нормировочные множители. Выражение для матричных элементов x_{nm} согласно (15.47) имеет вид

$$x_{nm} = x_0 \left(\sqrt{\frac{m}{2}} \delta_{n, m-1} + \sqrt{\frac{m+1}{2}} \delta_{n, m+1} \right), \quad (19.4)$$

откуда получаем правила отбора для квантового числа n :

$$\Delta n = \pm 1. \quad (19.5)$$

Из правила отбора (19.5) вытекает, что переход возможен только между соседними уровнями квантового гармонического осциллятора. Если моделировать колебания ядер двухатомной молекулы гармоническим осциллятором (см. 32.1), то молекула будет излучать или поглощать лишь одну частоту $\omega_0 = \sqrt{k/m_0}$, так как уровни квантового гармонического осциллятора равноотстоящие. Таким образом, частота спектральной линии, испускаемой квантовым гармоническим осциллятором, совпадает с соответствующей частотой колебаний классического гармонического осциллятора. Это позволяет в первом приближении рассчитывать колебательные частоты двухатомных и многоатомных молекул, пользуясь теорией колебаний классической механики.

При изложении теории дипольного электрического излучения мы предположили, что размеры атомных систем связаны с длиной волны излучения неравенством

$$|ka| \ll 1, \quad a \ll \lambda. \quad (19.6)$$

Так как по порядку величины $E_{кл} \simeq m_0 \omega_0^2 a^2 \simeq \hbar \omega_0$ и $a \simeq \sqrt{\hbar/m_0 \omega_0}$, второе неравенство в (19.6) перейдет в неравенство

$$\lambda \gg \sqrt{\hbar/m_0 \omega_0}. \quad (19.7)$$

В заключение следует отметить, что только учет ангармоничности в квантовом осцилляторе меняет правила отбора (19.5). Переходы становятся возможными с любыми Δn , т. е.

$$\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \dots \quad (19.8)$$

Водородоподобные атомы. Ротатор. Вероятности переходов для водородоподобных атомов зависят от матричного элемента d_{nm} , т. е. от матричных элементов x_{nm} , y_{nm} , z_{nm} , которые характеризуют в случае водородоподобных атомов переходы между их различными состояниями (у энергетических уровней водородоподобных атомов имеется вырождение). Поскольку эти состояния определяются тремя квантовыми числами n, l, m , необходимо рассматривать матричные элементы $ex_{n'l'm',nlm}$; $ey_{n'l'm',nlm}$; $ez_{n'l'm',nlm}$, где

$$\begin{aligned} x_{n'l'm',nlm} &= \int \psi_{n'l'm'}^* x \psi_{nlm} dv; \\ y_{n'l'm',nlm} &= \int \psi_{n'l'm'}^* y \psi_{nlm} dv; \\ z_{n'l'm',nlm} &= \int \psi_{n'l'm'}^* z \psi_{nlm} dv. \end{aligned} \quad (19.9)$$

Здесь

$$\psi_{nlm} = \frac{N_{lm}'}{\sqrt{2\pi}} R_{nl}(r) P_l^{lm}(\vartheta) e^{im\varphi} \equiv R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi); \quad (19.10)$$

$R_{nl}(r)$ — радиальная часть волновой функции; $P_l^{lm}(\vartheta)$ — присоединенные функции Лежандра; $1/\sqrt{2\pi}$ — нормировочный множитель функции $e^{im\varphi}$; N_{lm}' — нормировочный множитель функции $P_l^{lm}(\vartheta)$ (см. формулу (11) дополнения VIII).

Метод нахождения правил отбора для перехода между двумя состояниями водородоподобного атома состоит в следующем. Сначала получаем выражения типа $x_i \psi_{nlm} = \sum_{n'l'm'} c_{n'l'm'}^{n'l'm'} \psi_{n'l'm'}$, затем подставляем их в (19.9) и учитываем, что

$$\int \psi_{n'l'm'}^* \psi_{nlm} dv = \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm}.$$

Напишем матричный элемент $z_{n'l'm',nlm}$ (19.9) с учетом (19.10) в сферической системе координат. Тогда $z=r \cos \vartheta$ и этот матричный элемент от φ не зависит. Поэтому легко установить правила отбора для кванто-

вого числа m , так как матричный элемент $Z_{n'l'm',nlm}$ можно представить в виде

$$\int \Psi_{n'l'm'}^* r \cos \vartheta \Psi_{nlm} dv \sim \delta_{mm'} \int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \times \\ \times \int_0^\pi P_l^{m'} P_l^m \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta, \quad (19.11)$$

откуда следует $m' = m$, т. е. $\Delta m = 0$.

Если интегрировать по r , то оказывается, что правила отбора для главного квантового числа отсутствуют, т. е. возможны переходы между состояниями с любыми квантовыми числами n . Произведение $\cos \vartheta P_l^m$ равно (см. формулу (20) дополнения VIII):

$$\cos \vartheta P_l^m = \frac{l - |m| + 1}{2l + 1} P_{l+1}^m + \frac{l + |m|}{2l + 1} P_{l-1}^m = \\ = \sum_i c_{li} P_{li}^m. \quad (19.12)$$

Отсюда вытекает, что правилами отбора для l должны быть $\Delta l = \pm 1$, так как

$$\int P_{l'}^m \cos \vartheta P_l^m \sin \vartheta d\vartheta = c_{l+1} \delta_{l', l+1} + c_{l-1} \delta_{l', l-1}.$$

Исследуем остальные два матричных элемента — от координат $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$ и $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$. Здесь уже имеется зависимость и от r , φ , и от ϑ , т. е. следует рассматривать два раза по три интеграла. Очевидно, что правила отбора для обоих матричных элементов, которые можно получить из рассмотрения интеграла по переменной ϑ , будут одинаковыми. Опять воспользуемся свойствами присоединенной функции Лежандра (см. формулу (19) дополнения VIII):

$$\sin \vartheta P_l^m (\cos \vartheta) = \frac{1}{2l + 1} (P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1}). \quad (19.13)$$

Из интегралов по переменной ϑ в матричных элементах от x и y получим правила отбора $\Delta l = \pm 1$. Рассмотрим интегралы с интегрированием по углу φ . Это будут два интеграла:

в матричном элементе от x

$$I_1 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \cos \varphi e^{im\varphi} d\varphi; \quad (19.14)$$

в матричном элементе от y

$$I_z = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \sin \varphi e^{im\varphi} d\varphi. \quad (19.15)$$

Интегралы (19.14) и (19.15) одновременно равны или не равны нулю. Значит, вместо них можно вычислять интегралы

$$\begin{aligned} I_{\pm} &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \cos \varphi e^{im\varphi} d\varphi \pm \frac{i}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \sin \varphi e^{im\varphi} d\varphi = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'\pm 1)\varphi} d\varphi. \end{aligned} \quad (19.16)$$

Из (19.16) следуют правила отбора для m : $\Delta m = \pm 1$.

Установленные нами правила отбора относятся к дипольному электрическому излучению водородоподобных атомов. Окончательно имеем

$$\Delta l = \pm 1; \Delta m = 0, \pm 1; \Delta n - \text{любое}. \quad (19.17)$$

Правила отбора $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$ получены на основании свойств угловой части волновой функции водородоподобного атома (19.10), именно функции $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$. Так как $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ — волновая функция ротатора со свободной осью, то эти же правила отбора остаются верными и для ротатора.

Остановимся на правилах отбора $\Delta l = \pm 1$. Как известно (см. 13.2), квантовое число l определяет четность состояния ротатора со свободной осью. Оно также определяет и четность состояния водородоподобного атома (см. (19.10), поскольку $R_{nl}(r)$ при любых n и l — четная функция). Таким образом, правила отбора $\Delta l = \pm 1$ означают: дипольные электрические переходы водородоподобного атома и ротатора со свободной осью возможны лишь между состояниями с различной четностью (так называемое *правило Лапорта*).

19.2. Правила отбора для мультипольных переходов

Установим правила отбора для мультипольных переходов водородоподобных атомов. Так как вероятность квадрупольных электрических переходов зависит от матричных элементов компонент тензора квадрупольного

момента $(Q_{ij})_{nm}$ (см. 17.3), а они, в свою очередь, зависят от матричных элементов типа $(x_i x_j)_{nm}$, то для водородоподобных атомов правила отбора можно получить путем рассмотрения матричных элементов

$$(x_i x_j)_{n'l'm', n''l''m''} = \sum_{n'', l'', m''} (x_i)_{n'l'm', n''l''m''} (x_j)_{n''l''m'', nlm} \quad (19.18)$$

Из (19.18) видно, что, используя правила отбора для матричных элементов $(x_i)_{n'l'm', n''l''m''}$ и им подобных, рассмотренных нами в случае дипольных электрических переходов (см. 19.1), получаем правила отбора для квадрупольных электрических переходов:

$$\Delta l = 0, \pm 2; \quad (19.19)$$

$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (19.20)$$

Из (19.19) следует правило отбора по четности: квадрупольные электрические переходы возможны только между состояниями с одинаковой четностью.

При магнитных переходах правила отбора устанавливаются путем рассмотрения матричных элементов от оператора дипольного магнитного момента $(\mu_l)_{nm}$ (см. 17.3). Этот оператор пропорционален оператору орбитального момента L , а поскольку имеет место $[L, L^2] = 0$, то матрица $\{(\mu_l)_{n'l'm', nlm}\}$ диагональна относительно квантового числа l и правило отбора для этого числа имеет вид

$$\Delta l = 0. \quad (19.21)$$

Это правило отбора получается также вследствие ортогональности функций $R_{nl}(r)$ и $R_{n'l'}(r)$. Значит, при магнитном дипольном излучении возможны лишь переходы между состояниями атома с одинаковой четностью. Так как при действии операторов L_x, L_y, L_z на функцию ψ_{nlm} ее индекс m либо меняется на $m \pm 1$ (L_x и L_y) (см. дополнение VIII), либо не меняется вовсе (L_z), то правила отбора для числа m в случае дипольных магнитных переходов остаются те же, что и для дипольных электрических переходов, т. е.

$$\Delta m = 0, \pm 1. \quad (19.22)$$

Очевидно, имеет место $\Delta n = 0$ (с учетом (19.21)).

В заключение следует отметить, что естественная ширина мультипольных спектральных линий вследствие ма-

лых вероятностей мультипольных переходов значительно меньше, чем дипольных электрических линий. Отметим также, что если переход атома с возбужденного уровня на все более низкие уровни запрещен правилами отбора для дипольных электрических, а разрешен правилами отбора для мультипольных переходов, то среднее время жизни атома на этом возбужденном уровне будет велико. Такие и другие уровни и соответствующие им состояния, в которых атомы могут пребывать длительное время, называются *метастабильными*.

§ 20. ПОНЯТИЕ О КВАНТОВЫХ ГЕНЕРАТОРАХ

Устройство квантовых генераторов основано на использовании эффекта вынужденного излучения (см. § 17) в термодинамически неравновесных квантовых системах. Уделим внимание лишь основным элементам теории этих генераторов.

Рассмотрим вначале двухуровневый квантовый генератор.

Обозначим через m и n два уровня какого-то атома или молекулы. Могут иметь место три различных перехода между этими уровнями: вынужденный излучательный, поглощательный и спонтанный (см. рис. 28). Соответствующие вероятности дипольного электрического перехода будут равны (см. (17.27) и (18.3), индексы «д. эл» опускаем)

$$p_{nm}^{\text{в}} = B_{nm}u(\omega_{mn}); \quad p_{mn}^{\text{п}} = B_{mn}u(\omega_{mn});$$

$$A_{nm} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3hc^3} |d_{nm}|^2, \quad (20.1)$$

где $B_{mn} = B_{nm} = (4\pi^2/3\hbar^2) |d_{nm}|^2$ — коэффициенты Эйнштейна; $u(\omega_{mn})$ — спектральная плотность излучения, вынуждающего переход; d_{nm} — матричный элемент от дипольного электрического момента. Коэффициенты B_{nm} и B_{mn} равны друг другу, если уровни m и n не вырождены, в противном случае имеет место

$$g_m B_{nm} = g_n B_{mn}, \quad (20.2)$$

где g_m и g_n — кратности вырождения уровней. Если N_m и N_n — числа атомов, находящихся на уровнях m и n в единице объема излучающего вещества, то вынужден-

ное излучение может быть лишь в том случае, если так называемая мощность вынужденного излучения

$$W_{nm}^b = \hbar \omega_{mn} B_{mn} u(\omega_{mn}) \left(\frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right) \quad (20.3)$$

больше нуля, т. е. если

$$\left(\frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right) > 0. \quad (20.4)$$

Формула (20.4) дает условие возможности вынужденного испускания. Поскольку g_n/g_m обычно порядка или меньше единицы, то условие (20.4) выполняется при *инверсионной* заселенности уровней, когда $N_m > N_n$. При термодинамическом равновесии последнее неравенство не может иметь места — это следует из формулы $N_m \sim \sim e^{-E_m/kT}$.

Инверсионная заселенность уровней создается различными методами или, как говорят, различной «накачкой». Приведем несколько примеров. Если инверсия заселенности уровней атомов или молекул достигается путем воздействия на них внешней электромагнитной волны, то такая накачка называется оптической. Инверсионная заселенность может быть осуществлена путем столкновений между атомами и молекулами, а также устранением из совокупности атомов или молекул большого числа тех из них, которые находятся в основном состоянии (последнее достигается пропусканием пучка атомов или молекул через «сортирующие» поля).

Допустим, что мы добились каким-то путем инверсионной заселенности уровней в данном веществе (это будет так называемая активная среда) и $W_{nm}^b > 0$. Мощность вынужденного излучения W_{nm}^b , как видно из (20.1), а следовательно, и из (20.3), сильно зависит от интенсивности внешней электромагнитной волны (вынуждающего излучения). Направление распространения, фаза и поляризация вынужденного излучения совпадают с направлением распространения, фазой и поляризацией внешней электромагнитной волны. Это приводит к тому, что вынужденное излучение отдельных атомов или молекул должно быть *когерентным*. Спонтанное же излучение, возникающее при самопроизвольных переходах, испускается по различным направлениям с беспорядочной фазой и, значит, является некогерентным излучением. Таким образом, вынужденное излучение имеет преимущест-

во перед спонтанным и последнее должно быть уменьшено в активной среде до минимума. Это будет в том случае, если A_{nm} мало. Малость A_{nm} достигается достаточной малостью ω_{mn} (если ω_{mn} лежит, например, в радиодиапазоне, что имеет место в так называемых *молекулярных* квантовых генераторах) и d_{nm} , т. е. достаточной заторможенностью спонтанных дипольных электрических переходов, что имеет место во всех двухуровневых квантовых генераторах. Такая заторможенность осуществляется тогда, когда уровни m метастабильны, т. е. переходы с них на уровни n достаточно сильно запрещены правилами отбора для дипольных электрических переходов, но возможны переходы другого типа, например магнитные дипольные, квадрупольные электрические и др. Следует, однако, отметить, что величина A_{nm} не может равняться нулю, а должна обладать определенной нижней границей, так как между B_{nm} , входящим в (20.2), и A_{nm} имеется связь (см. (18.2)):

$$B_{nm} = (\pi^2 c^3 / \hbar \omega_{mn}^3) A_{nm}. \quad (20.5)$$

Активная среда может работать как *усилитель*, если вынужденное излучение возникает в ней под действием внешнего переменного электромагнитного поля с частотой $\omega_{mn} = (E_m - E_n) / \hbar$. Мощность этого усилителя пропорциональна величине $(g_n / g_m) N_m - N_n$. Активная среда работает как *генератор*, если вынужденное излучение возникает в ней под действием внутреннего электромагнитного поля с частотой ω_{mn} , вызванного спонтанными переходами $m \rightarrow n$. Оно также пропорционально величине $(g_n / g_m) N_m - N_n$.

Чтобы использовать почти все переходы атомов с уровней m на уровни n , т. е. достичь максимально возможной мощности, необходимо активную среду поместить в так называемый резонатор. Схематически резонатор можно представить в виде двух плоскопараллельных пластин, между которыми находится активная среда. Одна из пластин непрозрачна, вторая полупрозрачна. Электромагнитная волна, раз возникнув из-за спонтанных переходов, затем неоднократно отразившись от пластин, самоусиливается при определенной настройке резонатора за счет вынужденных переходов, достигает значительной интенсивности и, наконец, выходит наружу через полупрозрачную пластинку в виде мощного пучка монохроматических когерентных лучей чрезвычайно острой направленности. Лучи, не параллельные оси резо-

натора, выходят через боковые поверхности резонатора; их следует отнести к потерям. В квантовых генераторах имеются и другие потери, в частности, поглощение примесями, имеющимися в активной среде, рассеяние на неоднородностях этой среды. И конечно, квантовый генератор может работать лишь в том случае, если его мощность, задаваемая формулой (20.3), значительно превышает все потери.

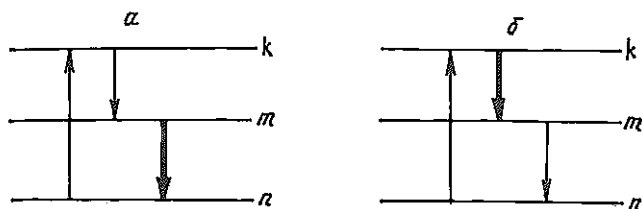


Рис. 31

Мы рассмотрели весьма кратко двухуровневый квантовый генератор (или усилитель). Но имеются квантовые генераторы, работающие на трех, четырех и более уровнях. Отметим лишь некоторые особенности трехуровневых квантовых генераторов. Они бывают двух типов: *a* и *б* (рис. 31). В обоих случаях *a* и *б* производится сначала накачка на уровень *k*. Затем в случае *a* атомы переходят спонтанно или путем столкновений с другими атомами на метастабильный уровень *m*. Рабочим переходом квантового генератора будет переход между уровнем *m* и основным уровнем с инверсионной заселенностью (жирная линия между этими уровнями). В случае *б* рабочим переходом будет уже переход между уровнями *k* и *m*. Здесь легче создать инверсионную заселенность, так как оба уровня *k* и *m* возбуждены. Кроме того, условие метастабильности уровня *k* не обязательно (хотя и желательно).

В заключение приведем два примера квантовых генераторов — двухуровневого и трехуровневого типа *a*.

Двухуровневым является квантовый генератор, работающий на аммиаке, построенный в СССР Басовым и Прохоровым и в США Таунсом (все они получили за работу над квантовыми генераторами Нобелевскую премию). Как будет показано ниже на примере атома гелия (см. 29.2), различные многоэлектронные системы и молекулы аммиака, в частности, могут находиться в двух

состояниях различной симметрии. Основное состояние молекулы аммиака — состояние, описываемое *симметричной* волновой функцией (по координатам), а возбужденное — *антисимметричной* волновой функцией. Понятия симметричной Ψ_s и антисимметричной Ψ_a по координатам функций вводятся с помощью действия на волновые функции многоэлектронной системы оператора перестановки P_{ik} согласно формулам

$$\begin{aligned} P_{ih}\Psi_s(r_1, \dots, r_i, \dots, r_h, \dots, r_N, t) &= \\ &= \Psi_s(r_1, \dots, r_h, \dots, r_i, \dots, r_N, t) = \\ &= \Psi_s(r_1, \dots, r_i, \dots, r_h, \dots, r_N, t); \end{aligned} \quad (20.6)$$

$$\begin{aligned} P_{ih}\Psi_a(r_1, \dots, r_i, \dots, r_h, \dots, r_N, t) &= \\ &= \Psi_a(r_1, \dots, r_h, \dots, r_i, \dots, r_N, t) = \\ &= -\Psi_a(r_1, \dots, r_i, \dots, r_h, \dots, r_N, t) \end{aligned} \quad (20.7)$$

(подробнее об этом см. в 28.3).

Переход между этими состояниями молекулы аммиака сильно запрещен. Чтобы получить инверсионную заселенность уровней, пучок молекул NH_3 пропускается через неоднородное электрическое поле («сортирующую» систему) и молекулы, находящиеся в симметричном состоянии, устраняются в большом количестве из пучка. Остальные молекулы достигают резонатора уже с инверсионной заселенностью уровней. Длина волны индуцированного излучения в квантовом генераторе на аммиаке равна 1,27 см. И, как видим, находится в области длин радиоволн. Квантовые генераторы, работающие на длинах волн радиодиапазона, названы мазерами *).

Примером трехуровневого генератора типа *a* может служить оптический квантовый генератор, или лазер **), работающий на монокристалле рубина (оксид алюминия с примесью хрома). Накачка на уровень (см. рис. 32, *a*) атомов хрома производится путем поглощения ими света от мощной импульсной лампы. Затем они почти мгновенно ($\tau=10^{-8}$ с) отдают (без излучения) часть

*) Слово мазер образовано от начальных букв английских слов Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation, которые обозначают: усиление микроволн с помощью индуцированного излучения.

**) Слово лазер образовано от начальных букв английских слов Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, которые обозначают: усиление света с помощью индуцированного излучения.

своей энергии кристаллической решетке, переходя на метастабильный уровень m , где могут пребывать довольно долго ($\tau = 3,8 \cdot 10^{-3}$ с). Причем при переходе на основной уровень n (это и есть рабочий переход квантового генератора) испускаются фотоны с длиной волны $\lambda = 6943 \cdot 10^{-8}$ см.

Применяются квантовые генераторы главным образом в системах связи, медицине, технике, при исследовании различных явлений нелинейной оптики.

§ 21. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ДИСПЕРСИИ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

21.1. Дисперсия

Вначале напомним некоторые результаты классической теории дисперсии. Закон дисперсии выражает зависимость коэффициента преломления n данной среды от частоты падающего света ω , т. е.

$$n = f(\omega). \quad (21.1)$$

Согласно классической теории дисперсии для слабо поляризующихся сред справедлива формула Лоренца — Лоренца $\epsilon - 1 = 4\pi N\alpha$, где ϵ — электрическая проницаемость; N — число атомов в 1 см^3 ; α — поляризуемость — коэффициент пропорциональности между индуцированным дипольным электрическим моментом $\vec{d}^{(i)}$ атома и электрическим вектором $\vec{E}$ падающей волны согласно формуле $\vec{d}^{(i)} = \alpha \vec{E}$. Для этих же сред $n^2 = \epsilon$, откуда, учитывая, что ϵ мало отличается от единицы, получаем

$$n \simeq 1 + 2\pi N\alpha. \quad (21.2)$$

В классической электродинамике дисперсия рассматривалась в двух предельных случаях:

1) частота падающей волны сильно отличается от частоты собственных колебаний упругосвязанного электрона в атоме;

2) случай резонанса.

1. Поляризуемость атома с одним упругосвязанным электроном равна

$$\alpha = \frac{e^2}{m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (21.3)$$

(вдали от резонанса, т. е. $\omega \gg \omega_0$ или $\omega \ll \omega_0$), где ω_0 — частота собственных колебаний электрона; e и m_0 — заряд и масса электрона соответственно. Если существует несколько упругосвязанных электронов в атоме или молекуле, то формула (21.3) видоизменяется:

$$\alpha = \frac{e^2}{m_0} \sum_s \frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2}, \quad (21.4)$$

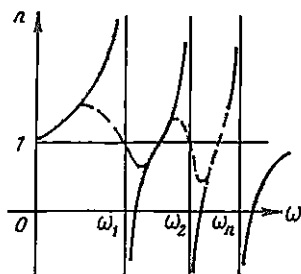


Рис. 32

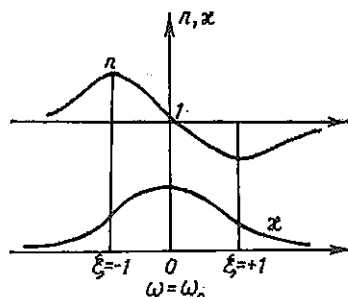


Рис. 33

где f_s — целые числа, определяющие число электронов, обладающих одной и той же собственной частотой ω_s . Числа f_s называются *классическими* «силами осцилляторов». Формулу (21.2) с учетом (21.4) формально можно представить на графике (рис. 32). Лишь область кривой вблизи $n=1$ пригодна для сравнения с экспериментом. Качественно формула (21.2) хорошо согласуется с экспериментальными данными, а количественно не согласуется, так как из опыта получалось, что классическая «сила осцилляторов» f_s не может быть целым числом.

2. Вблизи резонанса классическая электродинамика для коэффициента преломления дает формулу

$$n = 1 - a \frac{\xi}{1 + \xi^2}, \quad (21.5)$$

а для коэффициента поглощения

$$\kappa = \frac{a}{1 + \xi^2}, \quad (21.6)$$

где $\xi = (2/\gamma)(\omega - \omega_0)$; a — константа; ω_0 — собственная частота упругосвязанного электрона (рис. 33). Параметр γ определяет ширину линии поглощения. Квантовая теория дисперсии дает формулы для n , аналогичные

(21.2) и (21.5), но соответствующие числа f_s согласно квантовой теории всегда меньше единицы. В квантовой теории f_s называются *квантовыми* силами осциллятора.

Для построения квантовой теории дисперсии будем исходить из первой основной аксиомы квантовой механики. В квантовой теории, так же как и в классической, индуцированный дипольный момент электрона $\vec{d}^{(i)} = = e\vec{r}^{(i)} = \alpha\vec{\mathcal{E}}^{(*)}$, но прямо применить эту формулу нельзя, так как всем физическим величинам в квантовой механике сопоставляются операторы и, значит, $\vec{d}^{(i)} \rightarrow \hat{\vec{d}}^{(i)}$. Но возможные значения результатов измерений физической величины являются собственными значениями оператора, изображающего эту величину. Значит, необходимо найти собственные значения и собственные функции операторов $\hat{\vec{d}}^{(i)}$.

Для простоты допустим, что имеем дело с атомной системой, состоящей из атомного остатка ^{**}) (остова) и одного оптического электрона и находящейся под воздействием внешней электромагнитной волны. Будем считать также, что электрон находится в каком-то определенном состоянии, описываемом волновой функцией ψ_n .

Оператор $\hat{\vec{d}} = e\vec{r}$ не коммутирует с оператором $\hat{H}$ оптического электрона, поэтому не может обладать общими с ним собственными функциями. Таким образом, значение $\vec{d}$ точно не измеримо одновременно с энергией, но среднее значение $\bar{\vec{d}}$ можно определить, зная состояние оптического электрона, т. е.

$$\bar{\vec{d}} \equiv d_{nn} = \int \psi_n^* \hat{\vec{d}} \psi_n dv. \quad (21.6')$$

В дальнейшем будем оперировать только средним значением дипольных моментов. Обозначим через $d_{nn}^{(i)}$ среднее значение индуцированного дипольного момента, возникающего под воздействием поля $\vec{\mathcal{E}}$. Для определения $d_{nn}^{(i)}$ необходимо знать среднее значение дипольного момента $d_{nn}^{(0)}$ при отсутствии внешнего поля, т. е.

^{*)} Обозначение $g^{(i)}$ вводится для того, чтобы подчеркнуть, что $\vec{d}^{(i)}$ — дополнительный индуцированный дипольный момент, исчезающий при $\vec{\mathcal{E}} = 0$.

^{***)} Под атомным остатком будем подразумевать ядро и все остальные электроны атома, кроме оптического.

$$d_{nn}^{(0)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{d} \psi_n^{(0)} dv. \quad (21.7)$$

Среднее же значение дипольного момента при наличии внешнего поля будем считать заданным формулой (21.6').

Тогда

$$d_{nn}^{(t)} = d_{nn} - d_{nn}^{(0)}. \quad (21.8)$$

Чтобы найти d_{nn} по формуле (21.6'), необходимо знать волновую функцию $\psi_n(r, t)$, удовлетворяющую временному уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = (H^{(0)} + W(r, t)) \psi(r, t), \quad (21.9)$$

где $H^{(0)}$ — оператор полной энергии оптического электрона в отсутствие внешнего поля; $W(r, t)$ — оператор возмущения, являющийся оператором энергии взаимодействия оптического электрона с электромагнитной волной. Считается при этом, что решения уравнения $H^{(0)}\psi^{(0)}(r, t) = E^{(0)}\psi^{(0)}(r, t)$ известны.

Установим вид оператора $W(r, t)$ с учетом следующих упрощений. Во-первых, в силе Лоренца

$$F = e\vec{E} + \frac{e}{c} (\mathbf{v} \times \vec{H}), \quad (21.10)$$

с которой электромагнитная волна действует на оптический электрон, пренебрегаем магнитной частью силы по сравнению с электрической на том основании, что в вакууме имеет место $|\vec{E}| = |\vec{H}|$ и отношение v/c для электрона в атоме равно примерно 0,01. Во-вторых, в энергии взаимодействия оптического электрона с электрическим вектором $\vec{E}$ волны, задаваемой согласно классической электродинамике формулой

$$W(r, t) = -d\vec{E}_0 \cos(\omega t - kr), \quad (21.11)$$

пренебрегаем изменением фазы kr внутри атома, т. е. будем считать $ka \ll 1$, где k — волновой вектор волны, a определяет размеры атома. Учитывая, что $k = 2\pi/\lambda$ и $a \simeq 10^{-8}$ см, это неравенство можно записать еще в виде $\lambda \gg 2\pi a \simeq 6 \cdot 10^{-8}$ см. Таким образом, используемый в дальнейшем оператор возмущения $W(r, t) = -d\vec{E}_0 \cos \omega t$ пригоден для теории дисперсии всех волн, кроме волн, принадлежащих рентгеновскому и γ -излучениям.

Поскольку $\vec{\mathcal{E}}$ не зависит от r , соотношение (21.11) с учетом $|kr| \ll 1$ можно записать так:

$$W(r, t) = -d\vec{\mathcal{E}} = -e\vec{\mathcal{E}}_0 r \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}. \quad (21.11')$$

Здесь считаем, что оператор возмущения значительно меньше оператора $H^{(0)}$. Представим искомое решение уравнения (21.9) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \psi_n(r, t) = & \psi_n^{(0)}(r) e^{-i\omega_n t} + u_n(r) e^{-i(\omega_n - \omega)t} + \\ & + v_n(r) e^{-i(\omega_n + \omega)t}, \end{aligned} \quad (21.12)$$

где $\omega_n = E_n^{(0)}/\hbar$; $u_n(r) e^{-i(\omega_n - \omega)t}$ и $v_n(r) e^{-i(\omega_n + \omega)t}$ — поправки к волновой функции $\psi_n^{(0)}(r) e^{-i\omega_n t}$, являющейся решением уравнения Шредингера (21.9) в нулевом приближении*); $u_n(r)$ и $v_n(r)$ малы по сравнению с $\psi_n^{(0)}(r)$. Подставляя (21.12) и (21.11) в (21.9), получаем

$$\begin{aligned} & \hbar\omega_n \psi_n^{(0)}(r) e^{-i\omega_n t} + \hbar(\omega_n - \omega) u_n(r) e^{-i(\omega_n - \omega)t} + \\ & + \hbar(\omega_n + \omega) v_n(r) e^{-i(\omega_n + \omega)t} = H^{(0)} \psi_n^{(0)}(r) e^{-i\omega_n t} + \\ & + H^{(0)} u_n(r) e^{-i(\omega_n - \omega)t} + H^{(0)} v_n(r) e^{-i(\omega_n + \omega)t} - \\ & - (1/2) e(\vec{\mathcal{E}}_0 r) (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \psi_n^{(0)}(r) e^{-i\omega_n t}. \end{aligned} \quad (21.13)$$

Членами более высокого порядка малости пренебрегаем, учитывая соотношение

$$H^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \equiv \hbar\omega_n \psi_n^{(0)}. \quad (21.14)$$

После приведения подобных членов в (21.13) получим дифференциальное уравнение для поправок, которое в свою очередь распадается на два — для $u_n(r)$ и $v_n(r)$:

$$H^{(0)} u_n(r) - \hbar(\omega_n - \omega) u_n(r) = -\frac{1}{2} e(\vec{\mathcal{E}}_0 r) \psi_n^{(0)}(r); \quad (21.15)$$

$$H^{(0)} v_n(r) - \hbar(\omega_n + \omega) v_n(r) = -\frac{1}{2} e(\vec{\mathcal{E}}_0 r) \psi_n^{(0)}(r). \quad (21.16)$$

Это линейные неоднородные дифференциальные уравнения. Решения их можно найти путем подстановки в (21.15) и (21.16) разложений функций $u_n(r)$ и $v_n(r)$

* Поправки к волновой функции впервые так вводились Крамерсом и Гейзенбергом.

в ряды Фурье по функциям нулевого приближения $\psi_k^{(0)}(r)$:

$$u_n(r) = \sum_k A_{kn} \psi_k^{(0)}(r); \quad (21.17)$$

$$v_n(r) = \sum_k B_{kn} \psi_k^{(0)}(r) \quad (21.18)$$

с последующим определением коэффициентов A_{kn} и B_{kn} . Подставим (21.18) и (21.17) в (21.15) и (21.16). Будем решать одно уравнение, допустим, (21.15). При решении учтем условие (21.14). Имеем

$$\begin{aligned} \sum_k \hbar \omega_k A_{kn} \psi_k^{(0)}(r) - \hbar(\omega_n - \omega) \sum_k A_{kn} \psi_k^{(0)}(r) = \\ = \frac{1}{2} (\vec{\mathcal{E}}_0 d) \psi_n^{(0)}(r). \end{aligned} \quad (21.15')$$

Теперь необходимо найти коэффициенты A_{kn} . Для этого скалярно умножим уравнение (21.15') слева на функцию $\psi_l^{(0)*}(r)$ и воспользуемся тем, что $\psi_k^{(0)}(r)$ ортонормированы. Тогда

$$\hbar \omega_l A_{ln} - \hbar(\omega_n - \omega) A_{ln} = (1/2) (\vec{\mathcal{E}}_0 d_{ln}^{(0)}), \quad (21.19)$$

откуда, вводя обозначение $\omega_l - \omega_n = \omega_{ln}$, получаем

$$A_{ln} = \frac{(\vec{\mathcal{E}}_0 d_{ln}^{(0)})}{2\hbar(\omega_{ln} + \omega)}. \quad (21.20)$$

Аналогично находятся коэффициенты B_{ln} :

$$B_{ln} = \frac{(\vec{\mathcal{E}}_0 d_{ln}^{(0)})}{2\hbar(\omega_{ln} - \omega)}. \quad (21.21)$$

Теперь можно перейти к нахождению $d_{nn}^{(t)}$. При их определении следует принимать во внимание порядок малости различных множителей. Так как (см. (21.12))

$$\begin{aligned} \psi_n^*(r, t) = \psi_n^{(0)*}(r) e^{i\omega_n t} + u_n^*(r) e^{i(\omega_n - \omega)t} + \\ + v_n^*(r) e^{i(\omega_n + \omega)t}, \end{aligned} \quad (21.21')$$

то, учитывая (21.8) и пренебрегая членами более высокого порядка малости, имеем

$$\begin{aligned} d_{nn}^{(t)} = \frac{1}{2\hbar} e^{i\omega t} \sum_k \left\{ \frac{d_{nk}^{(0)} (\vec{\mathcal{E}}_0 d_{kn}^{(0)})}{\omega_{kn} + \omega} + \frac{d_{kn}^{(0)} (\vec{\mathcal{E}}_0 d_{kn}^{(0)*})}{\omega_{kn} - \omega} \right\} + \\ + \frac{1}{2\hbar} e^{-i\omega t} \sum_k \left\{ \frac{d_{kn}^{(0)} (\vec{\mathcal{E}}_0 d_{kn}^{(0)*})}{\omega_{kn} + \omega} + \frac{d_{nk}^{(0)} (\vec{\mathcal{E}}_0 d_{kn}^{(0)})}{\omega_{kn} - \omega} \right\}. \end{aligned} \quad (21.22)$$

Выражение (21.22) представляет собой сумму двух комплексно-сопряженных друг другу величин, так как вследствие эрмитовости оператора $\hat{d}$ выполняется равенство $d_{nk}^{(0)*} = d_{kn}^{(0)}$ и имеет место $e^{-i\omega t} = (e^{i\omega t})^*$. Поэтому (21.22) можно записать так:

$$d_{nn}^{(i)} = \text{Re} \frac{e^{i\omega t}}{\hbar} \sum_k \left\{ \frac{d_{nk}^{(0)} (\vec{\mathcal{E}}_0 \vec{d}_{kn}^{(0)})}{\omega_{kn} + \omega} + \frac{d_{kn}^{(0)} (\vec{\mathcal{E}}_0 \vec{d}_{nk}^{(0)})}{\omega_{kn} - \omega} \right\}, \quad (21.23)$$

где Re — вещественная часть комплексного числа. Напомним, что в классической электродинамике $d^{(i)} = \alpha \vec{\mathcal{E}}$, где α — поляризуемость атома. Так как $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 e^{i\omega t}$, то $\text{Re} \vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t$. Следовательно, внося $e^{i\omega t}$ под знак суммы, получаем $\vec{\mathcal{E}}$ и коэффициент α , который значительно отличается от его классического аналога. В квантовой теории в общем случае α не будет скаляром. Поляризуемость в квантовой теории, как видно из (21.23), — тензор, который называется *тензором поляризуемости*. Действительно, x -компонента среднего значения оператора индуцированного дипольного момента (в дальнейшем будем опускать слова «среднее значение оператора»)

$$(d_{nn}^{(i)})_x = \text{Re} (\alpha_{xx} \mathcal{E}_x + \alpha_{xy} \mathcal{E}_y + \alpha_{xz} \mathcal{E}_z) \quad (21.24)$$

и α не является скаляром. Из (21.24) следует, что направление индуцированного момента не совпадает с направлением индуцирующего поля. Учтем теперь, что в формуле (21.23) имеется лишь вещественная часть α . В общем случае α может быть комплексным и если α — скаляр, можно записать $\alpha = |\alpha| e^{i\varphi_0}$ и $\text{Re}(\alpha \mathcal{E}) = |\alpha| \mathcal{E}_0 \cos(\omega t + \varphi_0)$. Значит, при α комплексном наведенный момент хотя и меняется с той же частотой, что и внешнее поле, однако все же обладает измененной фазой, т. е. имеется сдвиг фаз между внешним полем и индуцированным дипольным моментом. Этот вывод не меняется, если α — тензор с $\alpha_{ih} = |\alpha_{ih}| e^{i\varphi_{ih}}$. Напишем несколько компонент тензора поляризуемости

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \quad (21.25)$$

например α_{xx} и α_{xy} :

$$\alpha_{xx} = \frac{1}{\hbar} \sum_k \left\{ \frac{(d_{nk}^{(0)})_x (d_{kn}^{(0)})_x}{\omega_{kn} + \omega} + \frac{(d_{kn}^{(0)})_x (d_{nk}^{(0)})_x}{\omega_{kn} - \omega} \right\}; \quad (21.26)$$

$$\alpha_{xy} = \frac{1}{\hbar} \sum_k \left\{ \frac{(d_{nk}^{(0)})_x (d_{kn}^{(0)})_y}{\omega_{kn} + \omega} + \frac{(d_{kn}^{(0)})_x (d_{nk}^{(0)})_y}{\omega_{kn} - \omega} \right\}, \quad (21.27)$$

где $d_{nk}^{(0)}$ и $d_{kn}^{(0)}$ — матричные элементы от оператора дипольного электрического момента. В скобках стоит сумма самосопряженных операторов, следовательно, и тензор поляризуемости будет самосопряженным оператором, а его собственные значения будут вещественными. Итак, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ и $\alpha_{xx} = \alpha_{xx}$. Диагональные элементы тензора поляризуемости вещественны.

Рассмотрим частный случай. Допустим, что все недиагональные элементы тензора α равны нулю, а все диагональные равны друг другу. Тогда тензор поляризуемости превращается в скаляр. Рассматриваем случай, далекий от резонанса. Значит, $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha$. Вычислим α :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{\hbar} \sum_k \left\{ |(d_{kn}^{(0)})_x|^2 \frac{1}{\omega_{kn} + \omega} + |(d_{kn}^{(0)})_x|^2 \frac{1}{\omega_{kn} - \omega} \right\} = \\ &= \frac{2}{\hbar} \sum_k |(d_{kn}^{(0)})_x|^2 \frac{\omega_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}. \end{aligned} \quad (21.28)$$

Сравним (21.28) с классической формулой

$$\alpha = \frac{e^2}{m_0} \sum_s \frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2}.$$

Эти выражения совпадают по форме. Запишем (21.28) в виде

$$\alpha = \frac{e^2}{m_0} \sum_k \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}, \quad (21.28')$$

где f_{kn} — так называемая квантовая сила осциллятора, равная

$$f_{kn} = \frac{2m_0}{3e^2 \hbar} |d_{kn}|^2 \omega_{kn}. \quad (21.29)$$

В окончательной формуле для f_{kn} индекс нуль у d_{kn} опускаем. Подсчитаем, чему равна квантовая сила осциллятора по порядку величины. Грубая оценка дает:

$$f_{kn} \approx \frac{2 \cdot 10^{-27} \cdot 0,5^2 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^{15}}{3 \cdot 10^{-27}} = \frac{1}{20}$$

для оптических частот. Более точная оценка согласно [10] дает для лаймановских линий: $2P \rightarrow 1S$, $f_{12} = 0,4 < 1$; $3P \rightarrow 1S$, $f_{13} = 0,08 < 1$, причем имеет место $\sum_k f_{kn} = 1$.

Опыт подтверждает квантовую теорию. Если имеется один электрон в атоме, то классическая формула для α

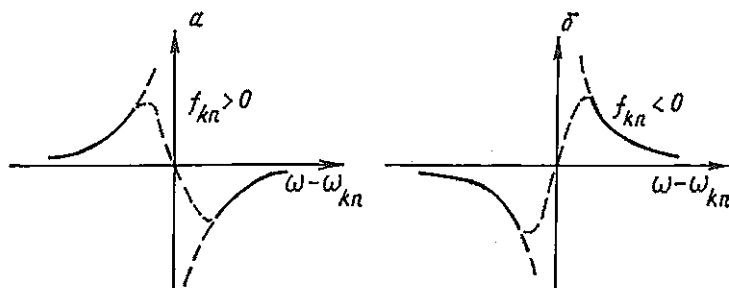


Рис. 34

задается (21.3). В квантовой механике выражение для α даже в случае одного электрона в атоме представляет собой сумму вида $\frac{e^2}{m_0} \sum_k \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}$. Таким образом, классическая и квантовая величины α сильно отличаются друг от друга.

Как известно, для слабо поляризующихся сред, о чем уже упоминалось (см. (21.2)), $n = 1 + 2\pi N\alpha$. Напомним, что в классической теории n как функция от ω задается сплошной кривой на рис. 32 (для случая, когда ω далеко от ω_0 — резонансной частоты). Пунктирные кривые дают зависимость n от ω в области резонанса. Посмотрим, что будет согласно квантовой теории. Если $f_{kn} > 0$, получим график того же типа ($E_h > E_n$, рис. 34, а). Если $E_h < E_n$, то $f_{kn} < 0$ (см. рис. 34, б). Объяснить зависимость n от ω на рис. 34, б классическая электродинамика не может. Из рис. 34, б видно, что n уменьшается с возрастанием ω вдали от резонанса и увеличивается вместе с ω в области резонанса. Дисперсия такого нового типа называется *отрицательной*. Явление отрицательной дисперсии было впервые предсказано квантовой механикой, а затем обнаружено экспериментально.

Найдем связь между квантовой силой осциллятора и вероятностью спонтанного дипольного электрического перехода с уровня k на уровень n . Последняя равна

$$A_{nk} = (4\omega_{kn}^3/3\hbar c^3) |d_{nk}|^2. \quad (21.29')$$

Квантовая сила осциллятора задается формулой (21.29). Учитывая равенства $|(d_{kn})_x|^2 = |(d_{kn})_y|^2 = |(d_{kn})_z|^2 = |d_{kn}|^2/3$, $d_{kn} = |d_{nk}|$ и используя (21.29'), получаем

$$f_{kn} = \frac{m_0 c^3}{2\omega_{kn}^2 e^2} A_{kn}. \quad (21.30)$$

В заключение напомним квантовую формулу для n , используя (21.2) и (21.28):

$$n = 1 + 2\pi \frac{e^2}{m_0} N \sum_k \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}. \quad (21.31)$$

Если ω_n — вероятность нахождения атома в состоянии n , то

$$n = 1 + 2\pi \frac{e^2}{m_0} N \sum_n \omega_n \sum_k \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}. \quad (21.32)$$

21.2. Комбинационное рассеяние

На атомную систему падает электромагнитная волна с частотой ω . Взаимодействие этой волны с системой приводит к поглощению (если возможен резонанс), вынужденному испусканию света (что возможно в том же случае), но оказывается, что это взаимодействие может привести к новому типу рассеяния — комбинационному. При этом в рассеянном свете, кроме падающей волны с частотой ω , наблюдаются еще так называемые *комбинационные частоты* $\omega \pm \omega_{nk}$, где $\omega_{nk} = (E_n - E_k)/\hbar$; E_n и E_k — уровни атомной системы. Если $\omega_{nk} > 0$ и $\omega_{nk} > \omega$, то из-за несохранения энергии частоты $\omega - \omega_{nk}$ не могут появиться. Квантовую теорию построим на основе принципа соответствия, согласно которому в отношении дипольного электрического излучения атом эквивалентен

^{*)} В случае колебательных частот связь между f_{kn} и A_{kn} будет несколько иной:

$$f_{kn} = \frac{3m_0 c^3}{2\omega_{kn}^2 e^2} A_{kn}. \quad (21.30')$$

совокупности классических гармонических осцилляторов с компонентами Фурье $d_{nm}(t) = d_{nm} e^{i\omega_{nm}t}$, где

$$d_{nm}^{(0)}(t) = \int \psi_n^{(0)*}(\mathbf{r}, t) d\psi_m^{(0)}(\mathbf{r}, t) dv \quad (21.33)$$

при отсутствии внешнего поля и

$$d_{nm}(t) = \int \psi_n^*(\mathbf{r}, t) d\psi_m(\mathbf{r}, t) dv \quad (21.34)$$

при наличии его. Величины $d_{nm}^{(0)}$ и d_{nm} иногда называются, как уже упомянуто, дипольными моментами перехода. Если на атомную систему действует поле, то волновые функции, описывающие систему, принимают иной вид, чем в отсутствие поля, а значит, будет меняться набор гармонических осцилляторов, эквивалентных квантовой системе. Допустим, что на некоторую атомную систему действует волна $\vec{\mathcal{E}}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})$ (взаимодействием атома с магнитным вектором волны пренебрегаем). Если длина волны значительно больше размеров атома, т. е. предположим, что $\mathbf{k}\mathbf{r} \approx 0$, тогда поле волны будет равно $\vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t$. Для случая взаимодействия такого поля с оптическим электроном в атоме найдены электронные волновые функции в 21.1, равные согласно (21.12) и (21.17) — (21.21')

$$\begin{aligned} \psi_n(\mathbf{r}, t) = & \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} + e^{-i(\omega_n - \omega)t} \frac{1}{2\hbar} \sum_k \frac{(\vec{\mathcal{E}}_0 d_{kn}^{(0)})}{\omega_{kn} + \omega} \times \\ & \times \psi_k^{(0)}(\mathbf{r}) + e^{-i(\omega_n + \omega)t} \frac{1}{2\hbar} \sum_k \frac{(\vec{\mathcal{E}}_0 d_{kn}^{(0)})}{\omega_{kn} - \omega} \psi_k^{(0)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (21.35)$$

Обозначим электрический дипольный момент перехода в первом приближении теории возмущений через $d_{nm}^{(1)}$ для атома, находящегося во внешнем поле $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t$. Тогда после подстановки $\psi_n^*(\mathbf{r}, t)$ и $\psi_m(\mathbf{r}, t)$, задаваемых формулой (21.35), в (21.34) получим

$$\begin{aligned} d_{nm}^{(1)} = & d_{nm}^{(0)} e^{-i\omega_{mn}t} + d_{nm}^{(+)} e^{-i(\omega_{mn} + \omega)t} + \\ & + d_{nm}^{(-)} e^{-i(\omega_{mn} - \omega)t}, \end{aligned} \quad (21.36)$$

где

$$d_{nm}^{(\pm)} = \frac{1}{2\hbar} \sum_k \left\{ \frac{d_{nk}^{(0)} \vec{\mathcal{E}}_0 d_{km}^{(0)}}{\omega_{km} \mp \omega} + \frac{d_{km}^{(0)} \vec{\mathcal{E}}_0 d_{nk}^{(0)}}{\omega_{kn} \pm \omega} \right\}. \quad (21.37)$$

Допустим, что $E_m > E_n$. На атомную систему падает электромагнитная волна с частотой ω . Прежде всего происходит рэлеевское рассеяние волны с той же частотой. Если учесть, что при этом возможен переход с уровня m на уровень n , то может испускаться квант $\hbar\omega_{mn}$ (см. 1-й член в (21.36)). Вместе с ним испускается квант $\hbar(\omega_{mn} + \omega)$ (см. 2-й член в (21.36)). Таким образом, возникают частоты рассеянного света $\omega' = \omega + \omega_{mn}$, которые называют фиолетовыми частотами (или *антистоксовыми*). Однако возможен поглощательный переход $n \rightarrow m$, сопровождаемый испусканием кванта $\hbar\omega'' = \hbar\omega - \hbar\omega_{mn}$ (см. 3-й член в (21.36)). Частоты $\omega'' = \omega - \omega_{mn}$ — красные (*стоксовы*) частоты рассеянного света. Это комбинационные частоты второго типа. Поскольку m и n — два произвольных уровня, то, казалось бы, комбинационных частот в принципе будет много. В действительности же число их ограничено. Во-первых, при выполнении неравенства $\omega'' > 0$ частоты ω'' возможны лишь для $\omega > \omega_{mn}$. Во-вторых, не все боровские частоты могут входить в комбинационные частоты ω' и ω'' , так как существуют правила отбора для $d_{nm}^{(\pm)}$ в формулах (21.36) и (21.37). Рассмотрим, например, комбинационное рассеяние света на двухатомных молекулах с колебательными уровнями m и n . Колебательное движение молекулы, как известно, моделируется квантовым гармоническим осциллятором. Выведем правила отбора для этого случая. Как видно из (21.37), $d_{nm}^{(\pm)} \neq 0$, если $k = m \pm 1$ и $k = n \pm 1$. Комбинируя эти правила отбора, получаем

$$\Delta n = \pm 2. \quad (21.38)$$

Исследование комбинационного рассеяния сыграло огромную роль в изучении колебательных уровней молекул. Рассмотрим, например, молекулу водорода H_2 , дипольный момент которой равен $d = e r_1 + e r_2$. Если ядра одинаковы и колеблются так, что расстояние между ними остается постоянным, то дипольный электрический момент постоянен и такие молекулы, как говорят, оптически неактивны, так как $d_{nm} = 0$, колебательных частот в спектре испускания не будет. Только комбинационное рассеяние позволяет определить частоты колебаний и колебательные уровни таких оптически неактивных молекул.

Интенсивности комбинационного рассеяния света с частотами ω' и ω'' задаются формулами

$$\mathcal{J}(\omega') = N_m \frac{4(\omega_{mn} + \omega)^4}{3c^3} |d_{nm}^{(+)}|^2;$$

$$\mathcal{J}(\omega'') = N_n \frac{4(\omega - \omega_{mn})^4}{3c^3} |d_{mn}^{(-)}|^2, \quad (21.39)$$

где N_m и N_n — числа атомов на уровнях m и n . Из (21.39) следует

$$\frac{\mathcal{J}(\omega')}{\mathcal{J}(\omega'')} = \frac{N_m}{N_n} \frac{(\omega + \omega_{mn})^4}{(\omega - \omega_{mn})^4} \frac{|d_{nm}^{(+)}|^2}{|d_{mn}^{(-)}|^2}. \quad (21.40)$$

Так как $d_{nm}^{(+)}$ и $d_{mn}^{(-)}$ — величины одинакового порядка, то вследствие того что число атомов, находящихся в более высоком возбужденном состоянии, при низких температурах значительно меньше, чем в нижнем, интенсивности антистоксовых компонент значительно слабее стоксовых. Поскольку с повышением температуры возрастает N_m , то и интенсивность антистоксовых частот с повышением температуры также возрастает.

Глава VII

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ

§ 22. УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ПОЛЕ

22.1. Определение эффективных сечений рассеяния

Пусть на пути потока одинаковых частиц, обладающих одинаковыми скоростями, находится неподвижная частица A (рассеиватель) (рис. 35). Если налетающие частицы взаимодействуют с ней, то они отклоняются от первоначального направления — рассеиваются (см. рис. 35), причем рассеяние может произойти как с изменением, так и без изменения энергии (неупругое и упругое рассеяние соответственно). При неупругом рассеянии энергия рассеивателя может увеличиться за счет энергии падающей частицы (столкновение первого рода) или наоборот — рассеиватель может передать часть энергии рассеиваемой частице (столкновение второго рода).

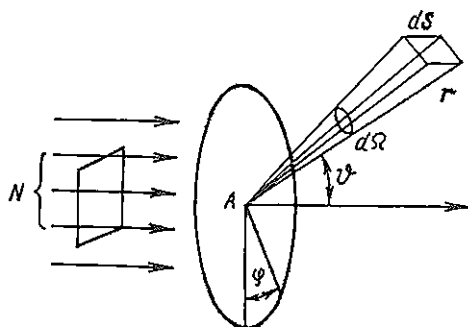


Рис. 35

Поместим на расстоянии r от центра рассеивателя площадку бесконечно малой величины ds , перпендикулярную к радиусу-вектору r , который образует угол θ с первоначальным направлением движения рассеиваемых частиц (θ — угол рассеивания). Обозначим число рас-

сеиваемых частиц, проходящих через эту площадку в 1 с, через dN . Пусть число падающих частиц, приходящихся в 1 с на 1 см² плоскости, перпендикулярной к направлению их движения, будет N . Тогда очевидно, что dN связано с N следующим соотношением (см. рис. 35):

$$dN = qN(ds/r^2) = qNd\Omega, \quad (22.1)$$

где коэффициент пропорциональности q называется *дифференциальным эффективным сечением рассеяния*. В общем случае q может зависеть от углов ϑ , φ и изменения энергии рассеиваемой частицы ε^* (при неупругом рассеянии). Если изменение энергии рассеиваемых частиц ε происходит непрерывным образом, то

$$dN_\varepsilon = q(\varepsilon, \vartheta, \varphi) Nd\Omega d\varepsilon. \quad (22.2)$$

Полное эффективное сечение рассеяния определяется как величина

$$Q = \int q(\vartheta, \varphi) d\Omega, \quad (22.3)$$

если q задается в виде (22.1), и

$$Q = \iint q(\varepsilon, \vartheta, \varphi) d\Omega d\varepsilon, \quad (22.4)$$

если q задается в виде (22.2). Величина Q имеет размерность площади и измеряется в барнах ($1\text{б} = 10^{-24} \text{ см}^2$). Размерность же q будет $[L^2]$ на единицу телесного угла в случае, когда q задается формулой (22.1) и измеряется в барнах на стерадиан **).

22.2. Дифференциальное эффективное сечение упругого рассеяния

в центральном поле в приближении Борна

При упругом рассеянии энергия частицы не изменяется. Имеет место

$$dN/N = q(\vartheta, \varphi) d\Omega. \quad (22.5)$$

Рассмотрим случай, когда первоначально свободные частицы с $E > 0$ попадают в центральное поле и им рас-

*) Дифференциальное эффективное сечение q может зависеть также и от спинов соударяющихся частиц.

**) Естественно, что в случае q , задаваемого соотношением (22.2), размерность q будет $[L^2]$ на единицу телесного угла и единицу энергии.

севаются. Тогда волновая функция каждой из них удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r) \right) \psi = E\psi, \quad (22.6)$$

где m_0 и $U(r)$ — соответственно масса и потенциальная энергия частицы в центральном поле. Так как энергия частицы при рассеянии не меняется, зависимость волновой функции от времени будет гармоническая:

$$\psi(r, t) = \psi(r) e^{(-i/\hbar)Et}. \quad (22.7)$$

Преобразуем уравнение (22.6), вводя обозначения:

$$k^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2}; \quad \frac{2m_0}{\hbar^2} U(r) = V(r). \quad (22.8)$$

Тогда

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = V(r) \psi. \quad (22.9)$$

Поскольку рассеиваемые частицы исследуются на больших расстояниях по сравнению с размерами рассеивателя, то рассмотрим функцию ψ лишь при больших r (см. рис. 35). Решение же уравнений (22.6) и (22.9) при больших r , как видно из условий задачи (см. рис. 35) и общей теории движения частицы в поле центральных сил (см. 14.1 и 14.2), имеет вид суперпозиции плоской волны де Бройля и расходящейся сферической волны, в которой амплитуды из соображения симметрии зависят только от угла ϑ ^{*}). Если учесть, что ось z выбрана в направлении первоначального движения рассеиваемых частиц (см. рис. 35), то суперпозиция волн будет иметь вид

$$\psi(r, t) = C_1 e^{i(kz - (E/\hbar)t)} + A(\vartheta) \frac{e^{i(kr - (E/\hbar)t)}}{r}, \quad (22.10)$$

где C_1 и $A(\vartheta)$ — амплитуды волн.

Координатная часть функции $\psi(r, t)$, являющаяся решением уравнений (22.6) и (22.9), при больших r будет равна

$$\psi(r) = \psi^{(0)}(z) + u(r, \vartheta) = C_1 e^{ikz} + A(\vartheta) (e^{ikr}/r). \quad (22.11)$$

Подсчитаем N и dN , используя (22.11) и формулу плотности тока числа частиц (см. 8.3). Пронормируем

^{*}) На рис. 35 ось z взята в направлении первоначального движения частиц, а поток частиц симметричен относительно оси z .

функцию $\psi^{(0)}$ по кубу периодичности с $L^3 = 1 \text{ см}^3$, $C_1 = 1/\sqrt{L^3} = 1 \text{ см}^{-3/2}$. Тогда число частиц, движущихся в направлении оси z и проходящих через поперечную единичную площадку в 1 с, равно

$$N = j_z = \frac{i\hbar}{2m_0} \left(\psi^{(0)} \frac{\partial \psi^{(0)*}}{\partial z} - \psi^{(0)*} \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial z} \right) = \frac{i\hbar(-2ik)}{2m_0} |\psi^{(0)}|^2 = v, \quad (22.12)$$

где v численно равно скорости частиц. Подсчет числа dN дает

$$dN = j_r ds = \frac{i\hbar}{2m_0} \left(u \frac{\partial u^*}{\partial r} - u^* \frac{\partial u}{\partial r} \right) ds = \frac{i\hbar(-2ik)}{2m_0 r^2} |A(\vartheta)|^2 ds = \frac{v |A(\vartheta)|^2 ds}{r^2}. \quad (22.13)$$

Отношение же dN/N равно

$$\frac{dN}{N} = \frac{v |A(\vartheta)|^2 d\Omega}{v} = |A(\vartheta)|^2 d\Omega. \quad (22.14)$$

Таким образом, эффективное дифференциальное сечение упругого рассеяния имеет вид

$$q(\vartheta) = |A(\vartheta)|^2, \quad (22.15)$$

где $A(\vartheta)$ называется *амплитудой рассеяния*. Чтобы определить $A(\vartheta)$, необходимо найти функции $u(r)$ в (22.11). Определим $u(r)$ в так называемом *приближении Борна*. Предположим, что

$$|u(r)| \ll |\psi^{(0)}|. \quad (22.16)$$

Тогда, учитывая, что функция $\psi^{(0)}$ как функция, описывающая свободную частицу, удовлетворяет уравнению

$$\nabla^2 \psi^{(0)} + k^2 \psi^{(0)} = 0, \quad (22.17)$$

подставляя (22.11) в (22.9) и пренебрегая членом $V(r) \times u(r)$ по сравнению с остальными членами, получаем в борновском приближении ^{*)} следующее уравнение для $u(r)$:

$$\nabla^2 u(r) + k^2 u(r) = V(r) \psi^{(0)}, \quad (22.18)$$

где функция $V(r) \psi^{(0)}$ считается известной.

^{*)} Фактически это приближение является первым приближением теории возмущений.

Уравнение (22.18) нетрудно решить, используя некоторые сведения из классической электродинамики. Напишем скалярное дифференциальное уравнение для запаздывающих потенциалов:

$$\nabla^2 \Phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = -4\pi \rho(r, t), \quad (22.19)$$

где $\rho(r, t)$ — плотность заряда, считается заданной функцией от r и t . Решение уравнения (22.19), как известно, имеет вид

$$\Phi(r, t) = \int \frac{\rho(r', t' = t - |r - r'|/c)}{|r - r'|} dr', \quad (22.20)$$

где $\Phi(r, t)$ — скалярный запаздывающий потенциал; dr' — бесконечно малый элемент объема в пространстве, в котором находятся непрерывно распределенные источники поля. При монохроматической зависимости $\rho(r, t)$ и $\Phi(r, t)$ от времени:

$$\rho(r, t) = \rho(r)e^{-i\omega t}; \quad \Phi(r, t) = \Phi(r)e^{-i\omega t} \quad (22.21)$$

соотношения (22.19) и (22.20) примут соответственно вид

$$\nabla^2 \Phi(r) + k^2 \Phi(r) = -4\pi \rho(r); \quad (22.22)$$

$$\Phi(r) = \int \rho(r') \frac{e^{ik|r - r'|}}{|r - r'|} dr', \quad (22.23)$$

где $k = \omega/c$.

Дифференциальные уравнения (22.18) и (22.22) можно отождествить, положив $\rho(r) \equiv -V(r)\psi^{(0)}/4\pi$, тогда общее решение уравнения (22.18) примет вид

$$u(r) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{V(r') \psi^{(0)} e^{ik|r - r'|}}{|r - r'|} dr'. \quad (22.24)$$

Найдем, чему равно $u(r)$ на больших расстояниях от центра рассеивателя (см. рис. 35). Обозначим через ρ_0 и $\mathbf{p}$ — единичные векторы в направлении осей z и $\mathbf{r}$ соответственно. Если $|r| \gg |r'|$, то в (22.24) можно внести следующее упрощенное выражение для $|r - r'|$:

$$\begin{aligned} |r - r'| &= \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta} \simeq \sqrt{r^2 - 2r(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}') \cos \theta} \simeq \\ &\simeq r \left(1 - \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}'}{r} \right). \end{aligned} \quad (22.25)$$

Если учесть, что $\psi^{(0)} = e^{ikz} = e^{ikr' \cos \theta}$, соотношение (22.24) запишется в виде

$$u(r) \simeq \left(-\frac{1}{4\pi} \int V(r') e^{ik(p_0 - p) \cdot r'} dr' \right) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (22.26)$$

Сравнивая (22.26) с функцией $u(r)$ в (22.11), для амплитуды рассеяния получаем приближенное выражение

$$A^{(1)}(\phi) = -\frac{1}{4\pi} \int V(r') e^{ik(p_0 - p) \cdot r'} dr'. \quad (22.27)$$

Введем новый вектор:

$$K = k(p_0 - p); \quad |K| = 2k \sin(\phi/2), \quad (22.28)$$

где $k = m_0 v / \hbar$. Учитывая (22.8), для дифференциального сечения в приближении Борна имеем

$$q(\phi) = |A^{(1)}(\phi)|^2 = \frac{m_0^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int e^{iKr} U(r) dr \right|^2. \quad (22.29)$$

При достаточно малых энергиях частиц, т. е. при малых k (22.8), можно положить $e^{iKr} \simeq 1$, и формула (22.29) примет вид

$$q = \frac{m_0^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int U(r) dr \right|^2. \quad (22.29')$$

В этом случае q не зависит от ϕ и рассеяние изотропно.

Вопрос о применимости борновского приближения будем рассматривать отдельно для двух видов потенциальных сил. Первый из них характеризуется тем, что потенциальная энергия частицы $U(r)$ медленно меняется с изменением r , как это имеет место в кулоновском поле. Здесь радиус действия сил *бесконечен*.

Потенциальные силы второго вида — это *короткодействующие* силы, особенности которых заключаются в том, что потенциальная энергия частицы или быстро уменьшается с возрастанием r (например, силы юкавского взаимодействия, где $U(r) \sim e^{-\hbar_0 r}/r$), или радиус действия этих сил конечен (примером может служить рассеяние частиц потенциальной сферически симметричной прямоугольной ямой)*).

Вначале установим, когда условие применимости приближения Борна (22.16) выполняется для дальнего действия сил. С этой целью найдем отношение $|u(r)/\psi^{(0)}|$

*) В случае юкавского взаимодействия вводится понятие эффективного радиуса взаимодействия $r_0 = \hbar/k_0$.

в точке $r = 0$, где $|u(r)|$ максимально. Будем иметь согласно (22.8) и (22.24)

$$\left| \frac{u(r)}{\psi^{(0)}} \right|_{r=0} = \frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \left| \int \frac{U(r') e^{ikr' \cos \vartheta} e^{ikr'} }{r'} dr' \right| \ll 1. \quad (22.30)$$

Проинтегрируем (22.30) по углам ϑ и φ :

$$\begin{aligned} \left| \frac{u(r)}{\psi^{(0)}} \right|_{r=0} &= \frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \left| \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{U(r') e^{ikr' \cos \vartheta} e^{ikr'} }{r'} \times \right. \\ &\times r'^2 dr' \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \left| = \frac{m_0}{\hbar^2} \left| \int_0^\infty U(r') e^{ikr'} r' dr' \int_0^\pi e^{ikr' \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta \right| = \\ &= \left| \frac{2m_0}{\hbar^2} \int_0^\infty U(r') e^{ikr'} \frac{\sin kr'}{kr'} r' dr' \right| \ll 1. \quad (22.31) \end{aligned}$$

Из (22.31) видно, что условия (22.30) и тем самым (22.16) выполняемы, если импульс $\hbar k$, а значит, и энергия рассеиваемой частицы достаточно велики.

Допустим, что короткодействующие силы имеют определенный радиус действия d и потенциальная энергия частицы $U(r)$ отлична от нуля для r , лежащего в пределах $0 \leq r \leq d$, и равна нулю при $r > d$. Рассмотрим применимость борновского приближения в двух предельных случаях: а) $kd \ll 1$, где k определяет энергию частицы и задается соотношением (22.8), и б) $kd \gg 1$ при потенциальной энергии частицы $U(r)$, значительной лишь для $r \simeq d$.

В первом случае из (22.11) с учетом (22.29) и (22.30) получим

$$\begin{aligned} |u(r)|_{r=d} &\leq \left| \frac{A^{(1)}(\vartheta) e^{ikr}}{r} \right|_{r=d} = \frac{m_0 \cdot 4\pi}{2\pi\hbar^2 d} \int_0^d U(r) r^2 dr = \\ &= \frac{2m_0 \bar{U} d^2}{3\hbar^2} \ll 1, \quad (22.32) \end{aligned}$$

где $\bar{U}$ — среднее значение потенциальной энергии. Из (22.32) следует

$$\bar{U} d^2 \ll \hbar^2 / m_0. \quad (22.32')$$

Если применить условие (22.32') к рассеянию частиц прямоугольной потенциальной ямой шириной d и глубиной $U = U_0$ (см. 9.4 и 23.2), то оно будет означать следующее. Борновское приближение можно применить лишь при таких значениях $U_0 d^2$, для которых не могут

возникнуть состояния частицы с дискретными значениями энергии *).

Во втором случае при $kd \gg 1$, используя также (22.11) и (22.29) и выбирая полярную ось в направлении вектора K , имеем

$$\begin{aligned} |u(r)|_{r=d} &\leq \frac{m_0}{\hbar^2 d} \int_0^d U(r') r'^2 dr' \left| \int_0^\pi e^{iKr' \cos \theta'} \sin \theta' d\theta' \right| = \\ &= \frac{2m_0}{\hbar^2 d} \int_0^d \frac{\sin Kr'}{Kr'} U(r') r'^2 dr' \leq \frac{2m_0}{\hbar^2 Kd} \int_0^d U(r') r' dr' = \\ &= \frac{m_0 (\bar{U} d^2)}{\hbar^2 (Kd)} \ll 1, \end{aligned} \quad (22.33)$$

откуда получим условие

$$\bar{U} d^2 \ll (\hbar^2/m_0) (Kd). \quad (22.33')$$

Из (22.33') видно, что условие применимости борновского приближения здесь уже менее жестко, чем при $kd \ll 1$.

22.3. Упругое рассеяние быстрых заряженных частиц атомами

Вычислим, используя борновское приближение (см. формулы (22.27) и (22.29)), дифференциальное эффективное сечение упругого рассеяния быстрых заряженных частиц атомами, если массу атома будем считать значительно больше массы рассеиваемой частицы. Обозначим заряд рассеиваемой частицы через e_1 . Потенциальную энергию взаимодействия ее с атомом запишем в виде

$$U(r) = \frac{Zee_1}{r} - ee_1 \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|}, \quad (22.34)$$

где Ze — заряд ядра; $-e\rho(r')$ — плотность заряда электронного облака атома. Подставляя (22.34) в (22.27), для амплитуды рассеяния $A^{(1)}(\theta)$ получаем

$$\begin{aligned} A^{(1)}(\theta) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{2m_0}{\hbar^2} Zee_1 \int \frac{e^{iKr'}}{r'} dr' + \\ &+ \frac{2m_0 ee_1}{4\pi \hbar^2} \int e^{iKr'} dr' \int \frac{\rho(r'') dr''}{|r''-r'|}. \end{aligned} \quad (22.34')$$

*). Условие (22.32'), записанное в виде $\bar{U} \ll \hbar^2/m_0 d^2$, еще интерпретируется так: среднее значение потенциальной энергии частицы значительно меньше ее кинетической энергии (см. (7.21)).

Вычислим вначале первый интеграл в (22.34'). Очевидно, он равен

$$I_1 = \int \frac{e^{iKr'}}{r'} dr' = \varphi(0),$$

где

$$\varphi(r) = \int \frac{e^{iKr'}}{|r-r'|} dr',$$

и удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\nabla^2 \varphi(r) = -4\pi \rho(r) \equiv -4\pi e^{iKr}. \quad (22.35)$$

Запишем формально решение этого уравнения:

$$\varphi(r) = (1/\nabla^2) (-4\pi e^{iKr}). \quad (22.35')$$

Действуя на (22.35') оператором ∇^2 , находим

$$\begin{aligned} \nabla^2 \varphi(r) &= \frac{1}{\nabla^2} \nabla^2 (-4\pi e^{iKr}) = \\ &= \frac{1}{\nabla^2} (-K^2) (-4\pi e^{iKr}) = -4\pi e^{iKr} \end{aligned}$$

(согласно (22.35)), откуда следует

$$\frac{1}{\nabla^2} (-4\pi e^{iKr}) = \frac{4\pi}{K^2} e^{iKr} = \varphi(r)$$

(согласно (22.35')), а значит, $\varphi(0) = 4\pi/K^2$. Таким образом,

$$I_1 = \int \frac{e^{iKr'}}{r'} dr' = \frac{4\pi}{K^2}. \quad (22.36)$$

Вычислим второй интеграл в (22.34'):

$$\begin{aligned} I_2 &= \int e^{iKr} dr \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} = \int dr' \rho(r') \int \frac{e^{iKr} dr}{|r-r'|} = \\ &= \frac{4\pi}{K^2} \int \rho(r') e^{iKr'} dr' \equiv \frac{4\pi}{K^2} I_2'. \end{aligned} \quad (22.37)$$

Направим ось z при вычислении интеграла (22.37) в направлении вектора K . Тогда $Kr' = Kr' \cos \vartheta$ и интеграл в (22.37), если $\rho(r') = \rho(r')$, что и будем предполагать, легко интегрируется по углам:

$$\begin{aligned} I_2' &= \int_0^\infty \rho(r') r'^2 dr' \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi e^{iKr' \cos \vartheta'} \sin \vartheta' d\vartheta' = \\ &= 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin Kr}{Kr} \rho(r) r^2 dr. \end{aligned} \quad (22.38)$$

Подставляя (22.36) и (22.38) в (22.34') и учитывая (22.28), имеем

$$q(\vartheta) = |A^{(1)}(\vartheta)|^2 = \frac{e^2 e_1^2}{4m_0^2 v^4} \left\{ Z - 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin Kr}{Kr} \rho(r) r^2 dr \right\}^2 \times \\ \times \operatorname{cosec}^4(\vartheta/2), \quad (22.39)$$

где второй член в фигурных скобках называется *атомным фактором*, который зависит от угла ϑ и обозначается через $F(\vartheta)$. Пренебрегая величиной $F(\vartheta)$ по сравнению с Z , что равносильно пренебрежению взаимодействием частицы с оболочкой атома, и учитывая ее взаимодействие лишь с ядром, получаем известную *формулу Резерфорда*, установленную чисто классическим путем при рассмотрении рассеяния α -частиц кулоновским полем ядра. Проанализируем, при каких условиях можно пренебречь атомным фактором $F(\vartheta)$. С этой целью вычислим его при определенном предположении о распределении заряда электронной оболочки атома. Обычно считается, что

$$\rho = \rho_0 e^{-r/a}, \quad (22.40)$$

где a — так называемый радиус атома, а ρ определяется из условия $4\pi \int \rho r^2 dr = Z$ или

$$4\pi \int_0^\infty \rho_0 e^{-r/a} r^2 dr = Z. \quad (22.41)$$

Из (22.41) после простых расчетов получим $\rho_0 = Z/8\pi a^3$. Подставляя ρ в выражение для $F(\vartheta)$, имеем

$$F(\vartheta) = \frac{Z}{2Ka^3} \int_0^\infty \sin Kre^{-r/a} r dr = \\ = \frac{Z}{2Ka^3} \int_0^\infty \frac{e^{iKr} - e^{-iKr}}{2i} e^{-r/a} r dr.$$

Теперь учтем, что интеграл $\int_0^\infty e^{-\xi} \xi d\xi = 1$, где

$$\xi = r \left(-\frac{1}{a} \mp iK \right). \quad (22.41')$$

После замены переменных (22.41') и взятия интегралов получим

$$F(\vartheta) = \frac{Z}{4Ka^2i} \left\{ \frac{1}{\{(1/a) - iK\}^2} - \frac{1}{\{(1/a) + iK\}^2} \right\} = \\ = \frac{Z}{(1 + K^2a^2)^2}. \quad (22.42)$$

С учетом (22.28) окончательно имеем

$$q(\vartheta) = \frac{e_1^2 e^3 Z^2}{4m_0^2 v^4} \left\{ 1 - \frac{1}{\{1 + 4k^2 a^2 \sin^2(\vartheta/2)\}^2} \right\}^2 \operatorname{cosec}^4(\vartheta/2). \quad (22.43)$$

Соотношение (22.43) показывает, что при больших энергиях частиц (при выполнении условия $ka \gg 1$) и для не слишком малых углов рассеяния ϑ (частицы подходят при достаточно малых ϑ близко к ядру атома) $q(\vartheta)$ задается формулой Резерфорда. Отметим, что при $\vartheta \rightarrow 0$ из формулы Резерфорда вытекает $q(\vartheta) \rightarrow \infty$, а согласно (22.43) величина $q(\vartheta)$ при $\vartheta \rightarrow 0$ стремится к конечному значению, что и соответствует истине.

Все расчеты в § 22 проводились при неподвижном рассеивателе. Если учесть его движение, то вычисления легко можно провести в системе координат с началом в центре инерции. Формулы, полученные нами, остаются без изменения, за исключением того, что во всех формулах масса m_0 должна быть заменена приведенной массой $m'_0 = m_0 M / (m_0 + M)$, где M — масса рассеивателя.

§ 23. РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ РАССЕЯНИЯ МЕТОДОМ ПАРЦИАЛЬНЫХ ВОЛН

23.1. Упругое рассеяние

Как уже указывалось, волновая функция, описывающая рассеиваемую частицу, на далеких расстояниях от рассеивателя должна принимать вид (см. (22.11))

$$\psi(r) = e^{ikz} + A(\vartheta) (e^{ikr}/r). \quad (23.1)$$

Будем находить $A(\vartheta)$ более точно, чем в предыдущем параграфе, используя точные решения уравнения (22.9). Применим результаты общей теории движения частицы в поле с центральной симметрией (см. 14.1). Согласно этой теории функция ψ должна быть общей собственной

функцией операторов H , L^2 и L_z , где L^2 и L_z — операторы квадрата момента количества движения и его проекции на ось z . Как известно, при $E > 0$ функция ψ при фиксированных собственных значениях $l(l+1)\hbar^2$ и $m\hbar$ операторов L^2 и L_z может быть записана в виде

$$\psi_{lm} = R_l(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi),$$

где $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ — шаровая функция. В общем случае решение уравнения (22.9) имеет вид

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l R_l(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi). \quad (23.2)$$

Если учесть, что согласно (23.1) ψ не должна зависеть от φ и $Y_l^0(\vartheta, \varphi) \sim P_l(\cos \vartheta)$, общее решение уравнения (22.9) следует записать так:

$$\psi(r, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l R_l(r) P_l(\cos \vartheta). \quad (23.3)$$

Известно, что при $r \rightarrow \infty$ и $E > 0$ радиальная функция (14.12)

$$R_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} A \frac{\sin(kr + \alpha_l)}{r}. \quad (23.4)$$

При соответствующей нормировке $R_l(r)$ положим $A = 1/k$. Напишем при этом фазу α_l чисто формально в виде $\alpha_l = (-\pi l/2) + \eta_l$. Тогда получим

$$R_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{\sin(kr - (\pi l/2) + \eta_l)}{kr}. \quad (23.5)$$

Путем отождествления функции ψ , задаваемой (23.3) с учетом (23.5), с функцией ψ , задаваемой (23.1), найдем $A(\vartheta)$ и дифференциальное эффективное сечение рассеяния $q(\vartheta)$. С этой целью используем разложение функции e^{ikz} по полиномам Лежандра (см. [3]):

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\pi l/2} \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{l+1/2}(kr) P_l(\cos \vartheta), \quad (23.6)$$

где $J_{l+1/2}(kr)$ — функция Бесселя полуцелого порядка. При больших r

$$J_{l+1/2}(kr) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi kr}} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right). \quad (23.7)$$

Напишем чисто формально разложение $A(\vartheta)$ по полиномам Лежандра:

$$A(\vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{A_l}{2ik} P_l(\cos \vartheta). \quad (23.8)$$

На основании формул (23.6)–(23.8) можно записать функцию $\psi(r, \vartheta)$ согласно (23.1) в виде

$$\begin{aligned} \psi(r, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \vartheta) \left\{ (2l+1) e^{i\pi l/2} \times \right. \\ \left. \times \frac{e^{i(kr - \pi l/2)} - e^{-i(kr - \pi l/2)}}{2ikr} + \frac{A_l e^{ikr}}{2ikr} \right\}. \end{aligned} \quad (23.9)$$

Подставляя (23.5) в (23.3), для функции $\psi(r, \vartheta)$ получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \psi(r, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos \vartheta) \left\{ \frac{e^{ikr - i(\pi l/2) + i\eta_l}}{2ikr} - \right. \\ \left. - \frac{e^{-ikr + i(\pi l/2) - i\eta_l}}{2ikr} \right\}. \end{aligned} \quad (23.10)$$

Сравнивая (23.9) и (23.10) почленно, можно определить коэффициенты A_l . В самом деле,

$$(2l+1) + A_l = C_l e^{(-i\pi l/2) + i\eta_l}; \quad (23.11)$$

$$(2l+1) e^{i\pi l/2} = C_l e^{-i\eta_l}, \quad (23.12)$$

откуда

$$A_l = (2l+1) (e^{2i\eta_l} - 1). \quad (23.13)$$

Итак, $A(\vartheta)$ и $q(\vartheta)$ соответственно равны

$$A(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos \vartheta); \quad (23.14)$$

$$q(\vartheta) = \frac{1}{4k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos \vartheta) \right|^2. \quad (23.15)$$

Зная дифференциальное эффективное сечение упругого рассеяния $q(\vartheta)$, задаваемое формулой (23.15), можно найти полное сечение по формуле

$$Q = \int q(\vartheta) d\Omega = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l. \quad (23.16)$$

Из (23.15) и (23.16) видно, что $q(\theta)$ и Q определяются полностью фазами η_l рассеянных так называемых *парциальных* волн с $l = 0, 1, 2, \dots$. Эти же фазы определяются точным решением уравнения (22.9), если подставить в него функцию $\psi_l(r, \theta) = R_l(r) P_l(\cos \theta)$ и найти асимптотическое выражение для $R_l(r)$ при $r \rightarrow \infty$. Фазы η_l зависят от энергии E частицы и вида потенциала $V(r)$, и чаще всего их находят численным интегрированием. Величина Q_l , равная

$$Q_l = (4\pi/k^2) (2l + 1) \sin^2 \eta_l(E), \quad (23.17)$$

называется *парциальным сечением*. Поскольку максимальное значение $\sin^2 \eta_l(E) = 1$, максимальное парциальное сечение может быть равно

$$Q_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l + 1) = \frac{\lambda^2}{\pi} (2l + 1). \quad (23.18)$$

При малых фазах $\eta_l(E)$

$$Q_l = (4\pi/k^2) (2l + 1) \eta_l^2(E). \quad (23.19)$$

Вычислим C_l из уравнения (23.12) и подставим в (23.10). Тогда для C_l и асимптотического выражения парциальной волны получим

$$C_l = (2l + 1) e^{(i\pi l/2) + i\eta_l(E)}, \quad (23.20)$$

$$\psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l + 1) P_l(\cos \theta)}{2ik} e^{i\pi l/2} \left\{ \frac{e^{-i(kr - \pi l/2)}}{r} - S_l(E) \frac{e^{i(kr - \pi l/2)}}{r} \right\}, \quad (23.21)$$

где

$$S_l(E) = e^{2i\eta_l(E)} \quad (23.22)$$

называется *матрицей рассеяния*. В данном случае она является диагональной матрицей

$$S_{lm, l'm'}(E) = e^{2i\eta_l(E)} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (23.23)$$

Из (23.21) видно, что парциальная волна $\psi_l(r, t)$ при $r \rightarrow \infty$ представляет собой суперпозицию сходящихся и расходящихся сферических волн. Отношение амплитуд второй к первой определяется матрицей рассеяния $S_l(E)$. Таким образом, матрицу рассеяния можно интерпретировать как матрицу, преобразующую волны, идущие из бесконечности, в волны, уходящие в бесконечность.

В заключение отметим, что между полным сечением рассеяния, задаваемым соотношением (23.16), и мнимой частью амплитуды рассеяния вперед $\text{Im } A(0)$ имеется связь. Так как согласно (23.14) с учетом того, что $P_l(\cos \varphi = 1) = 1$, имеет место

$$\begin{aligned}\text{Im } A(0) &= \text{Im} \left\{ \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\eta_l} - 1) \right\} = \\ &= \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l,\end{aligned}$$

то

$$Q = (4\pi/k) \text{Im } A(0). \quad (23.24)$$

Соотношение (23.24) называется *оптической теоремой*.

23.2. Парциальное сечение Q_0 при рассеянии частиц в поле со сферически симметричным прямоугольным потенциалом

Расчет сечения рассеяния методом парциальных волн покажем на примере рассеяния частиц в поле с прямоугольным потенциалом. Для простоты ограничимся рассмотрением парциального сечения с $l = 0$ (см. (23.17)). Это сечение преобладает над остальными, если энергия рассеиваемой частицы достаточно мала (см., например, [5, 7]).

Потенциальная яма. Рассмотрим рассеяние частицы сферически симметричной прямоугольной потенциальной ямой глубиной U_0 и шириной d (рис. 36, а), причем

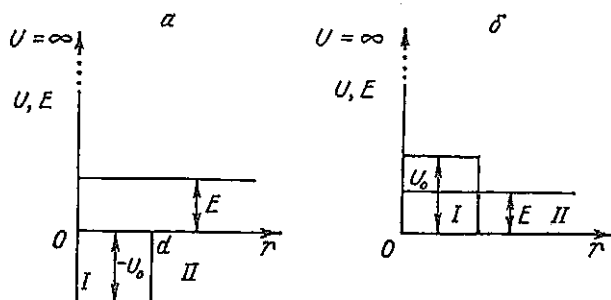


Рис. 36

имеет место $U(0) = \infty$, $U(r) = -U_0$ для $0 < r \leq d$ и $U(r) = 0$ для $r > d$. Уравнения Шредингера для частицы в области потенциальной ямы и вне ее будут соответственно иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi_I(r)}{dr^2} - U_0 \psi_I(r) = E \psi_I(r); \quad (23.25)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi_{II}(r)}{dr^2} = E \psi_{II}(r), \quad (23.26)$$

где $E > 0$. Вводя константы

$$k_1 = (1/\hbar) \sqrt{2m_0(E + U_0)}; \quad (23.27)$$

$$k = (1/\hbar) \sqrt{2m_0 E}, \quad (23.28)$$

уравнения (23.25) и (23.26) можно записать так:

$$\psi_I''(r) + k_1^2 \psi_I(r) = 0; \quad (23.25')$$

$$\psi_{II}''(r) + k^2 \psi_{II}(r) = 0. \quad (23.26')$$

Общие решения уравнений (23.25') и (23.26') будут одинаковы по форме (см. (9.38)):

$$\psi_I = C_1 \sin(k_1 r + \eta); \quad \psi_{II} = C_2 \sin(kr + \eta'). \quad (23.29)$$

Обратим внимание на сдвиг фаз $\eta' - \eta = \eta_0$. Поэтому положим $\eta = 0$. Тогда $\eta' = \eta_0$ и решения уравнений (23.25') и (23.26') запишем в виде

$$\psi_I = C_1 \sin k_1 r; \quad (23.30)$$

$$\psi_{II} = C_2 \sin(kr + \eta_0). \quad (23.31)$$

Так как парциальное сечение

$$Q_0 = (4\pi/k^2) \sin^2 \eta_0, \quad (23.32)$$

то нахождение его сводится к вычислению η_0 . С этой целью воспользуемся непрерывностью логарифмических производных функций ψ_I и ψ_{II} на границе раздела областей I и II (см. рис. 36, а), т. е. в точке $r = d$.

Итак, должно быть

$$\frac{\psi_I'(d)}{\psi_I(d)} = \frac{\psi_{II}'(d)}{\psi_{II}(d)}; \quad k_1 \operatorname{ctg} k_1 d = k \operatorname{ctg} (kd + \eta_0). \quad (23.33)$$

Из (23.33) после несложных расчетов получим сначала

$$\operatorname{tg} \eta_0 = \frac{k \operatorname{tg} k_1 d - k_1 \operatorname{tg} kd}{k_1 + k \operatorname{tg} k_1 d \operatorname{tg} kd}, \quad (23.34)$$

а затем по формуле (23.32) — искомое парциальное сечение

$$Q_0 = \frac{4\pi}{k^2} \frac{\operatorname{tg}^2 \eta_0}{1 + \operatorname{tg}^2 \eta_0} = \frac{4\pi}{k^2} \frac{\cos^2 kd (k \operatorname{tg} k_1 d - k_1 \operatorname{tg} kd)^2}{k_1^2 + k^2 \operatorname{tg}^2 k_1 d}. \quad (23.35)$$

Исследуем Q_0 в зависимости от глубины потенциальной ямы U_0 при малых энергиях падающих частиц, т. е. при $k \ll 1$ и $kd \ll 1$. Тогда $\cos^2 kd \simeq 1$, $\operatorname{tg} kd \simeq kd$ и Q_0 будет равно

$$\begin{aligned} Q_0 &\simeq \frac{4\pi}{k^2} \frac{(k \operatorname{tg} k_1 d - k_1 kd)^2}{k_1^2 + k^2 \operatorname{tg}^2 k_1 d} = 4\pi \frac{(\operatorname{tg} k_1 d - k_1 d)^2}{k_1^2 + k^2 \operatorname{tg}^2 k_1 d} \simeq \\ &\simeq 4\pi \left(\frac{\operatorname{tg} k_1 d}{k_1} - d \right)^2. \end{aligned} \quad (23.36)$$

При неглубокой потенциальной яме (k_1 мало, см. (23.27)) и $E \ll U_0$ можно разложить $\operatorname{tg} k_1 d$ в ряд и ограничиться двумя первыми членами разложения:

$$\operatorname{tg} k_1 d = k_1 d + (k_1 d)^3/3 + \dots \quad (23.37)$$

Подставляя (23.37) в (23.36), имеем

$$Q_0 = \frac{4\pi k_1^4 d^6}{9} = \frac{16\pi d^2}{9} \left(\frac{m_0 U_0 d^2}{\hbar^2} \right)^2. \quad (23.38)$$

Из формулы (23.38) видно, что Q_0 пропорционально квадрату U_0^2 , что можно также показать, используя борновское приближение (согласно (22.32)). С увеличением глубины ямы Q_0 возрастает до тех пор, пока фаза η_0 не станет равной $\pi/2$. Из (23.33) следует, что фазе $\eta_0 \simeq \pi/2$ при $kd \ll 1$ соответствуют значения параметров U_0 и d :

$$k_1 d \simeq \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 U_0} d \simeq \frac{\pi}{2}, \quad (23.39)$$

откуда получим

$$U_0 d^2 \simeq \pi^2 \hbar^2 / 8m_0. \quad (23.40)$$

При таких значениях параметров U_0 и d в потенциальной яме имеется близкий к нулю уровень энергии или же этот уровень может появиться при незначительном увеличении глубины ямы.

Глава VIII

ОСНОВЫ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ. НЕРЕЛЯТИВИСТСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

§ 24. РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЧАСТИЦЫ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

24.1. Уравнение Клейна — Фока

Основное требование, предъявляемое ко всякому закону релятивистской физики,— соответствие его частному принципу относительности, согласно которому все законы физики одинаковы во всех инерциальных системах координат. В аналитической форме он гласит: при переходе от одной инерциальной системы координат к другой, при котором координаты преобразуются по преобразованию Лоренца, величины, входящие в уравнение, выражающее какой-то закон физики, должны преобразовываться таким образом, чтобы соотношение между ними в новой инерциальной системе координат выражалось уравнением, совпадающим по форме с первоначальным. При этом решения указанных уравнений должны быть одинаковы.

Временное уравнение Шредингера, используемое в нерелятивистской квантовой механике, например $i\hbar(\partial\psi/\partial t) = \{(-\hbar^2/2m_0)\Delta + U(r)\}\psi$, не удовлетворяет частному принципу относительности. Формально (внешне) это проявляется в том, что координаты и время (производные по ним) входят в него неравноправно. Кроме того, оно верно лишь для скоростей частиц, малых по сравнению со скоростью света. В релятивистское волновое уравнение координаты и время должны входить равноправно. Для вывода этого уравнения используем первую основную аксиому квантовой механики. Из теории относительности известно, что зависимость энергии от импульса и массы для свободной релятивистской частицы задается соотношением

$$E^2 = c^2(p^2 + m_0^2c^2). \quad (24.1)$$

Формулу (24.1) можно записать иначе, используя понятие четырехмерного импульса $\{p_1, p_2, p_3\} = \mathbf{p} = m_0\mathbf{v}/\sqrt{1-v^2/c^2}$

(v — скорость частицы), $p_4 = iE/c = m_0(dx_4/d\tau)$, $x_4 = ict$, где $d\tau = dt\sqrt{1-v^2/c^2}$ — дифференциал собственного времени. Тогда

$$p_k^2 + m_0^2 c^2 = 0, \quad (24.2)$$

где $p_k^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + p_4^2$ (по повторяющимся индексам предполагается суммирование). Известно, что импульсу свободной частицы сопоставляется оператор $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ при переходе от классической механики к квантовой. Поэтому по аналогии для p_4 напомним $\hat{p}_4 = -i\hbar(\partial/\partial x_4)$. Уравнение (24.2) перейдет в операторное уравнение $\hat{p}_k^2 + m_0^2 c^2 = 0$. Применяя его к некоторой функции, получаем

$$(\hat{p}_k^2 + m_0^2 c^2)\psi = 0. \quad (24.3)$$

Постулируем, что ψ — волновая функция, описывающая свободную релятивистскую частицу. Уравнение (24.3) можно преобразовать, разделив его на $-\hbar^2$:

$$(\square - \kappa^2)\psi = 0, \quad (24.4)$$

где $\square \equiv \nabla_k^2 = \nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2 + \nabla_4^2$ — оператор Д'Аламбера ($\nabla_k = \partial/\partial x_k$); $\kappa^2 = m_0^2 c^2/\hbar^2$. Уравнение (24.4) называется *уравнением Клейна—Фока*.

Уравнение (24.4) должно удовлетворять следующим условиям:

- 1) оно должно быть релятивистски инвариантно;
- 2) так как уравнение (24.4) применяется для свободной частицы, волна де Бройля должна удовлетворять этому уравнению;
- 3) необходимо, чтобы плотность вероятности была *положительно определенной* при соблюдении *релятивистской инвариантности* уравнения непрерывности (закона сохранения вероятности, см. 8.3).

В нерелятивистской квантовой механике плотность вероятности равна $|\psi|^2$. Она всегда больше нуля для любых ψ , не равных тождественно нулю, т. е. $|\psi|^2 > 0$ (плотность вероятности положительно определена).

Рассмотрим уравнение (24.4). Удовлетворяет ли оно перечисленным условиям? Волна де Бройля удовлетворяет этому уравнению. Пусть

$$\psi = \psi^{(0)} e^{(-i/\hbar)(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})}. \quad (24.5)$$

Непосредственной подстановкой (24.5) в (24.4) легко убедиться в этом, если $E^2 = c^2(p^2 + m_0^2 c^2)$, что и имеет место для свободной релятивистской частицы. Причем, очевидно, пригодны в качестве решений уравнения Клейна—Фока (24.4) два типа волн де Бройля (24.5). Одно отвечает значению $E^{(+)} = +c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$, а второе — значению $E^{(-)} = -c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$. Двум различным по знаку E соответствуют две различные по знаку частоты волн де Бройля $\omega^{(\pm)} = \pm c/\hbar \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2} \equiv \pm E_p/\hbar$. Поэтому указанные решения называют соответственно положительно- и отрицательно-частотными решениями уравнения Клейна—Фока. Оба типа решений, задаваемых общей формулой (24.5), являются частными решениями уравнения (24.4). Общими решениями в этих двух случаях по отдельности будут интегралы $\psi^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \int c(p) e^{(\mp i/\hbar)(E_p t - \mathbf{p}\mathbf{r})} d\mathbf{p}$, если волны де Бройля нормированы к δ -функции (5.18), или линейные комбинации этих функций $\psi^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_p c(p) e^{(\mp i/\hbar)(E_p t - \mathbf{p}\mathbf{r})}$, если волны де Бройля нормированы по кубу периодичности (см. (5.30) и (5.31)). Линейные комбинации вида $c_1 \psi^{(+)} + c_2 \psi^{(-)}$ будут рассматриваться ниже.

Уравнение (24.4) является релятивистски инвариантным (не меняется при переходе к другой инерциальной системе), если ψ будем считать четырехмерным скаляром, т. е. величиной, не меняющейся при преобразовании Лоренца. Однако третье из названных условий не будет выполняться. Попробуем получить релятивистское уравнение непрерывности методом, аналогичным методу, использованному в нерелятивистской квантовой механике. Запишем два уравнения Клейна — Фока:

$$(\nabla_k^2 - \kappa^2) \psi = 0;$$

$$(\nabla_k^2 - \kappa^2) \psi^* = 0.$$

Умножая первое из них на $(-i\hbar/2m_0)\psi^*$, а второе — на $(i\hbar/2m_0)\psi$ и вычитая второе из первого, получаем

$$(-i\hbar/2m_0) \nabla_k (\psi^* \nabla_k \psi - \psi \nabla_k \psi^*) = 0; \quad \nabla_k j_k = 0, \quad (24.6)$$

где $j_k = (i\hbar/2m_0) (\psi^* \nabla_k \psi - \psi \nabla_k \psi^*)$; $j_4 = ic\rho$, откуда

$$\rho = \frac{\hbar}{2m_0 c^2} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right); \quad (24.7)$$

$$\mathbf{j} = (i\hbar/2m_0) (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi); \quad (24.7')$$

∇_k — четырехмерный вектор; ψ и ψ^* — четырехмерные скаляры; $\mathbf{j}_k$ — четырехмерный вектор.

Из (24.7') видно, что для плотности тока вероятности получили то же выражение, что и в нерелятивистской квантовой механике (см. (8.20)). Что же касается плотности вероятности (24.7), то она отличается от нерелятивистской, равной $|\psi|^2$, и это отличие проявится ярче, если в (24.7) подставим положительно- и отрицательно-частотные решения уравнения (24.4). Получим

$$\rho^{(\pm)} = (\pm E_p/m_0 c^2) |\psi_0|^2. \quad (24.8)$$

Из (24.8) видно, что плотность вероятности не является положительно-определенной. Такое же заключение можно сделать, исходя из следующих соображений. Уравнение Клейна — Фока (24.4) является дифференциальным уравнением второго порядка по времени, а значит, для его решения должны быть заданы два начальных условия: одно для функции ψ , второе — для $\partial\psi/\partial t$. Ввод этих условий произволен, поэтому их можно выбрать так, чтобы было $\rho < 0$.

На основании того, что плотность вероятности не является положительно-определенной, был сделан вывод, что уравнение Клейна — Фока непригодно для описания релятивистского электрона. При дальнейшем развитии релятивистской квантовой механики и квантовой электродинамики оказалось, что требование положительной определенности ρ не обязательно. Главным возражением против описания электрона уравнением Клейна — Фока было то, что волновая функция в нем состоит из одной компоненты; необходимо, чтобы она состояла хотя бы из двух компонент. Ведь эта функция должна описывать два различных спинных состояния электрона, отвечающих двум возможным проекциям его спина ($\hbar/2$ и $-\hbar/2$). Дальнейшие исследования показали, что оно пригодно для описания бесспиновых частиц (так называемых скалярных мезонов).

Бесспиновые частицы. Вначале предположим, что решение уравнения (24.4) описывает заряженную бесспиновую частицу, и попытаемся дать физическую интерпретацию положительно- и отрицательно-частотных решений данного уравнения. С этой целью умножим сначала (24.6'), (24.7) и (24.7') на заряд e , равный абсолютному значе-

нию заряда электрона. Тогда, обозначая $j_{eh} = ej_h$, $j_e = ej$, $\rho_e = er$, получаем с учетом (24.8) соотношения

$$\nabla_k j_{eh} \equiv \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div} j_e = 0; \quad j_e = \frac{ie\hbar}{2M_0} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi);$$

$$\rho_e = \frac{\pm e E_p}{M_0 c^2} |\psi|^2, \quad (24.9)$$

где M_0 — масса покоя частицы; $E_p = c\sqrt{p^2 + M_0^2 c^2}$, причем два первых из них аналогичны (8.25) и (8.24') и их можно рассматривать как закон сохранения заряда в дифференциальной форме и как определение плотности электрического тока. При соответствующей нормировке волн де Бройля (24.5) по кубу периодичности (полагая $\psi_0 = \sqrt{M_0 c^2 / L^3 e E_p}$) закон сохранения полного заряда можно будет записать так:

$$\int_{L^3} \rho_e dv = \pm e. \quad (24.9')$$

Из (24.9) следует, что возможность двух знаков у ρ_e обусловлена наличием положительного или отрицательного знака заряда у частицы. Для нейтральных бесспиновых частиц $\int_{L^3} \rho_e dv = 0$ и, значит, $\rho_e = 0$. Можно дать наглядную

интерпретацию появления различных знаков у ρ_e , если предположить, что имеем дело с большим числом бесспиновых частиц с различными по знаку, но одинаковыми по величине зарядами, движущимися с одинаковыми скоростями, когда число их во времени сохраняется (частицы не распадаются, не создаются и не превращаются друг в друга). Тогда, пронормировав волновые функции $\psi^{(\pm)}$ по кубу периодичности к числам частиц $N^{(+)}$ и $N^{(-)}$, приведем соотношение (24.9') к виду

$$\int_{L^3} \rho_e dv = (N^{(+)}e - N^{(-)}e). \quad (24.9'')$$

Таким образом, знак ρ_e обуславливается разностью между числами бесспиновых частиц с различными знаками заряда. Если запишем в рассматриваемом случае общее решение уравнения Клейна — Фока в форме $c_1 \psi^{(+)} + c_2 \psi^{(-)}$, то $|c_1|^2$ и $|c_2|^2$ дадут относительные вероятности обнаружения положительно или отрицательно заряженной частицы. В одночастичном случае эта линейная комбинация не имеет смысла.

Из всего изложенного выше вытекает, что волновые функции $\psi^{(+)}$ и $\psi^{(-)}$ описывают положительно и отрицательно заряженные частицы. Следует отметить также, что при больших энергиях бесспиновых частиц, когда возможны их взаимные превращения и, следовательно, число их не сохраняется, соотношения (24.9) и (24.9') теряют смысл.

Введем новый оператор $\hat{C}$, действие которого на волновую функцию $\psi(\mathbf{r}, t)$ сводится к замене ее на комплексно-сопряженную к ней функцию:

$$\hat{C}\psi(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t); \quad \hat{C}\psi^*(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, t). \quad (24.10)$$

Поскольку показано выше, что $\psi(\mathbf{r}, t)$ и $\psi^*(\mathbf{r}, t)$ описывают частицы с различными знаками заряда, то оператор $\hat{C}$ целесообразно назвать *оператором зарядового сопряжения*. О волновых функциях $\psi(\mathbf{r}, t)$ и $\psi^*(\mathbf{r}, t)$ говорят, что они зарядово сопряжены. Если одна из них описывает частицу с одним знаком заряда, обладающую импульсом $\mathbf{p}$ (см. 24.5), то вторая описывает частицу с противоположным знаком заряда и импульсом $-\mathbf{p}$. В таком случае вторую частицу называют *античастицей* к первой. Поэтому зарядовое сопряжение называют еще *сопряжением частица — античастица*. Если частица не обладает зарядом или другими свойствами, связанными с зарядом (например, собственным магнитным моментом), то такая частица полностью тождественна со своей античастицей и ее называют истинно нейтральной частицей. Такими частицами, например, являются нейтральный π -мезон и фотон.

Бесспиновые частицы можно различить друг от друга еще по так называемым внутренним четностям. Как было указано выше, волновая функция бесспиновой частицы не должна меняться при преобразовании Лоренца. Поскольку преобразование Лоренца $x_i = L_{ih}x_h$, где $\{L_{ih}\}$ — матрица Лоренца (в явном виде она приводится в (24.28')), то $\psi(x'_\nu, t'_4) = \psi(x_\nu, t_4)$. Но уравнение Клейна—Фока должно быть также инвариантным и при пространственном отражении координат $x'_\nu = -x_\nu$, $x'_4 = x_4$. Из (24.4) видно, что это возможно при

$$\psi'(x'_\nu, x'_4) = \lambda\psi(x_\nu, x_4). \quad (24.10')$$

Так как двукратное преобразование пространственной инверсии является тождественным, т. е. $\lambda^2 = 1$, отку-

да $\lambda = \pm 1$, то имеют место два типа преобразований волновых функций:

$$\psi'(x'_v, x'_4) = \psi'(-x_v, x_4) = \psi(x_v, x_4); \quad (24.11)$$

$$\psi'(x'_v, x'_4) = \psi'(-x_v, x_4) = -\psi(x_v, x_4). \quad (24.11')$$

В первом случае говорят о скалярной волновой функции и положительной внутренней четности, а во втором — о псевдоскалярной волновой функции и отрицательной внутренней четности бесспиновых частиц. Ко второму типу частиц, например, принадлежат пионы.

Рассмотрим кратко свойства бесспиновых частиц, находящихся в свободном состоянии. Эти свойства должны проявляться при взаимодействии их с внешними полями (см. 25.6).

Из уравнения Клейна — Фока можно получить волновое уравнение для свободной спиновой частицы — релятивистского электрона, впервые установленное Дираком. Но прежде, чем перейти к уравнению Дирака, остановимся кратко на нерелятивистской теории спина электрона и матрицах Паули.

24.2. Нерелятивистская теория спина.

Уравнение Паули

Гипотеза существования собственного механического момента (или спина) у электрона возникла в связи с открытием тонкой структуры спектральных линий атомов щелочных металлов. Экспериментальные данные по такой структуре можно было объяснить, предполагая, что электрон обладает не только орбитальным моментом, но и собственным механическим моментом и что проекция на ось z этого собственного механического момента (или спина) принимает два значения, равные $\pm \hbar/2$. В самом деле, если оптический электрон обладает спином, то он как заряженная частица должен обладать определенным спиновым магнитным моментом μ_s . По аналогии с классической электродинамикой энергия взаимодействия спинового и орбитального магнитных моментов электрона должна быть равной $U_{sl} = -(\mu_s H_l)$, где H_l — поле, создаваемое орбитальным магнитным моментом электрона. Для энергии этого так называемого спин-орбитального взаимодействия получим два значения вследствие того, что μ_{sz} (ось z берем в направлении магнитного поля)

принимает два значения, а отсюда следует, что каждый уровень валентного электрона в атоме щелочного металла с $l \neq 0$ должен расщепиться на два подуровня. Переходы валентного (оптического) электрона с этих подуровней на нормальный уровень (нерасщепленный вследствие $l = 0$) дадут две линии. Таким образом объяснялось расщепление уровней энергии валентного электрона в атомах щелочных металлов и появление соответствующих дублетных линий в спектрах. Наличие собственного магнитного момента и спина электрона было подтверждено экспериментами Штерна и Герлаха, Эйнштейна и де Гааза, установившими гиромантическое отношение $\mu'_{sz}/s_z = e/m_0c$, которое оказалось в два раза большим, чем соответствующее отношение для орбитального магнитного момента, равное $e/2m_0c$ (см. 4.2).

Определим оператор спина электрона $\hat{s}$. Неизвестными будут: $\hat{s} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z)$ и оператор $\hat{s}_z$ проекции спина на ось z . Из опыта известно, что $s_z = \pm \hbar/2$. Согласно первой основной аксиоме квантовой механики (см. 4.1, б') оператор спина должен обладать теми же коммутативными свойствами, что и оператор орбитального момента (см. 8.7):

$$[s_x, s_y] = -s_z; [s_y, s_z] = -s_x; [s_z, s_x] = -s_y; \\ s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2; [s^2, s] = 0, \quad (24.12)$$

при этом собственные значения оператора проекции спина на ось z , найденные из опыта, равны $s_z = \pm \hbar/2$ или $s'_z = m_s \hbar$, где $m_s = \pm 1/2$. Введем оператор $\sigma(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$, связанный с оператором s зависимостью

$$s = (\hbar/2)\sigma, \quad (24.12')$$

причем операторы s и σ должны быть самосопряженными. Если $s'_z = \pm \hbar/2$ (см. выше и вторую основную аксиому квантовой механики, 4.1), то $\sigma'_z = \pm 1$, т. е. оператор σ_z обладает собственными значениями, равными ± 1 .

Согласно теории представлений (см. 6.3), если оператор обладает дискретным спектром собственных значений, то в своем собственном представлении он является диагональной матрицей. По диагонали стоят собственные значения. Значит, если возьмем представление, в котором σ_z диагонально, то

При увеличении глубины ямы фаза растет в интервале $(\pi/2) < \eta_0 < \pi$, а эффект рассеяния уменьшается. Парциальное сечение Q_0 полностью исчезает для $\eta_0 = \pi$ (явление Рамзауэра). Из (23.34) и (23.36) видно, что это будет иметь место при

$$\frac{\operatorname{tg} k_1 d}{k_1} = \frac{\operatorname{tg} kd}{k}; \quad (23.41)$$

$$\operatorname{tg} k_1 d \simeq k_1 d (kd \ll 1). \quad (23.42)$$

Потенциальный барьер. Если в приведенных выше формулах заменить знак U_0 на противоположный, получим формулы, применяемые для случая рассеяния частиц потенциальным барьером, задаваемым следующими соотношениями (рис. 36, б):

$$\begin{aligned} U(0) = \infty, \quad U(r) = U_0 \text{ для } 0 < r \leq d, \\ U(r) = 0 \text{ для } r > d. \end{aligned} \quad (23.43)$$

Выражение (23.36) тогда примет вид

$$Q_0 = 4\pi \left(\frac{\operatorname{th} k_1 d}{k_1} - d \right)^2, \quad (23.44)$$

где

$$k_1 = (1/\hbar) \sqrt{2m_0(U_0 - E)}. \quad (23.45)$$

В пределе, когда $U_0 \rightarrow \infty$, (23.44) переходит в формулу

$$Q_0 = 4\pi d^2. \quad (23.46)$$

Из (23.46) видно, что Q_0 превышает в четыре раза классическое значение πd^2 . Это объясняется волновыми свойствами медленных частиц ($kd \ll 1$), для которых длина волны де Бройля $\lambda \gg d$.

23.3. Неупругое рассеяние

Используя понятие матрицы рассеяния $S_l(E)$ (см. (23.22)), можно обобщить полученные результаты на случай неупругого рассеяния, которое учтем чисто феноменологически как результат поглощения рассеивателем некоторой доли от всего числа падающих первичных частиц. Тогда амплитуда упругорассеянной волны, по абсолютной величине равная $S_l(E)$, должна быть меньше единичной амплитуды волны, падающей на рассеиватель (см. (23.21), первый и второй члены в фигурных скоб-

ках). Таким образом, $|S_l(E)| < 1$. Это возможно лишь в том случае, если фазы рассеяния будут комплексными величинами. Обозначим их через δ_l . Тогда

$$\delta_l = \eta_l + i\gamma_l. \quad (23.47)$$

Из формулы (23.15) видно, что парциальное сечение упругого рассеяния будет иметь вид

$$Q_l^{\text{упр}} = \frac{\pi}{k^2} (2l+1) |1 - S_l|^2 \quad (23.48)$$

и совпадает с (23.17), если $\gamma_l = 0$.

Для того чтобы найти полное число частиц, поглощаемых рассеивателем, следует от потока частиц через поверхность сферы с центром в рассеивателе, описываемых сходящейся волной (первый член в фигурных скобках в (23.21)), отнять соответствующий поток частиц, описываемых расходящейся волной (второй член в фигурных скобках в (23.21)). Затем, чтобы найти парциальное неупругое сечение, следует разделить полученную разность на первый из потоков. В результате для парциального эффективного сечения неупругого рассеяния будем иметь

$$Q_l^{\text{неупр}} = (\pi/k^2) (2l+1) (1 - |S_l|^2). \quad (23.49)$$

Суммирование по l (23.48) и (23.49) даст полные эффективные сечения упругого и неупругого рассеяния:

$$Q^{\text{упр}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |1 - S_l|^2; \quad (23.50)$$

$$Q^{\text{неупр}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - |S_l|^2). \quad (23.51)$$

Следует отметить, что эффективные сечения рассеяния $Q^{\text{упр}}$ и $Q^{\text{неупр}}$ могут быть записаны также с использованием так называемой T -матрицы (см. [2]), элементы которой связаны с элементами матрицы $S_l(E)$ соотношением

$$(S_l(E))_{ba} - \delta_{ba} = -2\pi i (T_l(E))_{ba}, \quad (23.52)$$

где индексы a и b относятся к начальному и конечному состояниям системы, состоящей из рассеиваемой частицы и рассеивателя, причем полная энергия этой системы E при рассеянии остается неизменной (см. дополнение XX).

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (24.12'')$$

и $\sigma_z^2 = I$, где I — единичная матрица. Так как ось z произвольна, то имеет место $\sigma'_x = \pm 1$, $\sigma'_y = \pm 1$ и операторы σ_x и σ_y в своих собственных представлениях будут так же, как и σ_z , диагональными матрицами. Квадраты этих диагональных матриц равны единичной матрице I . Поскольку единичная матрица согласно общей теории остается единичной во всех представлениях (см. 6.3), всегда выполняются соотношения

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I. \quad (24.13)$$

Покажем, что матрицы σ_x , σ_y и σ_z антикоммутируют. С этой целью перепишем соотношения (24.12) в развернутом виде:

$$\begin{aligned} (i/\hbar) (s_x s_y - s_y s_x) &= -s_z; \quad (i/\hbar) (s_y s_z - s_z s_y) = -s_x; \\ (i/\hbar) (s_z s_x - s_x s_z) &= -s_y. \end{aligned} \quad (24.13')$$

Подставляя s_x , s_y и s_z , заданные соотношением (24.12'), в формулы (24.13'), получаем

$$\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hbar}{2} \sigma_x \frac{\hbar}{2} \sigma_y - \frac{\hbar}{2} \sigma_y \frac{\hbar}{2} \sigma_x \right) = -\frac{\hbar}{2} \sigma_z,$$

откуда

$$\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x = 2i\sigma_z \quad (24.13'')$$

и аналогично $\sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y = 2i\sigma_x$, $\sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z = 2i\sigma_y$. После несложных преобразований, составляя выражение $2i(\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x)$ и используя (24.13''), можно найти

$$\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0 \quad (24.14)$$

и аналогично

$$\sigma_y \sigma_z + \sigma_z \sigma_y = 0; \quad \sigma_z \sigma_x + \sigma_x \sigma_z = 0. \quad (24.14')$$

В самом деле, умножая последнее из соотношений (24.13'') один раз слева на σ_x , второй раз справа на σ_x , складывая полученные равенства сторонами и учитывая $\sigma_x^2 = I$, имеем

$$2i(\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x) = \sigma_x \sigma_z \sigma_x - \sigma_x^2 \sigma_z + \sigma_z \sigma_x^2 - \sigma_x \sigma_z \sigma_x = 0,$$

т. е. соотношение (24.14).

Из (24.13') и (24.14) вытекает

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z; \sigma_y \sigma_z = i\sigma_x; \sigma_z \sigma_x = i\sigma_y. \quad (24.14'')$$

Перейдем к нахождению матриц σ_x и σ_y в представлении, в котором матрица σ_z диагональная, т. е. задается (24.12''). Сначала запишем матрицы σ_x , σ_y в общем виде:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}. \quad (24.15)$$

Все восемь элементов этих матриц неизвестны. Подстановка σ_x и σ_y , задаваемых (24.15), в соотношения (24.13'') дает: $a_{11} = a_{22} = b_{11} = b_{22} = 0$. Для нахождения остальных четырех неизвестных используем соотношения (24.13). Будем иметь

$$a_{12}a_{21} = 1; \quad b_{12}b_{21} = 1. \quad (24.15')$$

Напомним, что σ_x и σ_y — самосопряженные матрицы, т. е. имеет место $a_{12} = a_{21}^*$ и $b_{12} = b_{21}^*$. Поэтому соотношения (24.15') примут вид $|a_{12}|^2 = 1$ и $|b_{12}|^2 = 1$, следовательно, матрицы σ_x и σ_y можно записать в виде

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{pmatrix}, \quad (24.15'')$$

где α и β — вещественные произвольные константы. После подстановки (24.15'') в соотношение (24.14) будем иметь следующую зависимость между α и β : $e^{i(\alpha-\beta)} = -e^{-i(\alpha-\beta)}$, откуда находим соотношение $\alpha - \beta = \pi/2$. Таким образом, матрицы σ_x и σ_y определяются с точностью до одной произвольной постоянной, например, α . Полагая $\alpha = 0$, получаем

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Матрицы σ_x , σ_y и σ_z называются *матрицами Паули*. Итак, $s = (\hbar/2)\sigma$,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (24.16)$$

Используя матрицы Паули, вычисляем оператор квадрата спина: $s^2 = (\hbar/2)^2 \sigma^2 = (3/4)\hbar^2 I$, откуда видно, что собственные значения его равны $s^2 = (1/2)\{(1/2) + 1\}\hbar^2$

(аналогично выражению (12.23) для собственных значений оператора квадрата орбитального момента количества движения L^2). Следовательно, квантовое число s , определяющее спин электрона, равно $1/2$ («спин» равен $1/2$).

Так как $s_z = \pm \hbar/2$, то состояния электрона отличаются по знаку проекции спина. Таким образом, у электрона добавляется четвертая степень свободы, определяемая проекцией его спина. Четвертая переменная может принимать два значения, значит, необходимо различать две волновые функции, описывающие два различных спинных состояния электрона: $\psi_1(x, y, z, s'_z = \hbar/2, t)$ и $\psi_2(x, y, z, s'_z = -\hbar/2, t)$. Удобно представить волновую функцию с учетом двух различных спинных состояний электрона как *матрицу-столбец* типа

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (24.16')$$

Тогда и уравнение Шредингера записывается в матричном виде для функции Ψ . Сопряженную функцию к Ψ обозначим через Ψ^+ . Ее записывают как *матрицу-строку*:

$$\Psi^+ = (\psi_1^* \psi_2^*). \quad (24.16'')$$

Если точно знаем, что проекция спина электрона равна $+\hbar/2$ или $-\hbar/2$, волновая функция согласно (24.16') должна иметь вид

$$\Psi_{1/2} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{или} \quad \Psi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (24.17)$$

Легко видеть, что эти функции — собственные функции оператора s_z , принадлежащие двум его различным собственным значениям.

Волновые функции $\Psi_{1/2}$ и $\Psi_{-1/2}$ можно представить в виде произведений двух множителей, один из которых — функция координат, а другой не зависит от них. Действительно:

$$\Psi_{1/2} = \psi_1(x, y, z, t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \Psi_{-1/2} = \psi_2(x, y, z, t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (24.17')$$

Матрицы-столбцы $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ назовем спиновыми функциями. Они являются также собственными функциями

оператора s_z , принадлежащими собственным значениям $\hbar/2$ и $-\hbar/2$ соответственно. Их можно записать:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = S_{1/2} \left(s_z' = \frac{\hbar}{2} \right); \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = S_{-1/2} \left(s_z' = -\frac{\hbar}{2} \right). \quad (24.18)$$

Определим функции $S_{1/2}^+(s_z' = \hbar/2)$ и $S_{-1/2}^+(s_z' = -\hbar/2)$, сопряженные к $S_{1/2}(s_z' = \hbar/2)$ и $S_{-1/2}(s_z' = -\hbar/2)$. Согласно (24.16''), (24.17) и (24.17') сопряженные функции $\Psi_{1/2}^+$ и $\Psi_{-1/2}^+$ следует записать в виде $\Psi_{1/2}^+ = \psi_1^*(1 \ 0)$; $\Psi_{-1/2}^+ = \psi_2^*(0 \ 1)$, и, значит, сопряженные спинорные функции определяются как матрицы-строки с двумя столбцами

$$S_{1/2}^+ \left(s_z' = \frac{\hbar}{2} \right) = (1 \ 0); \quad S_{-1/2}^+ \left(s_z' = -\frac{\hbar}{2} \right) = (0 \ 1). \quad (24.18')$$

В общем случае электрон может находиться частично в одном, частично в другом спинорном состоянии и волновая функция записывается формулой (24.16'). Скалярное произведение двух функций в этом случае определяется так:

$$\begin{aligned} (\Psi', \Psi'') &= \int \Psi'^* \Psi'' dv = \int (\psi_1'^* \psi_2'^*) \begin{pmatrix} \psi_1'' \\ \psi_2'' \end{pmatrix} dv = \\ &= \int (\psi_1'^* \psi_1'' + \psi_2'^* \psi_2'') dv, \end{aligned} \quad (24.19)$$

а норма функции —

$$(\Psi, \Psi) = \int (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) dv.$$

Среднее значение какого-либо оператора согласно общему определению равно $\bar{L} = (\Psi, L\Psi)$ (при нормировке Ψ к единице, см. 6.6). Конкретный же вид величины $\bar{L}$ зависит от того, каков оператор L — матричный или нематричный. Допустим, что L — двухрядная матрица, тогда

$$L = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad L\Psi = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}.$$

Среднее значение $\bar{L}$ равно

$$\begin{aligned} \bar{L} &= \int \Psi^+ L\Psi dv = \int (L_{11} |\psi_1|^2 + L_{12} \psi_1^* \psi_2 + \\ &\quad + L_{21} \psi_2^* \psi_1 + L_{22} |\psi_2|^2) dv \end{aligned} \quad (24.19')$$

при $(\Psi, \Psi) = 1$.

Напишем уравнение Шредингера для двухкомпонентной функции в случае электрона, находящегося во внешнем электромагнитном поле (см. 8.1) с учетом взаимодействия его собственного магнитного момента μ_s с внешним магнитным полем H :

$$\left\{ \frac{(p - (e/c)A)^2}{2m_0} + e\varphi - (\mu_s H) \right\} \Psi = E\Psi, \quad (24.20)$$

где оператор μ_s с учетом (24.9) и гиромагнитного отношения $\mu_s/s = e\hbar/2m_0c$ (см. выше) будет равен

$$\mu_s = (e\hbar/2m_0c)\sigma. \quad (24.20')$$

Уравнение (24.20) называется *уравнением Паули*.

24.3. Уравнение Дирака

Возвратимся к уравнению Клейна — Фока (24.4). Дирак произвел так называемую линеаризацию этого уравнения. Уравнение Клейна — Фока — дифференциальное уравнение второго порядка. Дирак предположил, что электрон должен описываться линейным дифференциальным уравнением первого порядка. Его можно получить следующим образом. В дифференциальном уравнении $(\square - \kappa^2)\psi = 0$ оператор $\square - \kappa^2$ представим в виде двух сомножителей:

$$\begin{aligned} \square - \kappa^2 &= (\sqrt{\square} - \kappa)(\sqrt{\square} + \kappa) = \\ &= (\gamma_k \nabla_k - \kappa)(\gamma_l \nabla_l + \kappa), \end{aligned} \quad (24.21)$$

где k, l — индексы, меняющиеся от 1 до 4. Напомним, что как в (24.4), так и в (24.21) по повторяющимся индексам предполагается суммирование (см. 24.1). В равенстве (24.21) величины γ_k будем считать неизвестными операторами и предположим, что они не действуют на переменные $x_1, x_2, x_3, x_4 = ict$ и поэтому коммутируют с операторами ∇_k . После перемножения операторов в правой стороне соотношения (24.21) и отождествления с операторами в левой его стороне получим

$$\nabla_k^2 \equiv \gamma_k \gamma_l \nabla_k \nabla_l. \quad (24.21')$$

Дальнейшие несложные преобразования правой стороны тождества (24.21') с учетом того, что индексы k и l немые и операторы ∇_k и ∇_l коммутируют между собой, дадут

$$\gamma_h \gamma_l \nabla_h \nabla_l = \frac{1}{2} (\gamma_h \gamma_l \nabla_h \nabla_l + \gamma_l \gamma_h \nabla_l \nabla_h) = \frac{1}{2} (\gamma_h \gamma_l + \gamma_l \gamma_h) \nabla_h \nabla_l,$$

откуда видно, что тождество (24.21') будет соблюдаться лишь в том случае, если операторы γ_h и γ_l удовлетворяют условию

$$\gamma_h \gamma_l + \gamma_l \gamma_h = 2\delta_{hl}, \quad (24.22)$$

т. е. если $h \neq l$, то $\delta_{hl} = 0$ (например, $\gamma_1 \gamma_2 + \gamma_2 \gamma_1 = 0$) и операторы $\gamma_h \gamma_l$ должны антикоммутировать между собой; если же $h = l$, то должно быть

$$\gamma_h^2 = 1 \quad (24.23)$$

(индекс подчеркиваем, чтобы указать, что здесь не подразумевается суммирование по h).

Отметим, что условием (24.22) операторы γ_h определяются неоднозначно. Если они, допустим, были бы нам известны, то легко видеть, что операторы $\gamma_h^{(1)} = S^+ \gamma_h S \equiv S^{-1} \gamma_h S$, где S — любой унитарный оператор (см. 6.3) (в том числе и неособенная матрица), также будут подчиняться указанному условию:

$$\begin{aligned} \gamma_h^{(1)} \gamma_l^{(1)} + \gamma_l^{(1)} \gamma_h^{(1)} &= S^{-1} \gamma_h S S^{-1} \gamma_l S + S^{-1} \gamma_l S S^{-1} \gamma_h S = \\ &= S^{-1} (\gamma_h \gamma_l + \gamma_l \gamma_h) S = 2\delta_{hl}. \end{aligned}$$

Антикоммутирующие операторы, удовлетворяющие условию типа (24.22), известны. Это матрицы Паули (24.16). Поэтому естественно предположить, что и операторы γ_h являются также матрицами. Но их должно быть по меньшей мере четыре, а матриц Паули всего три. Нетрудно показать, что размерности искомых матриц γ_h должны быть четными. Из теории матриц известно, что сумма диагональных элементов матрицы равна сумме всех ее собственных значений. Поскольку собственные значения равны ± 1 , указанные суммы должны равняться нулю, что возможно лишь при четной размерности матриц γ_h . Следовательно, самая низкая размерность матриц γ_h может быть равной четырем. Такие четырехрядные матрицы γ_h найдены Дираком (матрицы Дирака). Имеется несколько основных наборов матриц γ_h (см. [3]). Одним из них является

$$\gamma_v = \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_v \\ i\sigma_v & 0 \end{pmatrix}, \quad v = 1, 2, 3; \quad \gamma_4 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (24.24)$$

где σ_v , $v = 1, 2, 3$, — матрицы Паули; $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ — единичная матрица. Из структуры матриц Паули и (24.24) видно, что γ_k — эрмитовы матрицы. Их собственные значения равны ± 1 , что следует из (24.23). Дирак предположил, что релятивистский свободный электрон описывается уравнением (см. (24.21)).

$$(\gamma_k \nabla_k + \kappa)\psi = 0, \quad (24.25)$$

которое называется *уравнением Дирака*. Решения этого уравнения будут эквивалентны решениям уравнения $(\gamma_k \nabla_k - \kappa)\psi = 0$. Физический смысл решений, а также выводы, сделанные на их основе, одни и те же. Это следует из того, что для операторов γ_k получено условие $\gamma_k \gamma_l + \gamma_l \gamma_k = 2\delta_{kl}$, которое не зависит от изменения знаков γ_k , если они меняются все одновременно, т. е. γ_k определяются соотношением (24.22) с точностью до знаков.

Выберем уравнение в виде (24.25). К уравнению Дирака для свободного электрона применяем те же требования, что и к уравнению Клейна — Фока (см. 24.1). Волна де Бройля должна удовлетворять уравнению (24.25). Поскольку γ_k — четырехрядные матрицы, то волновая функция ψ должна состоять из четырех компонент:

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_1^{(0)} \\ \psi_2^{(0)} \\ \psi_3^{(0)} \\ \psi_4^{(0)} \end{bmatrix} e^{(i/\hbar)p_i x_i} \equiv \psi^{(0)} e^{(i/\hbar)p_i x_i}; \quad p_4 = iE/c; \quad x_4 = ict. \quad (24.26)$$

Уравнение Дирака представляет собой фактически систему дифференциальных уравнений:

$$(\gamma_k)_{ii} \nabla_k \psi_i + \kappa \psi_i = 0, \quad (24.27)$$

где $i = 1, 2, 3, 4$. Подставив (24.26) и (24.24) в (24.27), получим систему линейных однородных алгебраических уравнений. Чтобы система имела ненулевое решение, детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных $\psi_i^{(0)}$, должен равняться нулю. Нетрудно показать, что он будет равен нулю, если E удовлетворяет известному равенству $E^2 = c^2(p^2 + m_0^2 c^2)$. Таким образом, волна де Бройля удовлетворяет уравнению Дирака.

24.4. Релятивистская инвариантность уравнения Дирака. Уравнение непрерывности

Рассмотрим следующее требование, предъявляемое к уравнению (24.25): оно должно быть релятивистски инвариантным.

Пусть будет задано уравнение Дирака (24.25) (или (24.27)) в определенной инерциальной «нештрихованной» системе координат $(x_1, x_2, x_3, x_4 = ict)$. Перейдем теперь к другой «штрихованной» системе координат $(x'_1, x'_2, x'_3, x'_4 = ict')$, движущейся относительно первой с постоянной скоростью v в положительном направлении оси x и поэтому являющейся также инерциальной системой координат. Как известно, переход от первой системы координат ко второй задается преобразованием Лоренца, которое в четырехмерном виде можно записать так:

$$x'_i = L_{ik} x_k. \quad (24.28)$$

Здесь совокупность коэффициентов L_{ik} образует матрицу частного преобразования Лоренца L :

$$L = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} & 0 & 0 & \frac{i\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ \frac{-i\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \end{bmatrix}, \quad (24.28')$$

где $\beta = v/c$; c — скорость света.

Напишем уравнение Дирака в штрихованной системе координат:

$$(\gamma_i \nabla'_i + \kappa) \psi' = 0. \quad (24.29)$$

Поскольку γ_i — матрицы, не зависящие от координат, а $\kappa = m_0 c / \hbar$ — константа, то γ_i и κ в (24.29) будут такими же, как и в уравнении (24.25). Величины же ∇_i и ψ как величины, зависящие от координат, будут уже другими. Так как оператор ∇_i — четырехмерный вектор, то он изменяется как координаты при переходе от одной инерциальной системы к другой, т. е. по преобразованию Лоренца:

$$\nabla'_i = L_{ik} \nabla_k. \quad (24.29')$$

Изменение функции ψ при преобразовании Лоренца следует установить.

Предположим, что ψ меняется по какому-то закону $\psi' = S\psi$ при преобразовании Лоренца. Четырехрядная матрица S неизвестна. Потребуем, чтобы уравнение (24.29) имело такое же решение, как и (24.25). Отсюда получаем условие для матрицы S . Она должна быть неособенной, т. е. должна существовать обратная матрица S^{-1} , что равносильно условию $|S| \neq 0$, где $|S|$ — детерминант матрицы S . Условие $|S| \neq 0$ следует из того, что уравнения (24.29) и (24.25) с учетом подстановки типа (24.26) представляют собой, по сути дела, две системы линейных однородных алгебраических уравнений, которые должны обладать одинаковыми решениями. Последнее возможно лишь в том случае, если матрица преобразования от одной системы к другой будет неособенной. Покажем это на примере системы двух линейных однородных алгебраических уравнений.

Пример. Пусть одна система уравнений имеет вид

$$u \equiv ax + by = 0; \quad v \equiv cx + dy = 0. \quad (24.30)$$

Перейдем от этой системы уравнений к другой путем использования преобразования

$$S' = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ c_1 & d_1 \end{pmatrix}, \quad (24.30')$$

т. е. к системе уравнений

$$a_1 u + b_1 v = 0; \quad c_1 u + d_1 v = 0. \quad (24.31)$$

Системы уравнений (24.30) и (24.31) будут иметь одинаковые решения лишь в том случае, если детерминант

$$|S'| = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ c_1 & d_1 \end{vmatrix} \neq 0.$$

Итак, осуществим переход в уравнении (24.29) от штрихованной системы координат к нештрихованной (с учетом соотношений (24.29') и $\psi' = S\psi$):

$$(\gamma_l L_{lh} \nabla_h + \kappa) S\psi = 0. \quad (24.32)$$

Умножая (24.32) слева на матрицу S^{-1} , получаем

$$(S^{-1} \gamma_l L_{lh} \nabla_h S + S^{-1} \kappa S) \psi = 0. \quad (24.32')$$

Если уравнение (24.25) релятивистски инвариантно, то соответствующие операторы в (24.32') и (24.25) при

функции ψ должны быть одинаковыми. Отсюда находим условие для матрицы S :

$$S^{-1}\gamma_l L_{lk} S = \gamma_k. \quad (24.33)$$

Соотношение (24.33) можно написать в несколько ином виде. Умножая его слева и справа на L_{mk} , суммируя по повторяющимся индексам и используя условие ортогональности матрицы Лоренца $L_{lk} L_{mk} = \delta_{lm}$, имеем

$$S^{-1}\gamma_m S = L_{mk}\gamma_k. \quad (24.34)$$

Нетрудно доказать, что такая матрица S существует (см., например, [41] и дополнение XII) и равна (при L , взятом в виде (24.28'))

$$S = \cosh(\omega/2) - i\gamma_4\gamma_1 \sinh(\omega/2) = e^{-i\gamma_4\gamma_1(\omega/2)}, \quad (24.35)$$

где

$$\cosh \omega = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}; \quad \sinh \omega = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}; \quad \tanh \omega = \beta = \frac{v}{c}. \quad (24.36)$$

Так как $\psi' = S\psi$ и $S \neq L$, то ψ не четырехмерный вектор; волновая функция ψ — так называемый *биспинор* (см. подробнее в 26.2). Доказательством существования матрицы S , удовлетворяющей условиям (24.33) или (24.34), одновременно доказывается релятивистская инвариантность уравнения Дирака *).

Теперь потребуем, чтобы плотность вероятности была положительно-определенной. Для этого вначале установим релятивистское уравнение непрерывности для вектора тока и плотности вероятности (по аналогии, как это делалось в нерелятивистской теории, см. 8.3).

Введем понятие некоторой новой функции ψ^+ . Возьмем от уравнения $(\gamma_k \nabla_k + \kappa)\psi = 0$ комплексное сопряжение. Имеем

$$(\gamma_k^* \nabla_k^* + \kappa)\psi^* = 0. \quad (24.37)$$

Чтобы упростить уравнение (24.37), введем вместо ψ^* функцию $\psi^+ = i\psi^*\gamma_4$ и запишем ψ^* в виде матрицы-

*) Отметим, что уравнение Дирака инвариантно также при преобразованиях переноса, трехмерного вращения, отражения пространственных осей и обращения времени (см. дополнение XIII). Преобразования Лоренца и трехмерного вращения называются еще собственными преобразованиями Лоренца, а преобразования отражения пространственных осей и обращения времени — несобственными преобразованиями Лоренца.

строки $\psi^* = (\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*)$. В функциях ψ^* уравнение (24.37) запишется (с учетом эрмитовости матриц γ_k):

$$\nabla_\nu \psi^* \gamma_\nu - \nabla_4 \psi^* \gamma_4 + \kappa \psi^* = 0, \quad \nu = 1, 2, 3.$$

Умножая это уравнение справа на $i\gamma_4$, получаем уравнение для ψ^+ :

$$\nabla_k \psi^+ \gamma_k - \kappa \psi^+ = 0, \quad (24.38)$$

где функция ψ^+ так же, как и ψ^* , пишется в виде матрицы-строки. Функция ψ^+ называется *присоединенной*, или *сопряженной*, релятивистской волновой функцией.

Релятивистское уравнение непрерывности в четырехмерной форме должно иметь вид

$$\nabla_h j_h = 0, \quad (24.39)$$

где j_h — четырехмерный вектор плотности тока вероятности. Уравнение непрерывности устанавливаем так же, как это делалось в нерелятивистской теории (см. 8.3). Напишем уравнения

$$\nabla_h \psi^+ \gamma_h - \kappa \psi^+ = 0; \quad \gamma_h \nabla_h \psi + \kappa \psi = 0. \quad (24.40)$$

Умножим первое из уравнений (24.40) на $c\psi$ справа, второе — на $c\psi^+$ слева, затем сложим сторонами и получим $c\{(\nabla_h \psi^+ \gamma_h)\psi + \psi^+ \gamma_h (\nabla_h \psi)\} = 0$. Рассматривая это выражение как производную от произведения функций, можно записать (γ_h — матрицы, не зависящие от координат):

$$\nabla_h (c\psi^+ \gamma_h \psi) = 0. \quad (24.41)$$

Это уравнение имеет такой же вид, как и уравнение непрерывности (24.39), если положить

$$j_h = c\psi^+ \gamma_h \psi. \quad (24.42)$$

Покажем, что j_h является четырехмерным вектором. Установим закон преобразования функций ψ^+ при переходе от одной инерциальной системы координат к другой. Это можно сделать следующим образом. Пусть ψ^+ преобразуется при указанном переходе по закону $\psi'^+ = \psi^+ M$, где M — некоторая матрица. Тогда, поступая так же, как и при рассмотрении преобразования $\psi' = S\psi$, получаем условие, которому должна удовлетворять матрица M , чтобы уравнение (24.38) было релятивистски инвариантно:

$$M L_h \gamma_i M^{-1} = \gamma_h. \quad (24.43)$$

Правые стороны равенств (24.33) и (24.43) равны, следовательно, и левые стороны должны быть равны. Последнее возможно при $M = S^{-1}$, и искомым закон преобразования для функции ψ^+ имеет вид

$$\psi^{+'} = \psi^+ S^{-1}. \quad (24.44)$$

Используя (24.44) с учетом (24.34), имеем

$$j_k' = c\psi^{+'} \gamma_k \psi' = c\psi^+ S^{-1} \gamma_k S \psi = L_{kl} c\psi^+ \gamma_l \psi = L_{kl} j_l, \quad (24.45)$$

т. е. j_h — действительно четырехмерный вектор и уравнение непрерывности (24.39) как скалярное произведение двух четырехмерных векторов релятивистски инвариантно. Напишем теперь: $j_4 = c\psi^+ \gamma_4 \psi = ic\psi^* \psi = ic|\psi|^2$. Если положим $j_4 = ic\rho$, как это делается в релятивистской электродинамике, то

$$\rho = \psi^* \psi = (\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + |\psi_3|^2 + |\psi_4|^2 \quad (24.46)$$

следует определить как релятивистскую плотность вероятности. Как видим, плотность вероятности равна квадрату модуля $|\psi|^2$, т. е. является положительно определенной величиной. Пространственная же часть четырехмерного вектора плотности тока вероятности равна

$$j_v = c\psi^+ \gamma_v \psi = ic\psi^* \gamma_v \psi = c\psi^* \alpha_v \psi, \quad v = 1, 2, 3, \quad (24.46')$$

где новые матрицы $\alpha_v = i\gamma_4 \gamma_v$ также антикоммутируют между собой, т. е. $\alpha_h \alpha_l + \alpha_l \alpha_h = 2\delta_{hl}$.

24.5. Уравнение Дирака в форме временного уравнения Шредингера

Запишем уравнение Дирака в виде временного уравнения Шредингера. Уравнение $(\gamma_h \nabla_h + \kappa)\psi = 0$ необходимо записать в виде $i\hbar(\partial\psi/\partial t) = H\psi$ и найти H . Учитывая, что $\nabla_4 = (1/ic)(\partial/\partial t)$, из уравнения Дирака выделяем член с ∇_4 , остальные члены переносим в правую сторону и умножаем полученное уравнение на $\hbar i^2 v_4 c$. Будем иметь

$$i\hbar(\partial\psi/\partial t) = (-\hbar c i^2 \gamma_4 \gamma_v \nabla_v + m_0 c^2 \gamma_4) \psi, \quad v = 1, 2, 3. \quad (24.47)$$

Выразим первый член в скобках в (24.47) через оператор импульса $p_v = -i\hbar \nabla_v$. Используем обозначения $i\gamma_i \gamma_v = \alpha_v$, $\alpha_i \equiv \gamma_i$, где α_k — матрицы, удовлетворяющие также условию (24.22). В новых обозначениях (24.47) примет вид

$$i\hbar(\partial\psi/\partial t) = (c\alpha_v p_v + m_0 c^2 \alpha_4) \psi, \quad (24.48)$$

где

$$H = c\alpha_v p_v + m_0 c^2 \alpha_4, \quad \alpha_v = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_v \\ \sigma_v & 0 \end{pmatrix}. \quad (24.49)$$

Так как оператор H должен быть эрмитовым, то эрмитовыми должны быть и операторы α_i , а также γ_i , что и имеет место.

Первый член в H (24.49) будем интерпретировать как оператор кинетической энергии, второй — как оператор энергии покоя. Такая интерпретация допустима, если матрицы α_k эрмитовы, что имеет место (вследствие эрмитовости γ_k). Релятивистский оператор Гамильтона H можно получить на основании первой основной аксиомы квантовой механики, извлекая квадратный корень из оператора $c^2(\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2 + \hat{p}_3^2) + m_0^2 c^4$ согласно формуле $H = c\sqrt{\hat{p}^2 + m_0^2 c^2}$ так, как это делалось раньше с оператором $\sqrt{\square}$ (см. (24.21)). Легко видеть, что, исходя из (24.48), можно возвратиться к уравнению $(\gamma_h \nabla_h + \kappa)\psi = 0$.

24.6. Доказательство существования решений уравнения Дирака с отрицательными значениями энергии

Так как оператор H в (24.48) не зависит явно от времени для свободной частицы, то чтобы определить уровни и волновые функции свободной релятивистской частицы, необходимо решить стационарное уравнение $H\psi = E\psi$, т. е.

$$(c\alpha_v p_v + m_0 c^2 \alpha_4) \psi = E\psi. \quad (24.50)$$

Теорема. Если какая-либо функция ψ удовлетворяет уравнению Дирака (24.50) и ей соответствует значение энергии $E > 0$, то существует такая линейная комбинация компонент этой функции, которая удовлетворяет этому же уравнению, но принадлежит собственному значению оператора H , равному $-E < 0$.

Покажем, что искомой комбинацией компонент функции ψ будет функция $\psi' = \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \psi \equiv \gamma_4 \psi$. Для этого необхо-

димо доказать, что ψ' удовлетворяет уравнению $H\psi' = -E\psi'$. Подействуем оператором γ_6 на левую и правую части уравнения (24.50):

$$\gamma_1\gamma_2\gamma_3(c i\gamma_4\gamma_5p_5 + m_0c^2\gamma_4)\psi = E\gamma_6\psi. \quad (24.51)$$

Матрицы γ_k , как известно, антикоммутируют и удовлетворяют соотношению $\gamma_k\gamma_l + \gamma_l\gamma_k = 2\delta_{kl}$. Отсюда следует, что эти матрицы можно переставить, поставив перед ними знак минус, если индексы их различны, например, $\gamma_1\gamma_2 = -\gamma_2\gamma_1$. Возьмем γ_3 и переставим с γ_4 в (24.51). Тогда изменится знак. Переставим теперь γ_3 с γ_5 . Очевидно, что изменение знака при перестановке зависит от значения v . Но $v = 1, 2, 3$, тогда

$$(-c\alpha_v p_v - m_0c^2\alpha_4)\gamma_6\psi = E\gamma_6\psi, \quad (24.52)$$

т. е. имеет место

$$(c\alpha_v p_v + m_0c^2\alpha_4)\psi' = -E\psi'. \quad (24.53)$$

Итак, доказали существование решений уравнения Дирака с отрицательными значениями энергии.

С отрицательными энергиями $E = -c\sqrt{p^2 + m_0^2c^2}$ свободной релятивистской частицы мы встречались и в релятивистской классической механике. Выражение для энергий этой частицы там получалось из равенства $E^2 = c^2(p^2 + m_0^2c^2)$, и в принципе следует учитывать при извлечении квадратного корня из правой стороны этого равенства два знака, т. е.

$$E = \pm c\sqrt{p^2 + m_0^2c^2}. \quad (24.54)$$

Как видно из (24.54), между самым низким возможным значением положительной энергии $E = m_0c^2$ (при $p = 0$) и самым высоким значением отрицательной энергии $E = -m_0c^2$ имеется разрыв, равный $2m_0c^2$.

Допустим, что частицы с отрицательными энергиями существуют. Тогда, во-первых, такая частица должна была бы обладать странными свойствами. Она имела бы, например, отрицательную массу и, следовательно, при действии на нее силы получала бы ускорение, направление которого было бы противоположно направлению силы, что, конечно, противоречит опыту. Во-вторых, минимальной энергией свободной частицы была бы не нулевая, а равная минус бесконечности. Поэтому, если пред-

положить, что частица вначале находилась в состоянии с отрицательной энергией, то при переходе ее в более низкие состояния можно в принципе получить от частицы бесконечное количество энергии, что противоречит опыту.

Выход из возникших затруднений весьма прост. Согласно классической механике энергия частицы не может меняться скачкообразно, и поэтому переход частицы из состояния с положительной энергией в состояние с отрицательной энергией запрещен (ввиду указанного выше «разрыва», равного $2m_0c^2$). Отсюда вытекает, что если, допустим, все частицы вначале находились в состояниях с положительными энергиями, то они вечно будут обладать положительными энергиями. На основании этого знак «—» в формуле (24.54) в релятивистской классической механике просто отбрасывается (такие состояния там не имеют физического смысла).

В релятивистской квантовой механике просто исключить из рассмотрения состояния частицы с отрицательной энергией, описываемые волновыми функциями типа ψ' , нельзя. Во-первых, в релятивистской квантовой механике скачкообразный переход частицы с положительных уровней на отрицательные вполне возможен. И, во-вторых, этого нельзя сделать по следующим соображениям. В теории представлений (см. 6.1) утверждалось, что все собственные функции оператора, изображающего физическую величину, должны составлять полную систему ортонормированных функций. Если отбросить решения уравнения Дирака типа ψ' , то система функций будет не полной, что было бы большим, если не решающим, недостатком теории.

Из указанных затруднений Дирак вышел следующим образом. Он предположил, что электроны могут находиться на отрицательных уровнях $-E$, но последние полностью заняты в соответствии с *принципом Паули* *) и образуют *сплошной «фон»*. Он также допустил, что эти уровни обнаружить нельзя, так как электроны с отрицательными энергиями не создают никакого поля. Если же один из электронов перейдет с отрицательного уровня на положительный, то в сплошном «фоне» образуется «дырка» и она обнаруживается на данном «фоне». Эта «дырка» ведет себя как частица, обладающая энергией $+E$,

*) Согласно принципу Паули любое состояние может быть занято лишь одним электроном. Обоснование принципа Паули см. в 28.4.

равной положительной энергии электрона, и зарядом, противоположным по знаку заряду электрона, но равным ему по величине. Такая частица была названа античастицей ^{*)}. В дальнейшем оказалось, что античастицей к электрону является позитрон и появление «дырки», сопровождаемое переходом электрона из сплошного «фона» в состояние с положительной энергией, представляет собой фактически так называемое *рождение* электронно-позитронной пары. Явление *исчезновения* позитрона есть переход электрона с положительного уровня на отрицательный (снова в общий сплошной «фон»). Это явление известно как *аннигиляция* электронно-позитронной пары.

Образование электронно-позитронной пары осуществляется за счет поглощения γ -фотона (с энергией $E \geq 2m_0c^2$) электроном, находящимся на отрицательном уровне энергии и лишь в присутствии третьей частицы. Действительно, в отсутствие последней процесс образования электронно-позитронной пары представлял бы собой полное поглощение γ -фотона одной частицей, которое, как показано на примере комптон-эффекта (см. 1.2), было бы полностью запрещено, так как противоречило бы закону сохранения полного трехмерного импульса. Третьей частицей, принимающей на себя избыточный импульс γ -фотона, в присутствии которой образуется электронно-позитронная пара, обычно является ядро, и соответствующая схема может быть записана так:

$$\gamma + Ze \rightarrow Ze + e_+ + e_-, \quad (24.55)$$

где e_+ — позитрон; e_- — электрон; Ze — заряд ядра, причем энергия γ -фотона должна быть больше $2m_0c^2$.

Аннигиляция электронно-позитронной пары сопровождается испусканием по меньшей мере двух γ -фотонов. Если предположить, что в результате указанной аннигиляции появляется лишь один γ -фотон, то можно прийти к заключению, что импульс γ -фотона равен нулю. Докажем это. По закону сохранения импульса имеем

$$p_+ + p_- = \hbar k, \quad (24.56)$$

где p_- , p_+ и $\hbar k$ — импульсы электрона, позитрона и γ -фотона соответственно. Без потери общности выберем систему координат в центре инерции электрона и позитрона. Тогда $p_+ + p_- = 0$, а значит, и $\hbar k = 0$, что и требовалось доказать.

^{*)} См. 24.1.

Если же в результате аннигиляции электронно-позитронной пары появляются два γ -фотона, то закон сохранения импульса запишется в виде

$$p_- + p_+ = \hbar(k_1 + k_2). \quad (24.57)$$

Выбор начала координат в центре инерции электрона и позитрона приведет к равенству

$$k_1 + k_2 = 0; \quad k_1 = -k_2, \quad (24.58)$$

которое будет означать лишь то, что импульсы двух образующихся фотонов равны по величине и противоположны по направлению.

В заключение отметим, что функция ψ' , являющаяся решением уравнения Дирака (24.50) с отрицательными значениями энергии, не равна волновой функции позитрона. Связь между этими функциями устанавливается в 25.1 (см. также 34.3 и 34.4).

24.7. Тензорная размерность матриц Дирака

Из компонент волновых функций и матриц Дирака можно составить различные билинейные формы, преобразующиеся по-разному при преобразовании Лоренца. С двумя из них мы уже знакомы. Билинейная форма $\psi^+\psi = \psi^\dagger \gamma_4 \psi$ является четырехмерным скаляром, так как имеем $\psi'^+\psi' = \psi^+ S^{-1} S \psi = \psi^+ \hat{I} \psi$ (одна компонента). Обозначим $\hat{I} \equiv \hat{\Gamma}$. Вторая билинейная форма $j_k = \psi^+ \gamma_k \psi$ согласно (24.42) является четырехмерным вектором (состоит из четырех компонент). Обозначим символически всю совокупность γ_k ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ и γ_4) через Γ_ν . Билинейная форма $T_{ik} = \psi^+ \gamma_i \gamma_k \psi$ — четырехмерный тензор второго ранга, так как он преобразуется при преобразовании Лоренца как произведение координат. В самом деле, используя (24.34), имеем

$$\psi'^+ \gamma_i \gamma_k \psi' = \psi^+ S^{-1} \gamma_i S S^{-1} \gamma_k S \psi = L_{im} L_{kl} \psi^+ \gamma_m \gamma_l \psi. \quad (24.59)$$

Поскольку имеет место

$$\gamma_i \gamma_k = \frac{1}{2} (\gamma_i \gamma_k + \gamma_k \gamma_i) + \frac{1}{2} (\gamma_i \gamma_k - \gamma_k \gamma_i), \quad (24.60)$$

то из-за антикоммутативности матриц Дирака билинейная форма (24.59) обладает свойствами четырехмерного

скаляра $(1/2)\psi^+(\gamma_i\gamma_{h=i} + \gamma_{h=i}\gamma_i)\psi = \psi^+\psi$ и четырехмерного антисимметричного тензора $(1/2)\psi^+(\gamma_i\gamma_{h\neq i} - \gamma_{h\neq i}\gamma_i)\psi$, определяемого шестью различными произведениями $\gamma_i\gamma_{h\neq i}$ (совокупность всех этих произведений обозначим через Γ_T).

Аналогично доказывается, что билинейная форма $T_{ih} = \psi^+\gamma_i\gamma_h\psi$, где $i \neq h \neq l$, $i \neq l$, при преобразовании Лоренца преобразуется как четырехмерный тензор третьего ранга, причем он антисимметричен по двум отличным друг от друга индексам. Симметричные по любым индексам компоненты тензора образуют тензор первого ранга — четырехмерный вектор j_h . Компоненты тензора, антисимметричные относительно любых двух индексов, образуют аксиальный вектор с четырьмя компонентами (псевдовектор $\psi^+\Gamma_A\psi$).

Билинейная форма $P = \psi^+\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4\psi = \psi^+\hat{\gamma}_5\psi \equiv \psi^+\hat{\Gamma}_P\psi$ будет четырехмерным псевдоскаляром, так как она не меняется при преобразовании Лоренца и вращении координат, а меняет знак при пространственной инверсии (одна компонента).

Все рассмотренные выше билинейные формы являются основными (они состоят из 16 компонент). Все остальные билинейные формы сводятся к основным.

Законы преобразования основных билинейных форм, определяемые операторами $\hat{\Gamma}_i$ (см. таблицу), дают тензорную размерность матриц Дирака. Следует отметить, что эта размерность остается неизменной и при любых ортогональных преобразованиях координат в четырехмерном пространстве.

Таблица

$$\begin{aligned}\hat{\Gamma}_S &= I; \\ \hat{\Gamma}_V &: \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4; \\ \hat{\Gamma}_T &: \gamma_1\gamma_2, \gamma_1\gamma_3, \gamma_1\gamma_4, \gamma_2\gamma_3, \gamma_2\gamma_4, \gamma_3\gamma_4; \\ \hat{\Gamma}_A &: \gamma_2\gamma_3\gamma_4, \gamma_1\gamma_3\gamma_4, \gamma_2\gamma_1\gamma_4, \gamma_1\gamma_2\gamma_3; \\ \hat{\Gamma}_P &= \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 = \gamma_5.\end{aligned}$$

Две из указанных выше билинейных форм с использованием операторов $\hat{\Gamma}_V$ и $\hat{\Gamma}_A$ и заменой $\psi^+ \rightarrow \bar{\psi} = -i\psi^+$ нашли применение в теории β -распада — теории процессов $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ и $p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$, где $n, p, e^\pm, \nu_e, \bar{\nu}_e$,

обозначают нейтрон, протон, электрон, позитрон, электронные нейтрино и антинейтрино соответственно. С помощью этих форм определяется плотность энергии $\hbar$ слабого взаимодействия нуклонного и электронно-нейтринного полей, равная

$$\begin{aligned} \hbar = G \{ & C_V ((\bar{\psi}_p \hat{\Gamma}_V \psi_n) (\bar{\psi}_e - \hat{\Gamma}_V \psi_{\bar{e}}) + (\bar{\psi}_n \hat{\Gamma}_V \psi_p) (\bar{\psi}_{\bar{e}} \hat{\Gamma}_V \psi_e)) + \\ & + C_A ((\bar{\psi}_p \hat{\Gamma}_A \psi_n) (\bar{\psi}_e - \hat{\Gamma}_A \psi_{\bar{e}}) + \\ & + (\bar{\psi}_n \hat{\Gamma}_A \psi_p) (\bar{\psi}_{\bar{e}} \hat{\Gamma}_A \psi_e)) \}, \end{aligned} \quad (24.61)$$

где G — константа слабого взаимодействия; константы же C_V и C_A определяют вклад в $\hbar$ векторного и аксиального слабых взаимодействий (см. 34.7).

§ 25. РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЧАСТИЦЫ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

25.1. Волновое уравнение релятивистского электрона в электромагнитном поле

Зарядовое сопряжение. Преобразуем уравнение $(\gamma_k \nabla_k + \kappa) \psi = 0$, умножая на $-i\hat{n}$. Получим (с учетом $p_k = -i\hbar \nabla_k$, $\kappa = m_0 c / \hbar$)

$$(\gamma_k p_k - i m_0 c) \psi = 0. \quad (25.1)$$

Исходя из уравнения (25.1) для свободной частицы, можно записать уравнение для заряженных частиц в электромагнитном поле. Из классической электродинамики известно, что соотношение для свободной частицы $p_k^2 + m_0^2 c^2 = 0$ переходит при наличии поля в соотношение $(p_k - (e/c) A_k)^2 + m_0^2 c^2 = 0$, где A_k — четырехмерный вектор-потенциал электромагнитного поля. Сделаем и в нашем случае такую же замену: $p_k \rightarrow p_k - (e/c) A_k$. Напомним также аналогичный метод введения поля в нерелятивистской квантовой механике. Если оператор Гамильтона для частиц в центральном поле равен $H = (p^2/2m_0) + U(r)$, то, чтобы написать его для частицы во внешнем электромагнитном поле, необходимо произвести замену $p \rightarrow p - (e/c) A$ и прибавить $e\varphi$ к полученному результату:

$$H = \frac{(p - (e/c) A)^2}{2m_0} + U(r) + e\varphi,$$

где A и ϕ — векторный и скалярный потенциалы электромагнитного поля. В релятивистской квантовой механике применяем тот же «рецепт» для перехода к уравнениям для электрона в электромагнитном поле, что и в классической физике. Таким образом, из уравнения (25.1) заменим p_k на $p_k - (e/c) A_k$, где $e < 0$, получаем

$$\left\{ \gamma_k \left(p_k - \frac{e}{c} A_k \right) - im_0 c \right\} \psi = 0, \quad (25.2)$$

где $A_{1,2,3} = \mathbf{A}$; $A_4 = i\phi$; $\vec{H} = \text{rot } \mathbf{A}$; $\vec{E} = (-1/c)(\partial \mathbf{A}/\partial t) - \text{grad } \phi$. Аналогично можно обобщить на случай наличия электромагнитного поля, действующего на электрон, уравнение

$$i\hbar(\partial\psi/\partial t) = (c\alpha_v p_v + m_0 c^2 \alpha_4) \psi.$$

Тогда

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ c\alpha_v \left(p_v - \frac{e}{c} A_v \right) + m_0 c^2 \alpha_4 + e\phi \right\} \psi. \quad (25.3)$$

Можно записать уравнение Дирака при наличии электромагнитного поля (25.2) и в таком виде (разделив уравнение (25.2) на $-i\hbar$):

$$\left\{ \gamma_k \left(\nabla_k - \frac{ie}{c\hbar} A_k \right) + \kappa \right\} \psi = 0. \quad (25.3')$$

В классической электродинамике вводятся два понятия импульса: обобщенный $p = \partial L / \partial v$, где L — функция Лагранжа, равная

$$L = -m_0 c^2 \sqrt{1 - v^2/c^2} + (e/c) \mathbf{A} \mathbf{v} - e\phi,$$

и кинетический $P = m_0 v / \sqrt{1 - v^2/c^2}$. В случае свободной частицы эти импульсы совпадают. При движении же электрона в электромагнитном поле $P_v = p_v - (e/c) A_v = m_0 v_v / \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ — кинетический его импульс, а $p_v = \partial L / \partial v_v$ — обобщенный. Обобщенные импульсы p_v и x_v являются канонически сопряженными механическими величинами, следовательно, их скобки Пуассона равны $[p_v, x_v] = 1$. Таким образом, $p_v = -i\hbar(\partial/\partial x_v)$ в уравнении (25.3).

Матрица зарядового сопряжения. Если оператор H в (25.3) не зависит явно от времени, то волновая функция релятивистского электрона, находящегося в электромагнитном поле, должна удовлетворять уравнению

$$\left\{ c\alpha_v \left(p_v - \frac{e}{c} A_v \right) + m_0 c^2 \alpha_4 + e\varphi \right\} \psi = E\psi, \quad (25.4)$$

где $E > 0$. Допустим, что нам известно решение уравнения (25.4) — функция $\psi^{(-)}$ для отрицательных энергий $-E < 0$, т. е. $\psi^{(-)}$ удовлетворяет уравнению

$$\left\{ c\alpha_v \left(p_v - \frac{e}{c} A_v \right) + m_0 c^2 \alpha_4 + e\varphi \right\} \psi^{(-)} = -E\psi^{(-)}. \quad (25.4')$$

Возьмем комплексное сопряжение от этого уравнения. Будем иметь:

$$\left\{ c\alpha_1 \left(-p_1 - \frac{e}{c} A_1 \right) - c\alpha_2 \left(-p_2 - \frac{e}{c} A_2 \right) + c\alpha_3 \left(-p_3 - \frac{e}{c} A_3 \right) + m_0 c^2 \alpha_4 + e\varphi \right\} \psi^{(-)*} = -E\psi^{(-)*}. \quad (25.5)$$

Умножая (25.5) слева и справа на матрицу $-\gamma_2$, учитывая соотношения $\alpha_v = i\gamma_4\gamma_v$, $\gamma_2\alpha_1 = \alpha_1\gamma_2$, $\gamma_2\alpha_3 = \alpha_3\gamma_2$, $\gamma_2\alpha_2 = -\alpha_2\gamma_2$, $\gamma_2\alpha_4 = -\alpha_4\gamma_2$ и вводя обозначение $\psi^{(n)} = \gamma_2\psi^{(-)*}$, получаем

$$\left\{ c\alpha_v \left(p_v + \frac{e}{c} A_v \right) + m_0 c^2 \alpha_4 - e\varphi \right\} \psi^{(n)} = E\psi^{(n)}. \quad (25.5')$$

Сравнивая уравнения (25.4) и (25.5'), видим, что решение уравнения (25.5) даст волновую функцию частицы, обладающей зарядом, противоположным заряду электрона, но с массой покоя, равной массе электрона, т. е. эта функция будет волновой функцией позитрона $\psi^{(n)}$. Матрица $\gamma_2 = -i\alpha_4\alpha_2$ называется матрицей зарядового сопряжения.

В заключение уделим внимание инвариантности уравнения Дирака при наличии электромагнитного поля (25.3) по отношению к так называемому *СТР*-преобразованию. Сначала покажем, что уравнение (25.3) инвариантно относительно совместного зарядово-сопряженного преобразования ($e \rightarrow -e$, *C*-преобразование) и сильного обращения времени ($t \rightarrow -t$, $\varphi \rightarrow -\varphi$, *T*-преобразование). Применяя это *СТ*-преобразование к (25.3), получаем

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} - e\varphi\psi = \left\{ c\alpha_v \left(p_v + \frac{e}{c} A_v \right) + m_0 c^2 \alpha_4 \right\} \psi. \quad (25.6)$$

Заменяя в (25.6) ψ на $-i\gamma_3\gamma_1\psi^*$, переставляя $-i\gamma_3\gamma_1$ с α_v и α_4 умножая слева на $-i\gamma_3\gamma_1$, получаем уравнение, комплексно-сопряженное к уравнению (25.3). Было бы

наоборот, т. е. мы получили бы уравнение (25.3), если бы произвели аналогичные преобразования, исходя из комплексного сопряжения уравнения (25.3). Нетрудно также заметить, что уравнение (25.3) инвариантно относительно пространственной инверсии ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, $\mathbf{A} \rightarrow -\mathbf{A}$, $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow -\hat{\mathbf{p}}$, P -преобразование (см. дополнение XIII)). Действительно, применяя это преобразование к (25.3), имеем

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} - e\varphi\psi = \left\{ -c\alpha_v \left(p_v + \frac{e}{c} A_v \right) + m_0 c^2 \alpha_4 \right\} \psi. \quad (25.6')$$

Произведем сначала в (25.6') замену $\psi \rightarrow \gamma_4 \psi$, а затем, переставив γ_4 с α_v и умножив полученный результат на γ_4 слева, вернемся к уравнению (25.3).

Из рассмотренного выше следует, что уравнение Дирака (25.3) является инвариантным относительно тройного $СТР$ -преобразования (*теорема Людерса — Паули*).

25.2. Оператор скорости

В классической электродинамике уравнение движения для заряда в электромагнитном поле формулируется так: производная по времени от кинетического импульса P_v равна силе Лоренца. В силу Лоренца входит скорость, поэтому сначала следует установить оператор скорости. Найдем его согласно общим правилам дифференцирования операторов по времени (см. (8.46)):

$$\frac{dx_v}{dt} = \frac{\partial x_v}{\partial t} + [H, x_v], \quad (25.7)$$

где оператор

$$H = c\alpha_v(p_v - (e/c)A_v) + m_0 c^2 \alpha_4 + e\varphi, \quad (25.7')$$

причем в случае электрона $e < 0$. Так как x_v — оператор координаты — не зависит явно от времени, то $dx_v/dt = [H, x_v]$. Подставляя в (25.7) оператор Гамильтона, получаем

$$\frac{dx_v}{dt} = \left[\left\{ c\alpha_\mu \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) + m_0 c^2 \alpha_4 + e\varphi \right\}, x_v \right].$$

Матрица α_μ коммутирует с x_v , поэтому матричный оператор α_μ можно вынести за скобки. Окончательно имеем

$$dx_v/dt = c\alpha_\mu[p_\mu, x_v] = c\alpha_\mu\delta_{\mu v} = c\alpha_v. \quad (25.8)$$

Следовательно, релятивистский оператор скорости —

матричный оператор. Чтобы ответить на вопрос, какие значения может принимать скорость электрона, найдем собственное значение оператора скорости. Обозначим собственные значения операторов штрихами. Тогда

$$(dx_v/dt)' = c(\alpha_v)' = \pm c. \quad (25.8')$$

Здесь учтено, что, как уже упоминалось, все матрицы Дирака имеют собственные значения, равные ± 1 . Значит, скорость релятивистского электрона может принимать только два значения, равные $\pm c$ (c — скорость света в вакууме). Этот кажущийся на первый взгляд парадоксальным (противоречащим специальной теории относительности) результат, однако, не противоречит опыту, и вот почему.

Чтобы получить при измерении скорости электрона значения, равные $\pm c$, необходимо, чтобы электрон находился в состоянии, описываемом волновой функцией, которая согласно второй основной аксиоме квантовой механики была бы одновременно и собственной функцией оператора скорости $dr/dt = c\alpha$. Отсюда вытекает, что оператор скорости должен быть интегралом движения и коммутировать с оператором H (с учетом того, что оператор $c\alpha$ не зависит явно от времени). Нетрудно показать, что оператор скорости не коммутирует ни с оператором Гамильтона свободного электрона, ни с оператором Гамильтона электрона в электромагнитном поле. В самом деле, в этих двух случаях имеют место следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{d(c\alpha_1)}{dt} &= [H, c\alpha_1] = c[c\alpha_v p_v + m_0 c^2 \alpha_4, \alpha_1] = c^2 \{p_y [\alpha_2, \alpha_1] + \\ &+ p_z [\alpha_3, \alpha_1] + m_0 c [\alpha_4, \alpha_1]\} = \frac{-2ic^2}{\hbar} \{\alpha_1 (\alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) - \\ &- m_0 c \alpha_4 \alpha_1\} \neq 0; \end{aligned} \quad (25.9)$$

$$\frac{d(c\alpha_1)}{dt} = \frac{-2ic^2}{\hbar} \{\alpha_1 (\alpha_2 P_y + \alpha_3 P_z) - m_0 c \alpha_4 \alpha_1\} \neq 0. \quad (25.10)$$

Таким образом, измеряя скорости свободного релятивистского электрона как при отсутствии, так и при наличии электромагнитного поля, мы ни в коем случае не должны получить значения скорости, равные $\pm c$, что, конечно, и подтверждается экспериментом. На опыте всегда измеряется среднее значение релятивистского оператора скорости и оно оказывается меньше c . Соответствующая

теоретическая оценка, вычисляемая по формуле $\overline{dr}/dt = c\bar{\alpha} = c \int \psi^* \alpha \psi dv$, где ψ — известная волновая функция, подтверждает этот результат (см. 26.1).

Однако следует заметить, что можно получить оператор скорости, собственные значения которого были бы меньше скорости света, если использовать представление Фолди — Вусайзена (см. дополнение XIV). В координатном же представлении в случае свободной частицы интегралом движения в противоположность оператору скорости является оператор импульса $p = -i\hbar\nabla$, обладающий непрерывным спектром собственных значений.

В заключение укажем, что, подставляя оператор скорости $\hat{v} = c\hat{\alpha}$ в правую часть равенства (24.46'), а затем умножая его на e , получаем выражение для релятивистского вектора плотности тока электронного облака

$$\mathbf{j}_e = e\psi^* \hat{v} \psi. \quad (25.10')$$

25.3. Уравнения движения

Чтобы установить уравнения движения, необходимо найти производную оператора кинетического импульса $P_v = p_v - (e/c)A_v$ по времени согласно формуле

$$\frac{dP_v}{dt} = \frac{\partial P_v}{\partial t} + [H, P_v], \quad v = 1, 2, 3. \quad (25.11)$$

Подставляя оператор H , заданный (25.6), в (25.11), имеем

$$\frac{dP_v}{dt} = \frac{\partial P_v}{\partial t} + [c\alpha_\mu P_\mu + m_0 c^2 \alpha_4 + e\varphi, P_v],$$

где индекс μ изменяется от 1 до 3. Производная $(\partial P_v / \partial t) = (-e/c)(\partial A_v / \partial t)$. С операторами P_v коммутируют операторы $m_0 c^2 \alpha_4$ и $c\alpha_\mu$; имеет место $[e\varphi, P_v] = [e\varphi, p_v - (e/c)A_v] = e[\varphi, p_v]$. Величины $e\varphi$ и $(e/c)A_v$ коммутируют, так как они — операторы умножения; $p_v = -i\hbar(\partial/\partial x_v)$ — оператор дифференцирования. Поэтому $[e\varphi, p_v] = -e(\varphi(\partial/\partial x_v) - (\partial/\partial x_v)\varphi) = -e(\partial\varphi/\partial x_v)$. Известно, что электромагнитное поле связано с потенциалами следующими соотношениями: $\vec{E} = (-1/c)(\partial A/\partial t) - \nabla\varphi$, $\vec{H} = \text{rot } A$. Получили часть силы Лоренца: $-e(\partial\varphi/\partial x_v) - (e/c)(\partial A_v/\partial t)$. Найдем перестановочное соотношение

$$[P_\mu, P_v] = -\frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{e}{c} p_\mu A_v + \frac{e}{c} A_\mu p_v - \frac{e}{c} p_v A_\mu - \frac{e}{c} A_v p_\mu \right\}.$$

Здесь учтено, что операторы p_μ и p_ν , а также A_μ и A_ν коммутируют между собой. После преобразований имеем

$$[P_\mu, P_\nu] = \frac{ie}{\hbar c} \{ (p_\nu A_\mu) - (p_\mu A_\nu) \} = \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu} \right) = \\ = \frac{e}{c} H_{\nu\mu}^*, \quad (25.12)$$

где $H_{\nu\mu}$ — пространственные компоненты четырехмерного тензора электромагнитного поля. Напомним, что этот тензор имеет вид

$$\{H_{ik}\} = \begin{pmatrix} 0 & H_z & -H_y & i\mathcal{E}_x \\ -H_z & 0 & H_x & i\mathcal{E}_y \\ H_y & -H_x & 0 & i\mathcal{E}_z \\ i\mathcal{E}_x & i\mathcal{E}_y & i\mathcal{E}_z & 0 \end{pmatrix}; \\ H_{ik} = \frac{\partial A_k}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_k}. \quad (25.13)$$

Запишем одну из компонент кинетического импульса, учитывая, что оператор скорости $\hat{v}_\nu = c\alpha_\nu$:

$$\frac{dP_x}{dt} = e \left(-\frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{e}{c} (\hat{v}_y H_z - \hat{v}_z H_y). \quad (25.14)$$

Вторая часть выражения (25.14) представляет собой x -компоненту магнитной части силы Лоренца $(e/c) \times (\hat{\mathbf{v}} \times \vec{\mathbf{H}})$. Окончательно получаем уравнения в операторной форме:

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = e \left(\vec{\mathcal{E}} + \frac{1}{c} \hat{\mathbf{v}} \times \vec{\mathbf{H}} \right). \quad (25.15)$$

Как видно из (25.15), уравнения движения сходны по форме с обычными уравнениями движения для релятивистского электрона в классической электродинамике.

25.4. Доказательство существования собственного магнитного момента и спина у релятивистского электрона

Доказательство существования собственного магнитного момента и спина у электрона лучше всего провести на основе так называемого квадрированного уравнения

*) $\mathbf{H}$ — не вектор.

Дирака. Если свободный электрон описывается уравнением Дирака $(\gamma_h p_h - im_0 c)\psi = 0$, то ψ удовлетворяет также уравнению $(\gamma_h p_h + im_0 c)(\gamma_h p_h - im_0 c)\psi = 0$. Перемножив операторы, получим

$$(p_k^2 + m_0^2 c^2)\psi = 0. \quad (25.16)$$

Уравнение (25.16) совпадает по виду с уравнением Клейна — Фока для свободной частицы (24.3). Отличие заключается в том, что ψ не есть скаляр, а состоит из четырех компонент и является биспинором. Уравнение (25.16) называется *квадрированным уравнением* Дирака для свободного электрона. Оказывается, что квадрированное уравнение Дирака не совпадает по виду с уравнением Клейна — Фока для случая, когда электрон находится в электромагнитном поле. Последнее можно записать в двух формах:

$$\left\{ \left(p_h - \frac{e}{c} A_h \right)^2 + m_0^2 c^2 \right\} \psi = 0; \quad (P_k^2 + m_0^2 c^2) \psi = 0, \quad (25.17)$$

где ψ — скаляр. Уравнение Дирака для электрона в электромагнитном поле $\{\gamma_h(p_h - (e/c)A_h) - im_0 c\}\psi = 0$ или

$$(\gamma_h P_h - im_0 c)\psi = 0. \quad (25.18)$$

Умножая (25.18) слева на оператор $\gamma_l P_l + im_0 c$, получаем

$$(\gamma_l P_l + im_0 c)(\gamma_h P_h - im_0 c)\psi = 0. \quad (25.19)$$

Преобразуем (25.19). Прежде всего учтем, что

$$\gamma_l P_l \gamma_h P_h = (1/2)(\gamma_l \gamma_h P_l P_h + \gamma_h \gamma_l P_h P_l)$$

(здесь суммирование по l и k ; k и l — немые индексы, и их можно поменять местами). Используя антикоммутативность матриц Дирака $\gamma_h \gamma_l + \gamma_l \gamma_h = 2\delta_{hl}$, имеем

$$\gamma_l P_l \gamma_h P_h = (1/2)\{\gamma_l \gamma_h (P_l P_h - P_h P_l) + 2\delta_{hl} P_h P_l\}. \quad (25.20)$$

Используем перестановочное соотношение между операторами P_l и P_h , которое для пространственных компонент P_μ и P_ν уже найдено и задается формулой (25.12). Учтем, что $(i/\hbar)(P_\mu P_\nu - P_\nu P_\mu) = [P_\mu, P_\nu]$. Таким образом,

$$P_l P_h - P_h P_l = (ie\hbar/c) H_{lh}. \quad (25.21)$$

Применив соотношения (25.20) и (25.21), преобразу-

зуем квадрированное уравнение Дирака (25.17) для релятивистского электрона в электромагнитном поле к виду

$$\left(P_k^2 + \frac{i e \hbar}{2c} \gamma_k \gamma_l H_{kl} + m_0^2 c^2\right) \psi = 0. \quad (25.22)$$

Заметим, что все решения уравнения (25.18) являются решениями уравнения (25.22), обратное не имеет места. Сравнивая (25.22) с уравнением Клейна — Фока (25.17), видим, что между ними есть различие. Чтобы установить физический смысл различных членов в уравнении (25.22), воспользуемся аналогией с классической электродинамикой. Исходя из классического равенства $P_k^2 + m_0^2 c^2 = 0$, можно установить функцию Гамильтона в нерелятивистском приближении. Поскольку $P_4 = (iE/c) - (e/c)A_4$, $P_{1,2,3} = p - (e/c)A$, функция H равна

$$H \equiv E = c \sqrt{(p - (e/c)A)^2 + m_0^2 c^2} + e\varphi \simeq \frac{(p - (e/c)A)^2}{2m_0} + m_0 c^2 + e\varphi^*). \quad (25.23)$$

Первый член в (25.23) представляет собой кинетическую энергию, второй — энергию покоя, третий — потенциальную энергию во внешнем поле. Такое же преобразование и такую же интерпретацию отдельных членов можно провести и в операторной форме, если исходить из операторного соотношения $P_k^2 + m_0^2 c^2 = 0$, входящего в уравнение (25.17). Проведем аналогичные преобразования с операторами, входящими в (25.22), чтобы найти физический смысл величины $(i e \hbar / 2c) \gamma_k \gamma_l H_{kl}$. Получим

$$\begin{aligned} \hat{H} &= c \sqrt{\left(p - \frac{e}{c} A\right)^2 + \gamma_k \gamma_l \frac{i e \hbar}{2c} H_{kl} + m_0^2 c^2} + e\varphi \simeq \\ &\simeq \frac{(p - (e/c)A)^2}{2m_0} + \frac{i e \hbar}{4m_0 c} \gamma_k \gamma_l H_{kl} + m_0 c^2 + e\varphi. \end{aligned} \quad (25.24)$$

Первый член означает оператор кинетической энергии, третий — энергию покоя, четвертый — энергию взаимодействия электрона с электрическим полем, второй член также должен быть оператором какой-то энергии.

*) Здесь мы использовали разложение $\sqrt{1 + (p - (e/c)A)^2/m_0^2 c^2}$ по биному Ньютона с учетом того, что скорость частицы $v \ll c$, и ограничились двумя первыми членами разложения (пренебрегая членами порядка малости $(v/c)^2$ и выше по сравнению с членом $(1/2) \times (p - (e/c)A)^2/m_0^2 c^2$).

Чтобы установить, оператором какой энергии он будет, преобразуем его следующим образом:

$$\frac{ie\hbar}{4m_0c} \gamma_k \gamma_l H_{kl} = \frac{ie\hbar}{2m_0c} \gamma_\mu \gamma_\nu H_{\mu\nu} + \frac{ie\hbar}{2m_0c} \gamma_4 \gamma_l H_{4l}, \quad (25.25)$$

где индексы μ, ν меняются циклически. Члены с индексами $l = 4$ и k , меняющимися от 1 до 4, будут такими же, как члены с индексами $k = 4$ и $l = 1, 2, 3, 4$. Учитывая все это, запишем в знаменателе не 4, а 2. Слагаемые с $l = 4$ и $k = 4$ равны нулю, так как $H_{44} = 0$. Оператор $i\gamma_4\gamma_\nu = \alpha_\nu$. Введем новые матрицы:

$$-i\gamma_1\gamma_2 = -i \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_1 \\ i\sigma_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_2 \\ i\sigma_2 & 0 \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} \sigma_1\sigma_2 & 0 \\ 0 & \sigma_1\sigma_2 \end{pmatrix}$$

и аналогичные матрицы для $-i\gamma_2\gamma_3$ и $-i\gamma_3\gamma_1$. Каждый элемент этих матриц — двухрядная матрица. Если учесть для матриц Паули (см. 24.2) соотношение $\sigma_1\sigma_2 = i\sigma_3$, получим

$$-i\gamma_1\gamma_2 = -i \begin{pmatrix} i\sigma_3 & 0 \\ 0 & i\sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \Sigma_3, \quad (25.25')$$

где Σ_3 — четырехрядная матрица. Аналогично находим матрицы $-i\gamma_2\gamma_3 = \Sigma_1$ и $-i\gamma_3\gamma_1 = \Sigma_2$. Нетрудно показать, что все эти матрицы обладают свойствами матриц Дирака: *антикоммутируют*, самосопряжены, квадраты их равны четырехмерным единичным матрицам, собственные значения равны ± 1 . Введем вектор Σ с компонентами $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$. Учитывая, что $H_{12} = H_z, H_{23} = H_x, H_{41} = i\mathcal{E}_x, H_{42} = i\mathcal{E}_y$ и т. д., можно записать (25.25) в виде

$$\begin{aligned} \frac{ie\hbar}{4m_0c} \gamma_k \gamma_l H_{kl} &= -\frac{e\hbar}{2m_0c} (\vec{\Sigma} \vec{H}) - \frac{ie\hbar}{2m_0c} (\alpha \vec{\mathcal{E}}) = \\ &= -(\vec{m}_s \vec{H}) - (d\vec{\mathcal{E}}). \end{aligned} \quad (25.26)$$

Из (25.26) видно, что первый член представляет собой дополнительную энергию взаимодействия какого-то магнитного момента $\vec{m}_s^*)$ с магнитным полем $\vec{H}$, а второй имеет вид энергии взаимодействия какого-то электрического дипольного момента с электрическим полем. Матрица α — эрмитов оператор, обладающий вещественны-

*) Определенный здесь оператор четырехкомпонентного магнитного момента обозначен через $\vec{m}_s$, в отличие от соответствующего двухкомпонентного оператора $\vec{m}$, задаваемого соотношением (24.21).

ми значениями, а второй член — неэрмитов оператор и физического смысла не имеет. Наличие этого члена в (25.26) и, следовательно, в (25.24) нарушает эрмитовость оператора H . Это можно объяснить тем обстоятельством, что совокупность решений уравнения (25.22) содержит такие функции, которые не могут описывать реальные состояния электрона (см. замечание к формуле (25.22)). Если пренебречь в (25.24) неэрмитовым членом, то оператор H станет эрмитовым и будет иметь смысл оператора полной энергии. Покажем, что это можно сделать,

так как $|(ie\hbar/2m_0c)(\alpha\vec{G})|$ меньше $|\overline{e\varphi}|$ в $(c/v)^2$ раз, где v — скорость электрона. Сначала учтем, что среднее значение скорости электрона $\overline{c\alpha} = v \ll c^{(*)}$. Если линейные размеры содержащей электрон системы обозначить через a , то имеет место $\hbar/a \simeq p = m_0v$ (см. 7.2). Потенциальная же энергия $e\varphi$ будет по порядку величины равна $e\mathcal{G}a$, и порядок величины отношения оравниваемых слагаемых равен

$$\frac{e\hbar v \mathcal{G}}{m_0 c^2} : e\mathcal{G}a = \frac{\hbar v}{m_0 c^2 a} = \frac{m_0 v a v}{m_0 c^2 a} = \left(\frac{v}{c}\right)^2. \quad (25.27)$$

Нетрудно показать, что отношение $|\vec{m}_s, \vec{H}| : |\overline{e\varphi}| \simeq v/c$, откуда следует: $|\vec{m}_s, \vec{H}| \gg |ie\hbar(\alpha\vec{G})/2m_0c|^{(**)}$. После пренебрежения неэрмитовым членом в (25.24) оператор H будет оператором энергии и все члены, входящие в (25.24), будут иметь смысл энергий.

Остановимся на интерпретации слагаемого в H , равного $-(e\hbar/2m_0c) \sum \vec{H}$. По аналогии с классической электродинамикой можно утверждать, что электрон должен обладать магнитным моментом, оператор которого

$$\vec{m}_s = \frac{e\hbar}{2m_0c} \sum, \quad (25.28)$$

откуда следует, что

$$m'_{sz} = \frac{e\hbar}{2m_0c} \sum_z. \quad (25.29)$$

Из (25.29) и выражения (25.25') для $\Sigma_3 = \Sigma_z$ вытекает, что собственные значения проекции магнитного момента

^{*)} Это условие предполагалось выполненным уже при получении формул (25.23) и (25.24).

^{**) В предположении, что поля $\mathcal{G}$ и H одинакового порядка по величине.}

$m'_{sz} = \pm (e\hbar/2m_0c)$, т. е. равны по величине магнетону Бора.

Так как электрон обладает зарядом, то естественно предположить, что оператор собственного магнитного момента $\vec{m}_s$ пропорционален некоторому оператору неизвестного механического момента S , т. е. $\vec{m}_s \sim S$. Последний должен быть в свою очередь пропорционален матричному оператору Σ (это следует из (25.28), т. е. $S \sim \Sigma$, $S = b\Sigma$, где b — число). Пока нельзя сказать, чему равен оператор S , называемый оператором собственного механического момента или спина электрона.

Нахождение оператора спина сводится к определению коэффициента b в выражении $S = b\Sigma$. Рассмотрим случай, когда электрон находится в центральном поле. Тогда оператор Гамильтона для релятивистского электрона в этом поле будет равен

$$H = c\alpha_v p_v + m_0 c^2 \alpha_4 + U(r), \quad (25.30)$$

где $U(r)$ — потенциальная энергия электрона.

Из классической физики и нерелятивистской квантовой механики известно, что момент количества движения частиц в центральном поле должен сохраняться (т. е. производная от оператора момента количества движения по времени должна равняться нулю). Возьмем производную по времени от L_z и посмотрим, будет ли она равна нулю в релятивистском случае. Итак, $dL_z/dt = [H, L_z] = c\alpha_v [p_v, x p_y - y p_x]$ (L_z коммутирует с $U(r)$ и α_4). Получим только два члена:

$$dL_z/dt = c(\alpha_1 p_y - \alpha_2 p_x) \neq 0. \quad (25.31)$$

Орбитальный момент количества движения не является интегралом движения, так как $dL_z/dt \neq 0$. Отсюда вытекает, что орбитальный момент количества движения не может быть полным моментом количества движения. К нему необходимо добавить еще какой-то момент, чтобы получить полный. Есть все основания полагать, что это будет S . Найдём производную по времени от оператора Σ_z :

$$d\Sigma_z/dt = [H, \Sigma_z] = c p_v [\alpha_v, \Sigma_z] = c p_v [i\gamma_4 \gamma_v, -i\gamma_1 \gamma_2].$$

Учитываем, что $\Sigma_z = -i\gamma_1 \gamma_2$, α_v коммутирует с $U(r)$ и $\alpha_4 = \gamma_4$ (так как γ_1 и γ_2 антикоммутируют с γ_4 , а их про-

изведение коммутирует с γ_4). Рассмотрим коммутативность Σ_z с α_v . Коммутативное соотношение $[i\gamma_4\gamma_v, -i\gamma_1\gamma_2]$ зависит от значения v . Пусть $v=1$, тогда $(i/\hbar)(\gamma_4\gamma_1\gamma_1\gamma_2 - \gamma_1\gamma_2\gamma_4\gamma_1) = 2\alpha_2/\hbar$, так как $\gamma_1^2 = 1$, а $\gamma_4\gamma_2 - \gamma_2\gamma_4 = 2\gamma_4\gamma_2$. Положим $v=3$. Тогда $(i/\hbar)(\gamma_4\gamma_3\gamma_1\gamma_2 - \gamma_1\gamma_2\gamma_4\gamma_3) = 0$. Пусть $v=2$, тогда $[i\gamma_4\gamma_2, -i\gamma_1\gamma_2] = -2\alpha_1/\hbar$. Учитывая все эти коммутативные соотношения, получаем

$$\frac{d\Sigma_z}{dt} = [H, \Sigma_z] = \frac{-2c}{\hbar} (\alpha_1 p_y - \alpha_2 p_x). \quad (25.32)$$

Сравнивая (25.32) с производной dL_z/dt , видим, что если положить в соотношении $S = b\Sigma$ константу b равной $\hbar/2$, то оператор $J_z = L_z + (\hbar/2)\Sigma_z$ будет сохраняться, так как $dJ_z/dt = 0$. Аналогично доказываются равенства $dJ_x/dt = 0$ и $dJ_y/dt = 0$. Следовательно, имеет место $dJ/dt = 0$ и оператором спина будет

$$S = \frac{\hbar}{2} \Sigma. \quad (25.33)$$

Оператор S удовлетворяет обычным соотношениям для моментов

$$[S_x, S_y] = -S_z; [S_y, S_z] = -S_x; [S_z, S_x] = -S_y. \quad (25.34)$$

Покажем это на примере первого из соотношений (25.34):

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= \frac{\hbar^2}{4} [\Sigma_x, \Sigma_y] = -\frac{i\hbar}{4} (\gamma_3 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_1 - \gamma_3 \gamma_1 \gamma_3 \gamma_2) = \\ &= \frac{-2i\hbar}{4} \gamma_1 \gamma_2 = -S_z. \end{aligned} \quad (25.35)$$

Оператор S^2 представляет собой диагональную матрицу

$$S^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\Sigma_x^2 + \Sigma_y^2 + \Sigma_z^2) = \frac{3\hbar^2}{4} I, \quad (25.36)$$

где I — единичная четырехрядная матрица. Поэтому имеют место соотношения

$$[S^2, S_x] = [S^2, S_y] = [S^2, S_z] = 0. \quad (25.37)$$

Собственное значение квадрата оператора S равно $S^2 = (1/2) \{ (1/2) + 1 \} \hbar^2$, т. е. спин электрона равен $1/2$. Собственные значения оператора S_z равны $m_s \hbar$, где $m_s = \pm 1/2$ (напомним, что $\Sigma_z = \pm 1$).

Наконец, следует отметить, что *гиромангнитное* отно-

шение — отношение собственного магнитного момента к спину — равно $\vec{m}_s/S = e/m_0c$, т. е. оно такое, какое получается из опыта, например, Эйнштейна — де Гааза.

25.5. Квантование полного момента количества движения. Сложение моментов

Покажем, что оператор $J = L + S$ обладает основными коммутативными свойствами для моментов

$$[J_x, J_y] = -J_z; [J_y, J_z] = -J_x; [J_z, J_x] = -J_y; \quad (25.38)$$

$$[J^2, J_z] = [J^2, J_y] = [J^2, J_x] = 0. \quad (25.39)$$

Докажем правильность первых коммутативных соотношений в (25.38) и (25.39), используя аналогичные коммутативные свойства моментов L и S (см. (8.87) и (24.8)) и коммутативное соотношение $[L, S] = 0$ (так как L и S действуют на различные переменные). Итак,

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= [L_x + S_x, L_y + S_y] = [L_x, L_y] + \\ &+ [S_x, S_y] = -(L_z + S_z) = -J_z; \\ [J^2, J_z] &= [L^2 + 2LS + S^2, L_z + S_z] = 2[LS, L_z + S_z] = \\ &= 2(L_yS_x - L_xS_y + L_xS_y - L_yS_x) = 0. \end{aligned}$$

Остальные коммутативные соотношения в (25.38) и (25.39) доказываются аналогично.

Нетрудно показать (см. дополнение XV), что в случае оператора любого момента количества движения J , удовлетворяющего коммутативным соотношениям (25.38) и (25.39), уравнения для собственных значений и общих собственных функций операторов J^2 и J_z имеют вид

$$J^2\Phi_{j,m_j} = j(j+1)\hbar^2\Phi_{j,m_j}; \quad (25.40)$$

$$J_z\Phi_{j,m_j} = m_j\hbar\Phi_{j,m_j} \quad (25.41)$$

где квантовое число j принимает все положительные целые (начиная с нуля) или полуцелые значения, а квантовое число m_j принимает $2j+1$ значений, лежащих в пределах $-j \leq m_j \leq j$:

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (25.42)$$

В частности, собственными значениями такого же

типа обладают известные нам операторы L^2 , L_z и S^2 , S_z и должны обладать операторы $J^2 = (L + S)^2$ и $J_z = L_z + S_z$. Будем считать, что с последними операторами мы и имеем дело в формулах (25.40) и (25.41).

Так как $[L_z, S_z] = 0$, то

$$m_j \hbar = m \hbar + m_s \hbar = (m + m_s) \hbar. \quad (25.43)$$

Поскольку $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$, легко заметить, что все возможные значения m_j , составленные по формуле (25.43), можно разместить в двух последовательностях:

- 1) $m_j = -\left(l + \frac{1}{2}\right), -\left(l + \frac{1}{2}\right) + 1, \dots, \left(l + \frac{1}{2} - 1\right), \left(l + \frac{1}{2}\right);$
- 2) $m_j = -\left(l - \frac{1}{2}\right), -\left(l - \frac{1}{2}\right) + 1, \dots, \left(l - \frac{1}{2} - 1\right), \left(l - \frac{1}{2}\right).$

Отсюда вытекает с учетом (25.42), что

$$j = l \pm 1/2. \quad (25.44)$$

Таким образом, собственные значения оператора квадрата полного момента $J^2 = (L + S)^2$ и его проекции $J_z = L_z + S_z$ полностью определены.

Рассмотрим теперь общие собственные функции операторов J^2 и J_z . Если учесть соотношения $[L^2, J_z] = 0$, $[S^2, J_z] = 0$, то очевидно, что произведение общих собственных функций операторов L^2 , L_z и S^2 , S_z будет удовлетворять уравнению (25.41). Общими собственными функциями операторов L^2 и L_z являются шаровые функции $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Общие же собственные функции операторов S^2 и S_z нетрудно найти. Так как оператор S^2 представляет собой кратную единичной четырехрядную матрицу (25.36), то уравнению для собственных функций и собственных значений этого оператора удовлетворяет любая четырехрядная матрица-столбец. Найдем собственную четырехрядную матрицу-столбец оператора $S_z = (\hbar/2) \Sigma_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix}$, собственные значения которого

известны и равны $S_z' = \pm \hbar/2$. Если обозначим указанную собственную четырехрядную матрицу через ξ_{m_s} , то должно быть

$$S_z \xi_{m_s=\pm 1/2} = \pm (\hbar/2) \xi_{m_s=\pm 1/2}. \quad (25.45)$$

Представляя (25.45) в явном виде и полагая неизвестные четырехмерные матрицы-столбцы равными

$$\xi_{m_s=\pm 1/2} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix},$$

уравнение (25.45) легко решить. Решениями будут

$$\xi_{m_s=1/2} = \frac{1}{\sqrt{a^2+b^2}} \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ b \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \xi_{m_s=-1/2} = \frac{1}{\sqrt{a_1^2+b_1^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ a_1 \\ 0 \\ b_1 \end{pmatrix}. \quad (25.46)$$

Множители $1/\sqrt{a^2+b^2}$ и $1/\sqrt{a_1^2+b_1^2}$ появились из-за наложения на $\xi_{m_s=\pm 1/2}$ условия нормировки $\xi_{m_s=\pm 1/2}^+ \times \xi_{m_s=\pm 1/2} = 1$, где $\xi_{m_s}^+$ — матрицы-строки, равные $(u_1^*, u_2^*, u_3^*, u_4^*)$.

Итак, решения уравнения (25.41) — произведения $Y_l^m \xi_{m_s}$ при $m_s = \pm 1/2$ и их линейные комбинации с произвольными коэффициентами. Однако лишь две из этих линейных комбинаций, причем с определенными коэффициентами, как показывает общая теория сложения моментов (см. дополнение XVI), являются одновременно и решениями уравнения (25.40). Они имеют вид

$$\begin{aligned} & \Phi_{l, m_j}(\vartheta, \varphi) = \\ & = \sum_{m_s} C_{l, S=1/2, m=m_j-m_s, m_s}^{j, m_j} Y_l^{m=m_j-m_s}(\vartheta, \varphi) \xi_{m_s}, \end{aligned} \quad (25.47)$$

где так называемые коэффициенты Клебша—Гордана равны

$$\begin{aligned} C_{l, S=1/2, m=m_j+1/2, m_s=-1/2}^{j=l-1/2, m_j} &= C_{l, S=1/2, m=m_j-1/2, m_s=1/2}^{j=l+1/2, m_j} = \\ &= \sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}; \end{aligned} \quad (25.48)$$

$$C_{l, S=1/2, m=m_j+1/2, m_s=-1/2}^{j=l+1/2, m_j} = -C_{l, S=1/2, m=m_j-1/2, m_s=1/2}^{j=l-1/2, m_j} = \\ = \sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}. \quad (25.49)$$

25.6. Бесспиновая частица в электромагнитном поле

Как уже упоминалось (см. (25.17)), уравнение Клейна — Фока для бесспиновой частицы, находящейся в электромагнитном поле, имеет вид

$$\left\{ (p_k - \frac{e}{c} A_k)^2 + M_0^2 c^2 \right\} \psi = 0,$$

где M_0 — масса покоя этой частицы. Это уравнение можно записать в следующей форме, учитывая, что $p_k = -i\hbar \nabla_k$, и разделив его на $\hbar^2$:

$$\left\{ \left(\nabla_k - \frac{ie}{\hbar c} A_k \right)^2 - \kappa'^2 \right\} \psi = 0, \quad (25.50)$$

где $\kappa' = M_0 c / \hbar$.

Возьмем комплексное сопряжение от (25.50)

$$\left\{ \left(\nabla_k - \frac{ie}{\hbar c} A_k \right)^{2*} - \kappa'^2 \right\} \psi^* = 0. \quad (25.51)$$

Умножая (25.50) на $(-i\hbar/2M_0)\psi^*$, а (25.51) — на $(-i\hbar/2M_0)\psi$ и вычитая из первого уравнения второе после простых преобразований, получаем уравнение непрерывности в четырехмерном виде

$$\nabla_h j_h = 0, \quad (25.52)$$

где

$$j_h = \frac{i\hbar}{2M_0} (\psi \nabla_h \psi^* - \psi^* \nabla_h \psi) - \frac{e A_h}{M_0 c} |\psi|^2, \quad (25.53)$$

причем первые три компоненты j_h , т. е. плотность тока вероятности

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2M_0} (\vec{\psi} \nabla \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi) - \frac{e \mathbf{A}}{M_0 c} |\psi|^2, \quad (25.54)$$

совпадают по форме с соответствующим нерелятивистским выражением (8.29). Четвертая же компонента связана с плотностью вероятности ρ соотношением $j_4 = i c \rho$. Плотность тока заряда $\mathbf{j}_c = e \mathbf{j}$ и плотность заряда ρ_e тогда соответственно равны

$$\mathbf{j}_e = \frac{ie\hbar}{2M_0} (\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi) - \frac{e^2 \mathbf{A}}{M_0 c} |\psi|^2; \quad (25.55)$$

$$\rho_e = \frac{-ie\hbar}{2M_0 c^2} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) - \frac{e^2 \varphi}{M_0 c^2} |\psi|^2. \quad (25.56)$$

Как известно, электромагнитное поле не меняется при градиентном преобразовании

$$A_h = A'_h + \frac{\partial \chi}{\partial x_h}, \quad (25.57)$$

где χ — произвольная функция от координат и времени. Ввиду того что справедливо равенство

$$\left(\nabla_h - \frac{ie}{\hbar c} A_h \right) e^{ie\chi/\hbar c} \psi = e^{ie\chi/\hbar c} \left(\nabla_h - \frac{ie}{\hbar c} A'_h \right) \psi', \quad (25.58)$$

при сопутствующем унитарном преобразовании волновой функции

$$\psi = \psi' e^{(ie/\hbar c) \chi} \quad (25.59)$$

вид уравнения (25.50) не будет меняться. Унитарные же преобразования волновых функций не меняют тех результатов расчетов с помощью этих функций, которые сравниваются с экспериментом (см. 8.6).

Предположим, что бесспиновая частица обладает определенным положительным зарядом $e > 0$ и находится в стационарном состоянии с энергией $E > 0$, так что зависимость ее волновой функции от времени будет задаваться соотношением

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{(-i/\hbar) Et}. \quad (25.60)$$

Подставляя (25.60) в (25.56), имеем

$$\rho_e = \frac{e(E - e\varphi)}{M_0 c^2} |\psi|^2. \quad (25.61)$$

Из (25.61) видно, что знак плотности заряда будет положительным в случае, когда $E > e\varphi$, т. е. при не очень больших энергиях взаимодействия частицы с электромагнитным полем. Если это поле настолько велико, что $E < e\varphi$, то знак плотности заряда изменится. Изменение знака ρ_e будет указывать на то, что одночастичное описание бесспиновой частицы уже невозможно. Квантовая теория в этом случае должна строиться с учетом превращения одних частиц в другие, что и делается в квантовой электродинамике и квантовой теории волновых полей.

Такой же вывод получим, если будем рассматривать решения стационарных задач с $E < 0$. Это будут отрицательно-частотные решения уравнения Клейна — Фока. Как указывалось в (24.1), они описывают частицы с противоположным знаком заряда. Тогда надо произвести в (25.61) замену $E \rightarrow -E$ и $e \rightarrow -e$. В результате формула (25.61) остается неизменной, вновь появляется та же двужначность плотности заряда, которая уже рассмотрена выше.

§ 26. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА В ЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

26.1. Электрон в отсутствие полей

Напишем уравнение Дирака для свободного электрона в виде временного уравнения Шредингера (см. (24.48)):

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} = (c\alpha p + m_0 c^2 \alpha_4) \psi(x, y, z, t), \quad (26.1)$$

где α — вектор с компонентами α_1, α_2 и α_3 , задаваемый матрицей $\begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}$.

Оператор $H = c\alpha p + m_0 c^2 \alpha_4$ не зависит явно от времени, и свободный электрон может находиться лишь в стационарных состояниях. Временная зависимость волновой функции гармоническая, т. е. $\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \times \times e^{(-i/\hbar)Et}$, где E — полная энергия. Координатная же часть волновой функции удовлетворяет уравнению (см. (24.50))

$$(c\alpha p + m_0 c^2 \alpha_4) \psi = E\psi. \quad (26.2)$$

На основании общей теории (см. 8.7) известно, что для точного установления состояния электрона необходимо знать определенные значения полного набора характеризующих его физических величин. Операторы, изображающие эти физические величины, должны быть независимыми друг от друга и являться интегралами движения (см. 8.7). В качестве полного набора таких операторов можно взять операторы H и компоненты импульса p_x, p_y, p_z , а также оператор скалярного произведения вектора спина на вектор импульса, равного

$$P = Sp = S_x p_x + S_y p_y + S_z p_z, \quad (26.3)$$

так как имеют место соотношения

$$\frac{dp_x}{dt} = [H, p_x] = 0; \quad \frac{dp_y}{dt} = [H, p_y] = 0; \\ \frac{dp_z}{dt} = [H, p_z] = 0; \quad (26.4)$$

$$\frac{dP}{dt} = [H, P] = 0; \quad (26.5)$$

$$[p, p] = 0; [P, p] = 0. \quad (26.6)$$

Коммутативные соотношения (26.4) и (26.6) очевидны. Правильность коммутативного соотношения (26.5) докажем:

$$[H, P] = \left[c\alpha p + m_0 c^2 \alpha_4, \frac{\hbar}{2} (\sum_x p_x + \sum_y p_y + \sum_z p_z) \right] = \\ = c p_z (\alpha_2 p_x - \alpha_1 p_y) + c p_y (\alpha_1 p_z - \alpha_3 p_x) + c p_x (\alpha_2 p_z - \alpha_3 p_y) = 0.$$

При доказательстве использованы соотношения типа (25.32). Таким образом, наряду с уравнением (26.2) должны выполняться уравнения

$$p_x \psi = p'_x \psi; \quad p_y \psi = p'_y \psi; \quad p_z \psi = p'_z \psi; \quad P \psi = P' \psi. \quad (26.7)$$

Первым трем уравнениям удовлетворяет пространственная часть волны де Бройля в виде

$$\psi = u e^{(i/\hbar) P' r} \equiv \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} e^{(i/\hbar) (p'_x x + p'_y y + p'_z z)} \quad (26.8)$$

с неизвестными компонентами амплитуды u_1, u_2, u_3 и u_4 . Подставляя (26.8) в (26.2) и в последнее из соотношений (26.7), получаем фактически две совместные системы алгебраических линейных однородных уравнений для этих компонент:

$$(c\alpha p' + m_0 c^2 \alpha_4) u = E u; \quad (26.9)$$

$$(Sp') u = P' u. \quad (26.10)$$

Решая систему однородных алгебраических уравне-

ний (26.10), можно получить собственные значения оператора P , равные

$$P' = \pm \frac{\hbar}{2} \sqrt{(p'_x)^2 + (p'_y)^2 + (p'_z)^2} = \pm \frac{\hbar}{2} |p'|. \quad (26.11)$$

Действительно, напишем систему уравнений (26.10) в явном виде, учитывая, что $S = \frac{\hbar}{2} \Sigma \equiv \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}$, где матрица σ задается матрицами Паули (см. 24.2). Разделив (26.10) на $\hbar/2$ и обозначив $2P'/\hbar = \lambda$, после переноса λu на левую сторону будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} \lambda u_1 + 0 \cdot u_2 + p'_z u_3 + (p'_x - ip'_y) u_4 &= 0; \\ 0 \cdot u_1 + \lambda u_2 + (p'_x + ip'_y) u_3 - p'_z u_4 &= 0; \\ p'_z u_1 + (p'_x - ip'_y) u_2 + \lambda u_3 + 0 \cdot u_4 &= 0; \\ (p'_x + ip'_y) u_1 - p'_z u_2 + 0 \cdot u_3 + \lambda u_4 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (26.10')$$

Чтобы система (26.10') имела ненулевое решение, детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных u_1, u_2, u_3, u_4 , должен равняться нулю. Вычисляя детерминант, получаем

$$\lambda^4 + 2\lambda^2(p_x'^2 + p_y'^2 + p_z'^2) + (p_x'^2 + p_y'^2 + p_z'^2)^2 = 0,$$

откуда $\lambda = \pm \sqrt{p_x'^2 + p_y'^2 + p_z'^2}$ и, следовательно, имеет место соотношение (26.11). Так как и компоненты импульса и сам импульс сохраняются во времени при движении свободного электрона, то сохранение оператора P во времени можно интерпретировать на основании (26.11) как сохранение проекции спина на направление движения.

Для простоты дальнейших расчетов выберем ось z в направлении движения. Тогда системы (26.9) и (26.10) (после сокращения на p'_z) примут вид

$$(c \alpha_3 p'_z + m_0 c^2 \alpha_4) u = E u; \quad (26.12)$$

$$S_z u = \pm (\hbar/2) u. \quad (26.13)$$

Система алгебраических уравнений (26.13) представляет собой уравнение для собственных функций оператора S_z и нами решена в 25.5. Воспользуемся этими результатами для решения системы алгебраических уравнений (26.12). С этой целью распишем последнюю (с учетом

явного вида матрицы α_3 (см. 24.4)) в компонентах u_1 , u_2 , u_3 и u_4 :

$$\left. \begin{aligned} (-E + m_0 c^2) u_1 + 0 \cdot u_2 + c p'_z u_3 + 0 \cdot u_4 &= 0; \\ 0 \cdot u_1 + (-E + m_0 c^2) u_2 + 0 \cdot u_3 - c p'_z u_4 &= 0; \\ -c p'_z u_1 + 0 \cdot u_2 + (E + m_0 c^2) u_3 + 0 \cdot u_4 &= 0; \\ 0 \cdot u_1 + c p'_z u_2 + 0 \cdot u_3 + (E + m_0 c^2) u_4 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (26.12')$$

Система (26.12') имеет ненулевые решения, так как равенство нулю детерминанта, составленного из коэффициентов при неизвестных и равного $(E^2 - c^2 (p'_z)^2 - m_0^2 c^4)^2 = 0$, выполняется автоматически из-за известного релятивистского соотношения между импульсом и энергией $E^2 = c^2 (p'^2 + m_0^2 c^2)$, о чем уже упоминалось в 24.3. Имеются четыре типа решений системы (26.12) (или (26.12')), соответствующие двум знакам энергии и двум проекциям спина на ось z (на направление движения). Найдем их явный вид.

1. Пусть $E_+ = E = +c\sqrt{(p'_z)^2 + m_0^2 c^2}$, $S'_z = \hbar/2$. Тогда $u_2 = u_4 = 0$ (см. (25.46)) и из (26.12') следует

$$u_3 = \frac{E - m_0 c^2}{c p'_z} u_1 \equiv \frac{c p'_z}{E + m_0 c^2} u_1 = \frac{c p'_z}{E + m_0 c^2} b_1, \quad (26.13')$$

если положим $u_1 = b_1$, где b_1 — константа, определяемая нормировкой $|u_1|^2 + |u_3|^2 = 1$ и равная

$$b_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{1 + (c p'_z / (E + m_0 c^2))^2}}. \quad (26.14)$$

2. Допустим теперь, что $S'_z = -\hbar/2$. Энергия снова равна $E_+ = E$. Тогда $u_3 = 0$ и из (26.12') имеем

$$u_4 = \frac{-c p'_z}{E + m_0 c^2} u_2 \equiv \frac{m_0 c^2 - E}{-c p'_z} u_2 = \frac{E - m_0 c^2}{c p'_z} b_2, \quad (26.15)$$

если $u_2 = b_2$. Константа b_2 определяется нормировкой и с точностью до знака равна константе b_1 , задаваемой (26.14).

3. Положим $E_- \equiv -E = -c\sqrt{(p'_z)^2 + m_0^2 c^2}$ и $S'_z = \hbar/2$. Тогда $u_2 = u_4 = 0$ и отличными от нуля будут $u_1 = b_3$ и

$$u_3 = -\frac{E + m_0 c^2}{c p'_z} b_3 = -\frac{c p'_z}{E - m_0 c^2} b_3. \quad (26.16)$$

4. Пусть снова $E_- = -E$, но $S_z = -\hbar/2$. Тогда $u_1 = u_3 = 0$ и отличными от нуля будут $u_2 = b_4$ и

$$u_4 = -\frac{E + m_0 c^2}{c p'_z} b_4 = -\frac{c p'_z}{E - m_0 c^2} b_4. \quad (26.16')$$

Полагая $|u|^2 = 1$, находим, что константы b_3 и b_4 равны друг другу с точностью до знака и задаются формулой

$$|b_3| = |b_4| = \frac{1}{\sqrt{1 + (c p'_z / (E - m_0 c^2))^2}}. \quad (26.17)$$

Из формул (26.13') и (26.15) следует, что при $E_+ = c \sqrt{p_z'^2 + m_0^2 c^2}$ в нерелятивистском приближении, когда $c |p'_z| \ll m_0 c^2$, компоненты u_3 и u_4 будут значительно меньше компонент u_1 и u_2 ($u_3 \simeq (v/c) u_1$, $u_4 \simeq (v/c) u_2$). Обратное утверждение имеет место, как видно из (26.16) и (26.16'), при $E_- = -c \sqrt{(p'_z)^2 + m_0^2 c^2}$.

Из изложенного вытекает, что решением уравнения Дирака (26.1) в случае движения электрона в направлении оси z будет волна де Бройля с амплитудой u , имеющей вид матрицы-столбца с компонентами, задаваемыми формулами (26.13)–(26.17) в зависимости от знака энергии и значений проекции спина на направление движения. Волна де Бройля, нормированная по отрезку периодичности, имеет вид

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{L}} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} e^{(-i/\hbar)(\pm Et - p'_z z)}, \quad (26.18)$$

где $p'_z = (2\pi\hbar/L) n$, $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$; $E = c \sqrt{p_z'^2 + m_0^2 c^2}$. Наличие четырех компонент у волновой функции объясняется тем, что у релятивистского электрона кроме степеней свободы x, y, z имеются *дополнительные* степени свободы, связанные с возможными двумя проекциями спина и двумя знаками полной энергии E . Интерпретация решений уравнений (26.9) и (26.10) с $E < 0$ давалась в 24.6 и 25.1.

В заключение покажем, что расчет среднего значения оператора скорости $\overline{dz/dt} = c \alpha_z$ с помощью функции (26.18) при конкретных нормированных значениях u_1, u_2, u_3 и u_4 ,

задаваемых одним из соотношений (26.13') — (26.17), дает результат $\overline{dz/dt} = c\alpha_3 < c$.

Пусть свободный электрон описывается волновой функцией (26.18) с амплитудой u , задаваемой, например, соотношениями (26.13') и (26.14). Тогда

$$\begin{aligned}\overline{\frac{dz}{dt}} &= c\alpha_3 = c(\Psi, \alpha_3 \Psi^*) = c\left(u, \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{pmatrix} u\right) = c(u_1^* u_3 + u_3^* u_1) = \\ &= \frac{2c^2 p_z' (E + m_0 c^2)}{(E + m_0 c^2)^2 + c^2 p_z'^2} = \frac{2c^2 p_z' (E + m_0 c^2)}{2E^2 + 2Em_0 c^2} = \frac{c^2 p_z'}{E} = \\ &= \frac{cp_z'}{\sqrt{p_z'^2 + m_0^2 c^2}} < c, \end{aligned} \quad (26.19)$$

что и требовалось доказать. В нерелятивистском приближении из (26.19) следует

$$c\alpha_3 \simeq \frac{cp_z'}{m_0 c} \simeq \frac{p_z'}{m_0}. \quad (26.19')$$

26.2. Релятивистский электрон в кулоновском поле ядра. Водородоподобные атомы

Поставим задачу — найти волновые функции и энергетические уровни релятивистского электрона, движущегося в кулоновском поле ядра водородоподобного атома (т. е. задачу, аналогичную той, которая решалась в нерелятивистской квантовой механике). С этой целью необходимо решить уравнение

$$(c\alpha p + m_0 c^2 \alpha_4 - Ze^2/r)\psi = E\psi, \quad (26.20)$$

где оператор Гамильтона взят в виде (25.30) с учетом того, что $U(r) = -Ze^2/r$ и полная энергия электрона $E > 0$. Напомним, что ψ состоит из четырех компонент; α_v ($v = 1, 2, 3$) и α_4 — четырехрядные матрицы.

Так как релятивистский электрон с определенным знаком энергии обладает четырьмя степенями свободы, для нахождения его волновой функции необходимо использовать четыре интеграла движения. Основным интегралом движения будет, конечно, оператор H , входящий в уравнение (26.20), т. е. $H = c\alpha p + m_0 c^2 \alpha_4 - Ze^2/r$. В качестве следующих двух могут быть взяты операторы $J^2 = (L + S)^2$ и $J_z = L_z + S_z$ (см. 25.4), и надо решать совместно с уравнением (26.20) уравнения

$$J^2\psi = j(j+1)\hbar^2\psi; \quad (26.21)$$

$$J_z\psi = m_j\hbar\psi. \quad (26.22)$$

В качестве четвертого интеграла движения удобно взять оператор [6]

$$K = \alpha_4(L\Sigma + \hbar), \quad (26.23)$$

который коммутирует с операторами H , J^2 и J_z . Нетрудно показать коммутативность оператора K с J_z . В самом деле, учитывая, что $J_z = L_z + S_z$ и α_4 коммутирует со всеми операторами, входящими в Σ и J , получаем

$$\begin{aligned} [\alpha_4(L\Sigma + \hbar), J_z] &= \frac{2}{\hbar}\alpha_4[LS, J_z] = \frac{1}{\hbar}\alpha_4[J^2 - L^2 - S^2, J_z] = \\ &= \frac{1}{\hbar}\alpha_4\{[J^2, J_z] - [L^2, L_z + S_z] - [S^2, L_z + S_z]\} = 0. \end{aligned}$$

Здесь использованы коммутативные соотношения для моментов (см. (25.34) и (25.38)). Аналогично доказывается коммутативность K с J_x и J_y . Коммутативность K с J приводит к коммутативности с J^2 . Коммутативность K с H доказывается на основании соотношения (см. дополнение XVII)

$$(\alpha\rho)(\Sigma L) + (\Sigma L)(\alpha\rho) = -2\hbar(\alpha\rho). \quad (26.24)$$

Из (26.24) следует, что операторы $\Sigma L + \hbar$ и $\alpha\rho$ антикоммутируют, а операторы $K = \alpha_4\{(\Sigma L) + \hbar\}$ и $\alpha\rho$ коммутируют. Итак, коммутативность K с оператором $\alpha\rho$ доказана. Коммутативность его с остальными членами H очевидна.

Следовательно, к уравнениям (26.20) — (26.22) добавится еще одно уравнение:

$$K\psi = K'\psi, \quad (26.25)$$

где K' — собственное значение оператора K . Собственные значения K' нетрудно найти, если сравним операторы J^2 и K^2 :

$$J^2 = \left(L + \frac{1}{2}\hbar\Sigma\right)^2 = L^2 + \hbar\Sigma L + \frac{3\hbar^2}{4}; \quad (26.26)$$

$$K^2 = \alpha_4^2(\Sigma L + \hbar)^2 = L^2 - \hbar\Sigma L + 2\Sigma L\hbar + \hbar^2 = J^2 + \frac{\hbar^2}{4}. \quad (26.27)$$

Из (26.27) вытекает, что $K'^2 = j(j+1)\hbar^2 + \hbar^2/4 = (j+1/2)^2\hbar^2$ и

$$K' = \pm(j+1/2)\hbar \equiv \kappa\hbar, \quad (26.28)$$

где κ — так называемое релятивистское квантовое число ($|\kappa| = j + 1/2$). Причем, как показано в дополнении XVII, $\kappa = -(l + 1)$ при $j = l + 1/2$ и $\kappa = l$ при $j = l - 1/2$. Не будем здесь решать уравнений (26.20)–(26.22), (26.25) (это делается в дополнении XVII), а приведем лишь некоторые из наиболее важных результатов, полученных при их решении. Остановимся подробнее на выводе формулы для дискретных энергетических уровней релятивистского электрона в водородоподобном атоме.

Волновые функции ψ , являющиеся общими собственными функциями операторов J^2 , J_z и K ,

$$\begin{aligned}\psi &= \begin{pmatrix} f_{\kappa=-(l+1)}(r) Y_{l=l+1/2, l+1, m_j} \\ g_{\kappa=-(l+1)}(r) Y_{l=l+1/2, l, m_j} \end{pmatrix}; \\ \psi &= \begin{pmatrix} f_{\kappa=l}(r) Y_{l=l-1/2, l-1, m_j} \\ g_{\kappa=l}(r) Y_{l=l-1/2, l, m_j} \end{pmatrix},\end{aligned}\quad (26.29)$$

где $f_{\kappa}(r)$ и $g_{\kappa}(r)$ — две различные радиальные функции, удовлетворяющие следующим дифференциальным уравнениям (см. дополнение XVII)

$$\begin{aligned}\frac{1}{\hbar c} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - m_0 c^2 \right) f_{\kappa}(r) + \left(\frac{dg_{\kappa}(r)}{dr} + (1 + \kappa) \frac{g_{\kappa}(r)}{r} \right) &= 0; \\ \frac{1}{\hbar c} \left(E + \frac{Ze^2}{r} + m_0 c^2 \right) g_{\kappa}(r) - \left(\frac{df_{\kappa}(r)}{dr} + (1 - \kappa) \frac{f_{\kappa}(r)}{r} \right) &= 0,\end{aligned}\quad (26.30)$$

а двухкомпонентные угловые части волновой функции — так называемые шаровые спиноры, являющиеся общими собственными функциями операторов J^2 , J_z и L^2 и связанные с шаровыми функциями зависимостью

$$Y_{l, l, m_j} = \begin{pmatrix} C_{l, s=1/2, m=m_j-1/2, m_s=1/2}^{l, m_j} Y_l^{m=m_j-1/2} \\ C_{l, s=1/2, m=m_j+1/2, m_s=-1/2}^{l, m_j} Y_l^{m=m_j+1/2} \end{pmatrix}, \quad (26.31)$$

где $j = l \pm 1/2$, $C_{l, s=1/2, m=m_j \mp 1/2, m_s=\pm 1/2}^{j=l \pm 1/2, m_j}$ — коэффициенты Клебша — Гордана в теории сложения моментов L и S , задаваемые формулами (25.48) и (25.49) (см. дополнения XVI и XVII).

Перейдем к нахождению дискретных энергетических уровней электрона. В нерелятивистской квантовой механике дискретные уровни энергии у электрона в водородоподобном атоме получались при решении дифференци-

ального уравнения для радиальных функций в том случае, когда энергетический параметр E , входящий в это уравнение (см. § 14), был меньше нуля. Поскольку полная энергия релятивистского электрона (а такой смысл имеет параметр E в (26.30)) включает в себя и энергию покоя $m_0 c^2$, то по аналогии с нерелятивистским случаем предположим, что и здесь, чтобы получить дискретный спектр, полная энергия за вычетом $m_0 c^2$ должна быть отрицательной, т. е. $E - m_0 c^2 < 0$. Покажем, что, решая систему дифференциальных уравнений (26.30) при наложении стандартных условий на функции $f_\kappa(r)$ и $g_\kappa(r)$ в предположении $E < m_0 c^2$, энергетический параметр действительно принимает дискретные значения.

Для упрощения записи (26.30) введем обозначения:

$$\frac{m_0 c^2 + E}{\hbar c} = \delta_1; \quad \frac{m_0 c^2 - E}{\hbar c} = \delta_2 > 0;$$

$$\delta = \sqrt{\delta_1 \delta_2} = \frac{\sqrt{m_0^2 c^4 - E^2}}{\hbar c};$$

$$e^2 / \hbar c = \alpha,$$

где $\alpha \simeq 1/137$ называется *постоянной тонкой структуры*.

После замены функций

$$f_\kappa(r) = \frac{F_\kappa(r)}{r}; \quad g_\kappa(r) = \frac{G_\kappa(r)}{r} \quad (26.33)$$

и переменной $r = \rho/\delta$ система (26.30) примет вид

$$\left(-\frac{\delta_2}{\delta} + \frac{\alpha Z}{\rho}\right) F_\kappa(\rho) + \left(\frac{dG_\kappa(\rho)}{d\rho} + \frac{\kappa}{\rho} G_\kappa(\rho)\right) = 0; \quad (26.34)$$

$$\left(\frac{\delta_1}{\delta} + \frac{\alpha Z}{\rho}\right) G_\kappa(\rho) - \left(\frac{dF_\kappa(\rho)}{d\rho} - \frac{\kappa}{\rho} F_\kappa(\rho)\right) = 0. \quad (26.35)$$

Поставим вопрос, как ведут себя функции $F_\kappa(\rho)$ и $G_\kappa(\rho)$ на бесконечности. При $\rho \rightarrow \infty$ (26.34) и (26.35) упростятся:

$$\frac{\delta_2}{\delta} F_\kappa^{(1)}(\rho) - \frac{dG_\kappa^{(1)}(\rho)}{d\rho} = 0; \quad (26.34')$$

$$\frac{\delta_1}{\delta} G_\kappa^{(1)}(\rho) - \frac{dF_\kappa^{(1)}(\rho)}{d\rho} = 0. \quad (26.35')$$

Определяя $G_\kappa^{(1)}(\rho)$ из (26.35') и подставляя в (26.34'), имеем

$$\frac{d^2 F_{\kappa}^{(1)}(\rho)}{d\rho^2} - F_{\kappa}^{(1)}(\rho) = 0. \quad (26.36)$$

Аналогично получается такое же дифференциальное уравнение для функции $G_{\kappa}^{(1)}(r)$. Решая их, находим асимптотические выражения для $F_{\kappa}(\rho)$ и $G_{\kappa}(\rho)$:

$$F_{\kappa}^{(1)}(\rho) = C e^{-\rho}; \quad G_{\kappa}^{(1)}(\rho) = C' e^{-\rho}. \quad (26.37)$$

Поэтому будем искать решения системы дифференциальных уравнений (26.34) и (26.35) в виде

$$F_{\kappa}(\rho) = u(\rho) e^{-\rho}; \quad G_{\kappa}(\rho) = v(\rho) e^{-\rho}, \quad (26.38)$$

где

$$u(\rho) = \rho^{\gamma} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \rho^{\nu}; \quad v(\rho) = \rho^{\gamma} \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} \rho^{\nu}, \quad (26.39)$$

и потребуем, чтобы $u(\rho)$ и $v(\rho)$ были конечными при $\rho \rightarrow 0$, что возможно при $\gamma \geq 0$. Подставляя (26.38) в (26.34) и (26.35), получаем дифференциальные уравнения для степенных рядов:

$$\begin{aligned} v'(\rho) - \left(1 - \frac{\kappa}{\rho}\right) v(\rho) - \left(\frac{\delta_2}{\delta} - \frac{\alpha Z}{\rho}\right) u(\rho) &= 0; \\ u'(\rho) - \left(1 + \frac{\kappa}{\rho}\right) u(\rho) - \left(\frac{\delta_1}{\delta} + \frac{\alpha Z}{\rho}\right) v(\rho) &= 0. \end{aligned} \quad (26.40)$$

Определим число γ . Легко видеть, что после подстановки (26.39) в систему (26.40) самая низкая степень в этой системе будет $\rho^{\gamma-1}$. Собирая коэффициенты при $\rho^{\gamma-1}$ и приравнявая их к нулю, имеем

$$\begin{aligned} (\gamma + \kappa) b_0 - \alpha Z a_0 &= 0; \\ (\gamma - \kappa) a_0 + \alpha Z b_0 &= 0. \end{aligned} \quad (26.41)$$

Чтобы система алгебраических уравнений (26.41) имела ненулевые решения, детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных a_0 и b_0 , должен равняться нулю:

$$\begin{vmatrix} \gamma + \kappa & \alpha Z \\ -\alpha Z & \gamma - \kappa \end{vmatrix} = 0, \quad (26.42)$$

откуда с учетом условия $\gamma \geq 0$

$$\gamma = \sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2}. \quad (26.43)$$

Чтобы найти рекуррентные формулы для коэффициентов a_v и b_v в рядах $u(\rho)$ и $v(\rho)$, подставим последнее в (26.40), затем соберем и приравняем к нулю коэффициенты при степени ρ^{v+v-1} :

$$\begin{aligned} (\gamma + v + \kappa) b_v - b_{v-1} + \alpha Z a_v - \frac{\delta_2}{\delta} a_{v-1} &= 0; \\ (\gamma + v - \kappa) a_v - a_{v-1} - \alpha Z b_v - \frac{\delta_1}{\delta} b_{v-1} &= 0. \end{aligned} \quad (26.44)$$

Исключаем из (26.44) a_{v-1} и b_{v-1} , умножая первое из уравнений (26.44) на δ , второе на δ_2 и вычитая второе из первого. Найдем соотношение

$$b_v \{ \delta (\gamma + v + \kappa) + \delta_2 \alpha Z \} = a_v \{ \delta_2 (\gamma + v - \kappa) - \delta \alpha Z \}. \quad (26.45)$$

Рассмотрим поведение рядов (26.39) на бесконечности. Из (26.45) вытекает, что при $v \rightarrow \infty$ отношение $(b_v \delta / \alpha \delta_2) \rightarrow 1$, т. е. $b_v = a_v \delta_2 / \delta$. Подставляя значение b_v и $b_{v-1} = a_{v-1} (\delta_2 / \delta)$ в первое из уравнений (26.44) с учетом $v \rightarrow \infty$, получаем $a_v / a_{v-1} \simeq 2/v$ при $v \rightarrow \infty$. Аналогично можно найти и соотношение $b_v / b_{v-1} \simeq 2/v$ при $v \rightarrow \infty$. Из этих соотношений следует, что ряды $u(\rho)$ и $v(\rho)$ на бесконечности ведут себя как $e^{2\rho}$ (см. 14.3), а функции $F_\kappa(\rho)$ и $G_\kappa(\rho)$ — как e^ρ , т. е. не стремятся к нулю при $\rho \rightarrow \infty$. Поэтому ряды $u(\rho)$ и $v(\rho)$ следует превратить в полиномы. Покажем, что это можно сделать лишь при определенных значениях энергетического параметра E .

Пусть указанные полиномы будут степени n' , где $n' = 0, 1, 2, 3, \dots$. Тогда должно быть $a_{n'+1} = 0$ и $b_{n'+1} = 0$ и оба уравнения (26.44) дадут одно и то же соотношение между $a_{n'}$ и $b_{n'}$: $b_{n'} = (-\delta_2 / \delta) a_{n'}$. Подставляя его в (26.45), сокращая на $a_{n'}$ и затем используя обозначения (26.32), находим алгебраическое уравнение для энергетического параметра E . В самом деле, сначала имеем

$$-\delta_2 \delta (\gamma + n' + \kappa) + \delta_2^2 \alpha Z = \delta \delta_2 (\gamma + n' - \kappa) + \delta^2 \alpha Z,$$

откуда после несложных преобразований получаем

$$2\delta (\gamma + n') = \alpha Z (\delta_1 - \delta_2)$$

и, наконец,

$$(m_0^2 c^4 - E^2) (\sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2} + n')^2 = E^2 (\alpha Z)^2. \quad (26.46)$$

Вводя понятие главного квантового числа $n = n' + |\kappa|$ и разрешая уравнение (26.46) относительно E , находим

известную релятивистскую формулу для энергетических уровней электрона в водородоподобном атоме:

$$E_{n,|\kappa|} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha Z}{n - |\kappa| + \sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2}} \right)^2}}, \quad (26.47)$$

где $|\kappa| = j + 1/2$. Если Z невелико, то величины $\alpha Z \approx Z/137$ и $\alpha Z/(n' + \gamma)$, где γ задается (26.47), малы. Тогда, разлагая $E_{n,|\kappa|}$ в степенной ряд по малому параметру $(\alpha Z/(n' + \gamma))^2$, получаем

$$E_{n,|\kappa|} = m_0 c^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha Z}{n' + \gamma} \right)^2 + \frac{3}{8} \frac{(\alpha Z)^4}{(n' + \gamma)^4} + \dots \right\}. \quad (26.48)$$

В свою очередь выражение $n' + \gamma$ также является функцией малого параметра $(\alpha Z)^2$ и разложимо в ряд по этому параметру. Итак,

$$n' + \gamma = n - |\kappa| + \gamma = n \left\{ 1 - \frac{|\kappa|}{n} + \frac{|\kappa|}{n} \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha Z}{|\kappa|} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{\alpha Z}{|\kappa|} \right)^4 + \dots \right) \right\} = n \left\{ 1 - \frac{1}{2n} \frac{(\alpha Z)^2}{|\kappa|} - \frac{1}{8n} \frac{(\alpha Z)^4}{|\kappa|^3} + \dots \right\};$$

откуда будем иметь

$$\frac{1}{(n' + \gamma)^3} = \frac{1}{n^3} \left\{ 1 + \frac{1}{n} \frac{(\alpha Z)^2}{|\kappa|} + \frac{1}{4n} \frac{(\alpha Z)^4}{|\kappa|^3} + \dots \right\}; \quad (26.49)$$

$$\frac{1}{(n' + \gamma)^4} = \frac{1}{n^4} \left\{ 1 + \frac{2}{n} \frac{(\alpha Z)^2}{|\kappa|} + \dots \right\}. \quad (26.50)$$

Подставляя (26.49) и (26.50) в (26.48), ограничиваясь первыми двумя членами разложения и отнимая от $E_{n,|\kappa|}$ энергию покоя $m_0 c^2$, получаем для $E'_{n,|\kappa|} = E_{n,|\kappa|} - m_0 c^2$ следующее выражение:

$$E'_{n,j} = \frac{-R_\infty Z^2}{n^2} \left\{ 1 + \frac{(\alpha Z)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right\}. \quad (26.51)$$

Таким образом, энергетические уровни релятивистского электрона в водородоподобном атоме зависят только от квантовых чисел n и j . Следовательно, учет релятивистских эффектов и спина не снимает для водородоподобных атомов вырождения уровней относительно l . Формулами (26.47), (26.51) и определяется тонкая структура уровней энергии электрона в водородоподобном атоме. При достаточно малом параметре αZ разность между

уровнями с одинаковыми n , но различными j значительно меньше разности $|E_{n',j'} - E_{n,j}|$.

Рассмотрим несколько подробнее классификацию уровней и состояний электрона в атоме. Напомним (см. 14.3), что вырождение по l энергетических уровней электрона имеет место лишь тогда, когда он движется в кулоновском поле. В общем же случае при движении

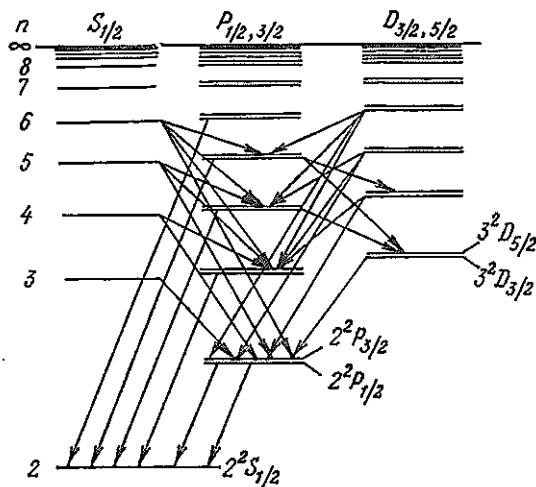


Рис. 37

его в центральном поле, например при движении валентного электрона в одновалентных атомах, вырождение уровней по l снимается. С учетом того, что в любом центральном поле полный момент количества движения электрона сохраняется, классификация уровней и состояний производится по квантовым числам n , l и j (рис. 37). Состояния, отвечающие различным значениям квантового числа l , принято обозначать буквами S ($l=0$), P ($l=1$), D ($l=2$), F ($l=3$), G ($l=4$) и т. д. Каждому значению числа l , за исключением $l=0$, отвечают два значения числа $j = l \pm 1/2$ (значения j пишутся внизу справа у букв S , P , D , F и т. д.). Уровни с одинаковым $l \neq 0$, но с различными j , при небольших Z близки друг к другу и образуют дублеты (подуровни тонкой структуры, см. рис. 37), которые возникают, как уже упоминалось в 24.2, из-за спин-орбитального взаимодействия. Этот факт отмечается индексом «2» сверху слева у букв S , P , D и т. д. Даже

в случае отсутствия дублетности (при $l=0$) знак дублетности оставляется, чтобы показать, что данный уровень относится к системе дублетов. Главное квантовое число n стоит перед буквами S , P , D и т. д. Каждый из уровней, представленных на рис. 37, вырожден по квантовому числу m_j , определяющему проекцию на ось z полного момента количества движения электрона (кратность вырождения равна $2j + 1$). Оно обычно не указывается на диаграммах уровней.

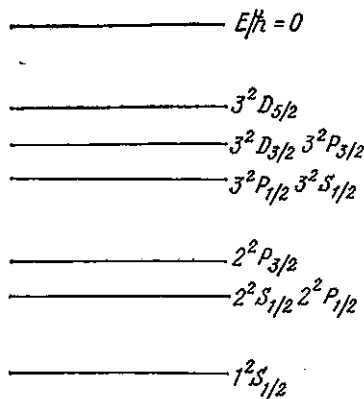


Рис. 38

Описанная выше классификация уровней и состояний используется и для атома водорода (рис. 37), хотя уровни, как уже указывалось, здесь вырождены по l . Основанием для этого является то обстоятельство, что при $Z = 1$ вследствие малости $\alpha \approx 1/137$ поправки к нерелятивистской энергии, как видно из (26.48), будут невелики, и можно с большой степенью приближения считать, что наряду с сохраняющимся квадратом полного момента количества движения J^2 будет сохраняться и

квадрат орбитального момента количества движения L^2 . Поэтому квантовое число l может служить для определения состояния электрона в атоме водорода (такой вывод можно сделать и для всех водородоподобных атомов с достаточно малым параметром αZ).

Из-за вырождения по l каждый уровень электрона с определенным $j \neq n - 1/2$ в атоме водорода (см. рис. 37) вырожден с кратностью $2(2j + 1)$. Кратность же вырождения уровней с $j = n - 1/2$ равна $2j + 1$.

Обратим внимание на два возбужденных уровня электрона в атоме водорода: $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ (согласно (26.48) они совпадают, что и отмечено на рис. 38). Однако эксперимент показывает, что такое совпадение не наблюдается. Например, из опыта Лэмба известно, что уровень $2^2S_{1/2}$ лежит выше, чем $2^2P_{1/2}$. Несколько подробнее остановимся на этом опыте. Пучок атомов водорода бомбардируется электронами. Часть атомов в пучке переходит из основных в метастабильные состояния $2^2S_{1/2}$ (диполь-

ный электрический переход из состояния $2^2S_{1/2}$ в состояние $1^2S_{1/2}$ запрещен правилами отбора $\Delta l = \pm 1$) и, падая на металлическую мишень, отдает свою энергию электронам. Электронный ток детектируется. Если же на пути атомов водорода, находящихся в метастабильных состояниях $2^2S_{1/2}$, включить радиочастотное электромагнитное поле с резонансной частотой, соответствующей переходу $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$ и равной 1057,77 МГц, то происходят переходы метастабильных атомов сначала на уровень $2^2P_{1/2}$, а затем почти мгновенно на основной уровень $1^2S_{1/2}$ *). Пучок водородоподобных атомов в этом случае, падая на мишень, не приводит к возникновению электронного тока. Так, Лэмбу удалось измерить сдвиг уровней $2^2S_{1/2}$ по отношению к уровню $2^2P_{1/2}$. Этот сдвиг объяснен квантовой электродинамикой (см. гл. X и [7]).

§ 27. НЕРЕЛЯТИВИСТСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

27.1. Уравнение Дирака в приближенной форме при пренебрежении членами порядка малости $(v/c)^2$

Исходя из соотношения (25.3) с учетом гармонической зависимости волновой функции от времени $\psi(r, t) = \psi(r)e^{(-i/\hbar)Et}$, уравнение Дирака для электрона, находящегося в электромагнитном поле, можно записать в виде

$$(c\alpha_v P_v + m_0 c^2 \alpha_4 + e\phi)\psi = E\psi, \quad (27.1)$$

где $P_v = p_v - (e/c)A_v$; α_v, α_4 — матрицы, равные (см. 24.5)

$$\alpha_v = i\gamma_4\gamma_v = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_v \\ \sigma_v & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha_4 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}; \quad (27.2)$$

σ_v — матрицы Паули. Предположим, что $E > 0$. Представим четырехкомпонентные функции ψ в виде

$$\psi = \begin{pmatrix} \Psi \\ \chi \end{pmatrix}; \quad \Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}; \quad \chi = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}. \quad (27.3)$$

Легко видеть, что, используя (27.2) и (27.3), уравне-

*) Необходимо отметить, что вероятность перехода $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$ значительно меньше вероятности перехода $2^2P_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ из-за того, что боровская частота, отвечающая первому переходу, меньше частоты, отвечающей второму переходу, примерно в 10^6 раз (эти вероятности пропорциональны ω_{mn}^3).

ние (27.1) можно разбить на два уравнения для функции Ψ и χ :

$$c\sigma_v P_v \chi = (E - m_0 c^2 - e\varphi) \Psi; \quad (27.4)$$

$$c\sigma_v P_v \Psi = (E + m_0 c^2 - e\varphi) \chi. \quad (27.5)$$

Предположим, что имеет место неравенство $E - m_0 c^2 - e\varphi \ll m_0 c^2$, т. е. скорости электрона и поле, задаваемое потенциалом φ , достаточно малы (нерелятивистское приближение). Тогда, полагая $E - m_0 c^2 = E'$, (27.4) и (27.5) можно записать в виде

$$c\sigma_v P_v \chi = (E' - e\varphi) \Psi; \quad (27.6)$$

$$c\sigma_v P_v \Psi \simeq 2m_0 c^2 \chi. \quad (27.7)$$

Приближенное равенство (27.7) имеет место лишь при пренебрежении в выражении $E + m_0 c^2 - e\varphi$ членами порядка малости $(v/c)^2$. В самом деле, для достаточно малых скоростей v можно положить $E - e\varphi \simeq m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2$ и тогда

$$E + m_0 c^2 - e\varphi \simeq 2m_0 c^2 + \frac{m_0 v^2}{2} = 2m_0 c^2 \left(1 + \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right) \simeq 2m_0 c^2.$$

Из (27.7) определим функцию

$$\chi = \sigma_\mu P_\mu \Psi / 2m_0 c, \quad (27.8)$$

откуда видно, что компоненты ψ_3 и ψ_4 меньше компонент ψ_1 , ψ_2 в c/v раз. Подставляя (27.8) в (27.6), имеем

$$\frac{(\sigma_v P_v)(\sigma_\mu P_\mu)}{2m_0} \Psi = (E' - e\varphi) \Psi. \quad (27.9)$$

Произведение операторов $(\sigma_v P_v)(\sigma_\mu P_\mu)$ в (27.9) несколько преобразуем с учетом соотношений $\sigma_\mu \sigma_\nu + \sigma_\nu \sigma_\mu = 2\delta_{\mu\nu}$, $\sigma_\mu^2 = 1$ и соотношения (25.12). Тогда имеем

$$\begin{aligned} (\sigma_v P_v)(\sigma_\mu P_\mu) &= \frac{1}{2} (\sigma_v \sigma_\mu P_v P_\mu + \sigma_\mu \sigma_v P_\mu P_v) = \frac{1}{2} \{ \sigma_v \sigma_\mu \times \\ &\times (P_v P_\mu - P_\mu P_v) + 2P_\mu^2 \} = \frac{1}{2} \left\{ \sigma_v \sigma_\mu \left(-\frac{i e \hbar}{c} H_{v\mu} \right) + \right. \\ &\left. + 2P_\mu^2 \right\}. \end{aligned} \quad (27.10)$$

Используя свойства матриц Паули $\sigma_1 \sigma_2 = i\sigma_3$, $\sigma_2 \sigma_3 = i\sigma_1$,

$\sigma_3\sigma_1 = i\sigma_2$ и антисимметричность тензора электромагнитного поля, после подстановки (27.10) в (27.9) и несложных преобразований получаем известное уравнение Паули (см. (24.20)):

$$\left\{ \frac{(\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A})^2}{2m_0} + e\varphi - (\mu_s \vec{H}) \right\} \Psi = E' \Psi, \quad (27.11)$$

где оператор

$$\mu_s = \frac{e\hbar}{2m_0c} \sigma \quad (27.12)$$

есть нерелятивистский оператор собственного магнитного момента электрона, а оператор

$$s = (\hbar/2)\sigma \quad (27.13)$$

есть нерелятивистский оператор спина (см. 24.2).

Решив уравнение Паули (27.11), найдем «большие» компоненты ψ_1 и ψ_2 дираковской волновой функции ψ . Затем по формуле (27.8) определим ее «малые» компоненты ψ_3 и ψ_4 (как уже упоминалось, они меньше ψ_1 и ψ_2 в c/v раз). Полученная таким образом волновая функция ψ будет решением уравнения Дирака с точностью до членов первого порядка малости v/c .

Найдем выражения для временной и пространственной частей четырехмерного вектора плотности тока вероятности, задаваемых (24.46) и (24.46'), с точностью до членов порядка малости v/c . Итак,

$$\rho = |\Psi|^2 + |\chi|^2 \simeq |\Psi|^2, \quad (27.14)$$

так как $|\chi|^2$ — порядка малости $(v/c)^2$, и с учетом $\psi^* = (\Psi^\dagger \chi^\dagger)$

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= c\psi^* \boldsymbol{\alpha} \psi = c(\Psi^\dagger \chi^\dagger) \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi \\ \chi \end{pmatrix} = c(\Psi^\dagger \sigma \chi + \chi^\dagger \sigma \Psi) = \\ &= \frac{1}{2m_0} \{ \Psi^\dagger \sigma ((\sigma \mathbf{P}) \Psi) + (\sigma \mathbf{P}) \Psi^\dagger \sigma \Psi \}. \end{aligned} \quad (27.15)$$

Учитывая, что имеет место $\sigma(\sigma \mathbf{P}) = \mathbf{P} + i(\mathbf{P} \times \sigma)$ и $(\sigma \mathbf{P})\sigma = \mathbf{P} - i(\mathbf{P} \times \sigma)$, после несложных расчетов окончательно получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \frac{i\hbar}{2m_0} ((\nabla \Psi^\dagger) \Psi - \Psi^\dagger \nabla \Psi) - \frac{e}{m_0c} \mathbf{A} \Psi^\dagger \Psi + \\ &+ \frac{\hbar}{2m_0} \text{rot} (\Psi^\dagger \sigma \Psi). \end{aligned} \quad (27.16)$$

27.2. Уравнение Дирака в приближенной форме с точностью до членов порядка малости $(v/c)^2$

Применим уравнения (27.4) и (27.5) для случая движения электрона в центральном поле, задаваемом потенциалами $\varphi(r)$ и $A = 0$. Вводя обозначение $E' = E - m_0 c^2$, эти уравнения записываем в виде

$$c(\sigma p)\chi = (E' - e\varphi)\Psi; \quad (27.17)$$

$$c(\sigma p)\Psi = (E' + 2m_0 c^2 - e\varphi)\chi. \quad (27.18)$$

Из (27.18) определим функцию χ и подставим в (27.17):

$$\left\{ c(\sigma p) \frac{1}{E' + 2m_0 c^2 - e\varphi(r)} c(\sigma p) + e\varphi(r) \right\} \Psi = E' \Psi. \quad (27.19)$$

С учетом неравенства $E' - e\varphi \ll 2m_0 c^2$ выражение $(E' + 2m_0 c^2 - e\varphi)^{-1}$ в (27.19) можно упростить, удержав в нем члены порядка $(v/c)^2$:

$$(E' + 2m_0 c^2 - e\varphi)^{-1} = \frac{1}{2m_0 c^2} \left(1 + \frac{E' - e\varphi}{2m_0 c^2} \right)^{-1} \simeq \frac{1}{2m_0 c^2} \times \\ \times \left(1 - \frac{E' - e\varphi}{2m_0 c^2} \right),$$

поскольку в этом приближении

$$\frac{E' - e\varphi}{2m_0 c^2} \simeq \frac{p^2}{2m_0} \frac{1}{2m_0 c^2} \simeq \left(\frac{v}{c} \right)^2 \quad (27.20)$$

(здесь следует учесть общие положения, касающиеся сравнения величин операторов (см. 15.1)). Тогда (27.19) примет вид

$$\left\{ \frac{(\sigma p)}{2m_0} \left(1 - \frac{E' - e\varphi}{2m_0 c^2} \right) (\sigma p) + e\varphi(r) \right\} \Psi = E' \Psi. \quad (27.21)$$

Функцию Ψ , являющуюся решением уравнения (27.21), нельзя считать вполне удовлетворительной, поскольку плотности вероятности $\rho = |\psi|^2 \neq |\Psi|^2$, как это имело место при пренебрежении членами порядка $(v/c)^2$ (см. (27.14)). В рассматриваемом приближении с учетом соотношения $(\sigma p)^2 = p^2$ плотность вероятности равна

$$\rho = |\psi|^2 = |\Psi|^2 + |\chi|^2 = |\Psi|^2 + \frac{1}{4m_0^2 c^2} ((\sigma p)\Psi, (\sigma p)\Psi) = \\ = \left(\Psi, \left(1 + \frac{p^2}{4m_0^2 c^2} \right) \Psi \right) \neq |\Psi|^2. \quad (27.22)$$

Из (27.22) видно, что если волновую функцию Ψ переопределить — заменить на функцию Ψ' , равную

$$\Psi' = \left(1 + \frac{p^2}{8m_0^2 c^2}\right) \Psi, \quad (27.23)$$

то квадрат модуля этой функции будет иметь смысл плотности вероятности:

$$\rho = |\Psi|^2 \simeq |\Psi'|^2. \quad (27.24)$$

При получении формулы (27.23) учтена эрмитовость оператора p^2 и приближенное равенство $\sqrt{1 + p^2/4m_0^2 c^2} \simeq 1 + p^2/8m_0^2 c^2$.

Установим вид уравнения, которому удовлетворяет волновая функция Ψ' . С этой целью вначале выразим Ψ через Ψ' , что нетрудно сделать, умножая обе стороны равенства (27.23) слева на оператор $1 - p^2/8m_0^2 c^2$. Тогда имеем

$$\Psi \simeq \left(1 - \frac{p^2}{8m_0^2 c^2}\right) \Psi'. \quad (27.25)$$

Подставляя (27.25) в (27.21), после несложных преобразований с учетом $(\sigma p)^2 = p^2$ и членов порядка $(v/c)^2$ получаем

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + e\varphi - (\sigma p) \frac{E' - e\varphi}{4m_0^2 c^2} (\sigma p) + \frac{E' - e\varphi}{8m_0^2 c^2} p^2 - \right. \\ \left. - \frac{p^4}{16m_0^3 c^2} \right\} \Psi' = E' \Psi'. \quad (27.26)$$

Уравнение (27.26) несколько упрощается, если преобразовать третье и пятое слагаемые в сумме с левой стороны с помощью следующих операторных равенств:

$$(\sigma p) (E' - e\varphi(r)) (\sigma p) = \\ = (E' - e\varphi(r)) p^2 - ie\hbar (\vec{\mathcal{E}} p) + e\hbar \sigma (\vec{\mathcal{E}} \times p); \quad (27.27)$$

$$\frac{p^2}{2m_0} \simeq E' - e\varphi(r); \quad (27.28)$$

$$\frac{p^4}{2m_0} \simeq p^2 (E' - e\varphi) = -2ie\hbar (\vec{\mathcal{E}} p) + e\hbar^2 \nabla^2 \varphi(r) + \\ + (E' - e\varphi(r)) p^2, \quad (27.29)$$

где $\vec{\mathcal{E}} = -\text{grad } \varphi(r)$, и приводится к виду

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + e\varphi - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} - \frac{e\hbar (\sigma (\vec{E} \times \mathbf{p}))}{4m_0^2 c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m_0^3 c^2} \nabla^2 \varphi \right\} \Psi' = E' \Psi', \quad (27.30)$$

т. е. к уравнению

$$H\Psi' \equiv (H^{(0)} + W_1 + W_2 + W_3)\Psi' = E'\Psi'. \quad (27.30')$$

Отдельные слагаемые в операторе H в (27.30') интерпретируются следующим образом.

Оператор $H^{(0)} = (p^2/2m_0) + e\varphi$ является обычным нерелятивистским оператором суммы кинетической и потенциальной энергий электрона в центральном поле. Оператор

$$W_1 = -p^4/8m_0^3 c^2 \quad (27.31)$$

представляет собой *релятивистскую* поправку к энергии. Механическую величину, изображаемую этим оператором, можно получить, взяв третий член разложения в ряд классической функции Гамильтона, именно

$$H = c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2} \simeq m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2}. \quad (27.32)$$

Если положить $e\varphi(r) = -Ze^2/r$ и учесть, что $s = (\hbar/2)\sigma$, оператор W_2 можно записать в виде

$$W_2 = \frac{-e\hbar \sigma (\vec{E} \times \mathbf{p})}{4m_0^2 c^2} = \frac{Ze^2}{2m_0^2 c^2 r^3} \mathbf{s} \cdot \mathbf{L}. \quad (27.33)$$

Он называется оператором энергии *спин-орбитального взаимодействия*. Из (27.33) видно, что для s -состояния электрона (т. е. для электрона, находящегося в состоянии с $l = 0$) этот оператор равен нулю.

Наконец, последняя поправка к энергии W_3 в случае кулоновского поля ядра является оператором так называемого *контактного* взаимодействия и с учетом уравнения $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta(r)$ принимает вид

$$W_3 = \frac{\pi \hbar^2 e^2 Z}{2m_0^2 c^2} \delta(r), \quad (27.34)$$

где $\delta(r)$ — δ -функция (см. 5.3). Если при расчете среднего значения $\bar{W}_3 = \int \Psi^* W_3 \Psi dv \sim |\Psi(0)|^2$ учесть, что $\Psi(0) \neq 0$ лишь для s -электронов, то W_3 можно рассматривать как оператор, определяющий энергию дополнительного взаимодействия s -электрона с ядром.

Решение уравнения (27.30) обычно находим в виде

$$\Psi = R(r) Y_{j,l,m_j}(\vartheta, \varphi), \quad (27.35)$$

где двухкомпонентная угловая часть функции Ψ — шаровой спинор (26.31). После подстановки (27.35) в (27.30) осуществляется разделение переменных и получается уравнение для радиальной функции $R(r)$, которое решается методом теории возмущений. В качестве оператора Гамильтона нулевого приближения берется оператор

$$H^{(0)} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\vartheta, \varphi} \right\} + e\varphi(r) \quad (27.36)$$

с учетом того, что

$$\Delta_{\vartheta, \varphi} Y_{j,l,m_j} = -l(l+1) Y_{j,l,m_j}, \quad (27.37)$$

где $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$; $j = l \pm 1/2$. В случае водородоподобных атомов решения дифференциального уравнения для радиальных функций известны и при $E^{(0)} < 0$ равны функции $R_{nl}(r)$, задаваемой (14.44) — (14.48). Энергетические же уровни равны $E^{(0)} = -R_\infty/n^2$. Как известно, в первом приближении теории возмущений поправка к энергии равна диагональному матричному элементу от оператора возмущения $W^{(r,c)} = W_1 + W_2 + W_3$ (индекс «(т. с)» обозначает оператор, обуславливающий тонкую структуру уровней). Расчет этой поправки, выполненный в [3], дает то же зависящее от квантовых чисел n и j значение, которое содержится в (26.51) и получено путем решения точного уравнения Дирака (26.20) с последующим разложением этого выражения для энергии в ряд по параметру $(\alpha Z)^2$. Таким образом, и точный и приближенный расчеты устанавливают зависимость уровней водородоподобных атомов (с учетом их тонкой структуры) от квантовых чисел n и j и вырождение их по квантовым числам l и m_j .

Как уже указывалось (см. 24.3), иначе обстоит дело в случае одновалентных атомов. Здесь движение валентного электрона происходит в центральном поле, отличным от кулоновского, и решение уравнения $H^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)}$, где $H^{(0)}$ задается (27.36), даст зависимость $E^{(0)}$ от квантовых чисел n и l . С учетом же поправки на тонкую структуру уровни валентного электрона будут зависеть от трех квантовых чисел: n , l и j , т. е. $E = E_{nlj}$. Вырождение уровней по квантовому числу m_j здесь останется.

Поскольку состояния электрона с учетом его спин-овых свойств и релятивистских эффектов изменяются, естественно возникает вопрос о правилах отбора при различных переходах электрона из одного состояния в другое.

27.3. Правила отбора с учетом спиновых эффектов

Правила отбора с учетом спиновых эффектов для дипольных электрических переходов водородоподобных атомов получаются при рассмотрении матричного элемента $d_{n'l'm_j', nlm_j}$. Поскольку радиальная часть этого элемента не равна нулю ни при каких значениях квантовых чисел n и n' , искомые правила отбора будут определяться матричными элементами $(\cos \vartheta)_{l'm_j', lm_j}$ и $(\sin \vartheta e^{\pm i\varphi})_{l'm_j', lm_j}$ (см. 19.1). Функции, с помощью которых вычисляются последние матричные элементы, задаются соотношением (26.31). В этих функциях имеет место следующая связь между индексами: $m_j + m_s = m$. Так как оператор дипольного электрического момента коммутирует с оператором s , то матричный элемент оператора d будет диагонален относительно m_s . Значит, $\Delta m_s = 0$ и вследствие правил отбора $\Delta m = 0, \pm 1$ правила отбора числа m_j будут такие же, как для числа m , т. е. $\Delta m_j = 0, \pm 1$. Теперь заметим, что в функции (26.31) индекс $j + \lambda = l$, $\lambda = \pm 1/2$. Поэтому правила отбора для числа l останутся те же: $\Delta l = \pm 1$ (см. 19.1). Если имеет место переход из состояния $j + \lambda$ в состояние $j' + \lambda$ при одинаковом λ , то получим для числа j такое же правило отбора, как и для числа l : $\Delta j = \pm 1$. В том же случае, когда имеем дело с переходом $j + \lambda \rightarrow j' - \lambda$, то вследствие правил отбора $\Delta l = \pm 1$ получим для j правила отбора $\Delta j = 0, \pm 2$. Однако вследствие различных знаков у соответствующих коэффициентов Клебша — Гордана переходы с $\Delta j = \pm 2$ будут запрещены. Таким образом, окончательно правила отбора для числа j будут иметь вид $\Delta j = 0, \pm 1$.

По установленным правилам отбора для дипольных электрических переходов определяются правила отбора для квадрупольных электрических переходов так, как это делалось в 19.2. Окончательно для дипольных и квадрупольных электрических переходов эти правила соответственно имеют вид

$$\Delta l = \pm 1; \Delta m = 0, \pm 1; \Delta m_j = 0, \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1; \quad (27.38)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta l &= 0, \pm 2; \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2; \\ \Delta m_j &= 0, \pm 1, \pm 2; \Delta j = 0, \pm 1, \pm 2. \end{aligned} \right\} \quad (27.39)$$

Учет спиновых свойств электрона в случае дипольных магнитных переходов ведет к возникновению не только дополнительных правил отбора, но и к изменению формулы (18.6) для вероятности магнитных дипольных переходов, именно

$$A_{mn}^{\mu, \mu} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} |\mu_{mn}|^2, \quad (27.40)$$

где μ — оператор полного магнитного момента, равного

$$\mu = \mu_l + \mu_s = \frac{e}{2m_0 c} (L + 2s) \equiv \frac{e}{2m_0 c} (J + s). \quad (27.41)$$

Поскольку оператор $L = r \times p$ — четная функция, а s — матричный оператор, то магнитный дипольный переход возможен лишь между состояниями электрона с *одинаковой* четностью. Если еще учесть коммутативность операторов L и s с оператором L^2 , то получим правило отбора $\Delta l = 0$. Так как операторы L и s не действуют на радиальные части волновых функций, то вследствие ортонормированности их имеют место правила отбора $\Delta n = 0$, $\Delta l = 0$. Остальные правила отбора остаются такими же, как и для дипольных электрических переходов.

Итак, матричные элементы в (27.40) отличны от нуля, если дипольные магнитные переходы подчиняются правилам отбора

$$\Delta n = 0; \Delta l = 0; \Delta j = 0, \pm 1; \Delta m_j = 0, \pm 1. \quad (27.42)$$

27.4. Расщепление спектральных линий атома в магнитном поле. Эффекты Зеемана

Используем уравнения Дирака в нерелятивистском приближении (27.11) и (27.30) для решения задачи о расщеплении спектральных линий, испускаемых одновалентным атомом, в однородном магнитном поле. Валентный электрон атома находится под воздействием двух полей — электрического центрального, задаваемого потенциалом $\phi(r)$, и однородного магнитного, задаваемого вектором-потенциалом $\mathbf{A}$, равным

$$\mathbf{A} = (1/2) (\vec{H} \times \mathbf{r}), \quad (27.43)$$

где $|\vec{H}| = H = \text{const.}$ В качестве исходного волнового уравнения возьмем уравнение Паули (27.11) с включением в оператор Гамильтона этого уравнения членов порядка $(v/c)^2$, взятых из (27.30) и отвечающих за тонкую структуру уровней энергии электрона, именно

$$\left\{ \frac{(\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A})^2}{2m_0} + e\varphi(r) - (\mu_s \vec{H}) - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} - \frac{e\hbar(\sigma \cdot (\vec{E} \times \mathbf{p}))}{4m_0^2 c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m_0^2 c^2} \nabla^2 \right\} \Psi = E' \Psi, \quad (27.44)$$

где $E' = E - m_0 c^2$. Уравнение (27.44) можно получить также, исходя из соотношений (27.4) и (27.5), в предположении не очень сильного магнитного поля ($H \ll 10^7$ Э) путем строгих, но громоздких выкладок, аналогичных выкладкам при выводе уравнения (27.30).

Выберем ось z в направлении магнитного поля и преобразуем оператор $(1/2m_0) \{\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}\}^2$ с учетом того, что $A_x = (-1/2)Hy$ и $A_y = (1/2)Hx$, $A_z = 0$. Имеем:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2m_0} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 = \\ & = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{e}{2m_0 c} L_z H + \frac{e^2 H^2 (x^2 + y^2)}{8m_0 c^2}, \end{aligned} \quad (27.45)$$

где L_z — z -компонента орбитального момента электрона. Пренебрегая третьим членом в (27.45), что можно сделать при не очень сильных полях ($H \ll 10^7$ Э), напоминая, что $\mu_s = (e/m_0 c)\hbar$ и $L_z + s_z = J_z$, и обозначая сумму последних трех членов в (27.44) через $W^{(r,c)}$, переписываем уравнение в виде

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + e\varphi(r) + W^{(r,c)} - \frac{eH}{2m_0 c} (L_z + 2s_z) \right\} \Psi = E' \Psi. \quad (27.46)$$

В общем случае уравнение (27.46), как и точное уравнение Дирака для электрона в электромагнитном поле (27.1), решить трудно. Поэтому будем решать (27.46), а точнее, находить энергию E' в двух частных случаях — слабого и сильного магнитных полей.

Слабое магнитное поле. Под слабым магнитным полем будем подразумевать поле такой напряженности H , при которой оператор $W = (-eH/2m_0 c)(L_z + 2s_z) = (-eH/2m_0 c)(J_z + s_z)$ может рассматриваться как оператор возмущения по отношению к оператору

$$H_1^{(0)} = (p^2/2m_0) + e\varphi + W^{(r,c)}, \quad (27.47)$$

собственные значения которого считаем известными и равными E_{nlj} (см. 27.2), причем $W \ll W^{(т.с.)}$. Это возможно в том случае, когда величина расщепления уровней, обусловленная взаимодействием электрона с магнитным полем, значительно меньше расстояния между подуровнями тонкой структуры. Так как величина $|E_{nlj'} - E_{nlj}|$ для различных (n, l) -состояний различна, то и критерий слабого магнитного поля будет различаться для разных атомов. Так, например, сравнение величины $|eH\hbar/2m_0c|$ с расстояниями между первыми подуровнями $2^2P_{3/2}$ и $2^2P_{1/2}$ атомов натрия и лития показывает, что «слабое» магнитное поле в первом случае должно удовлетворять неравенству $H \ll 5 \cdot 10^5$ Э, а во втором — неравенству $H \ll 10^4$ Э.

Допустим, что условие $|eH\hbar/2m_0c| \ll |E_{nlj'} - E_{nlj}|$ выполняется. Тогда теория возмущений для расчета поправок к E_{nlj} , обусловленных оператором W , применима. Поскольку уровни E_{nlj} по числу m_j будут $(2j+1)$ -кратно вырождены, для вычисления указанных поправок в первом приближении $\epsilon E^{(1)}$ (см. 15.3) следует решить вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} W_{m_j'=-j, m_j=-j} - \epsilon E^{(1)}, & \dots, & W_{m_j'=j, m_j=-j} \\ \dots & \dots & \dots \\ W_{m_j'=-j, m_j=j}, & \dots, & W_{m_j'=j, m_j=j} - \epsilon E^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \quad (27.48)$$

где

$$W_{m_j', m_j} = -\frac{eH}{2m_0c} \int \Psi_{nljm_j}^+ (J_z + s_z) \Psi_{nljm_j} dv; \quad (27.49)$$

Ψ_{nljm_j} — ортонормированные собственные функции оператора $H_1^{(0)}$. Покажем, что матрица $\{W_{m_j', m_j}\}$ диагональна и поэтому поправки $(\epsilon E^{(1)})_{m_j} = W_{m_j, m_j}$.

Введем обозначение $|eH/2m_0c| = \omega_L$ (частота Лармора) и рассмотрим оператор

$$W = \omega_L (J + s). \quad (27.50)$$

Заметим, что $W_z = W$. Представим оператор W в виде

$$W = \hat{G}J, \quad (27.51)$$

где $\hat{G}$ — некоторый скалярный оператор, коммутирующий с оператором J . Определим оператор $\hat{G}$ из равенства

$$\hat{G}J = \omega_L (J + s). \quad (27.52)$$

Умножая (27.52) на оператор J , имеем

$$\hat{G}J^2 = \omega_L (J^2 + Js). \quad (27.53)$$

Выразим оператор Js через операторы L^2 , s^2 и J^2 из равенства $L^2 = (J-s)^2 = J^2 - 2Js + s^2$ и разделим левую и правую стороны (27.53) на J^2 . Получим оператор $\hat{G}$:

$$\hat{G} = \omega_L \left(1 + \frac{J^2 + s^2 - L^2}{2J^2} \right). \quad (27.54)$$

Несколько подробнее остановимся на правомерности деления равенства (27.53) на оператор J^2 . Отметим прежде всего, что он коммутирует со всеми операторами в этом равенстве (с $\hat{G}$ по предположению). Далее, оператор J^2 в своем собственном представлении имеет вид диагональной матрицы A с собственными значениями $j(j+1)\hbar^2$ по диагонали. Поскольку матрица A неособенная (ни одно из собственных значений $j(j+1)\hbar^2$ не равно нулю), существует обратная к ней матрица A^{-1} , получающаяся путем деления единичной матрицы на диагональную матрицу A . Результат деления этих матриц будет диагональной матрицей с матричными элементами $1/j(j+1)\hbar^2$ по диагонали. Нетрудно доказать, что существование оператора, обратного к данному в одном представлении, приводит к существованию обратного оператора к этому же оператору в любом другом представлении. Таким образом, оператор $1/J^2$ существует и указанное выше деление (27.53) на J^2 правомерно. Поскольку собственные значения оператора не меняются при переходе от одного представления к другому, собственные значения оператора $1/J^2$ равны $1/j(j+1)\hbar^2$.

Напишем оператор $W_z \equiv \mathcal{W}$ согласно формуле (27.51) с использованием явного вида оператора $\hat{G}$ (27.54):

$$\mathcal{W} = \omega_L \left(1 + \frac{J^2 + s^2 - L^2}{2J^2} \right) J_z. \quad (27.55)$$

Так как функции Ψ_{nljm_j} — общие ортонормированные собственные функции входящих в (27.55) операторов J^2 , s^2 , L^2 и J_z , то, подставляя (27.55) в (27.49), получаем следующее выражение для матричного элемента $W_{m'_j, m_j}$:

$$W_{m_j', m_j} = \omega_L \left\{ 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right\} \times \\ \times m_j \hbar \delta_{m_j', m_j}. \quad (27.56)$$

Из (27.56) видно, что матрица $\{W_{m_j', m_j}\}$ диагональна, и поправки к энергии E_{nlj} в первом приближении теории возмущений могут быть записаны так:

$$\varepsilon E_{m_j}^{(1)} = \omega_L g m_j \hbar, \quad (27.57)$$

где

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (27.58)$$

есть так называемый *фактор Ланде*. Таким образом, вырождение уровня E_{nlj} по квантовому числу m_j полностью снимается и имеет место равенство

$$E'_{nljm_j} = E_{nlj} + \omega_L g m_j \hbar. \quad (27.59)$$

Отметим, что в случае водородоподобного атома формула (27.59) несколько изменится:

$$E'_{nljm_j} = E_{nj} + \omega_L g m_j \hbar. \quad (27.60)$$

В этом случае действие однородного магнитного поля на атом приводит к снятию вырождения уровня E_{nj} не только по m_j , но и по квантовому числу l (вследствие наличия числа l в факторе Ланде).

Расщепление двух различных уровней $E_{n'l'j'}$ и E_{nlj} , определяемое согласно (27.59), приводит к расщеплению спектральной линии, испускаемой атомом при переходе с уровня $E_{n'l'j'}$ на уровень E_{nlj} . Частоты компонент расщепленной линии равны

$$\omega_{n'l'j', nljm_j} = \frac{E_{n'l'j', m_j'} - E_{nljm_j}}{\hbar} = \\ = \omega_{n'l'j', nlj} + \omega_L (g(j', l') m_j' - g(j, l) m_j), \quad (27.61)$$

где $\omega_{n'l'j', nlj}$ — частота спектральной линии, испускаемой атомом в отсутствие магнитного поля. Число компонент зависит от мультипольности излучения и равенства или неравенства факторов Ланде $g(j, l)$ и $g(j', l')$. Для дипольного электрического излучения имеют место правила отбора $\Delta m_j = 0, \pm 1$ (см. (27.38)). Если $g(j', l') = g(j, l)$,

то спектральная линия с частотой $\omega_{n'lj, nj}$ в однородном магнитном поле расщепляется на три компоненты. Это явление называется *нормальным* (или простым) эффектом Зеемана. Такое же расщепление спектральной линии имеет место и при дипольном электрическом излучении бесспиновой заряженной частицы, движущейся в электрическом центральном и однородном магнитном полях, как следует из формул (27.58) и (27.61), так как тогда $s = 0$ и $g = 1$. Это можно показать и непосредственно, исходя из решений уравнения (27.46), предварительно вычеркнув в нем все члены, связанные со спином частицы. С третьим случаем простого эффекта Зеемана встретимся ниже.

Если факторы Ланде в (27.61) не равны друг другу, из формулы (27.61) будет следовать, что спектральная линия с частотой $\omega_{n'lj, nj}$ в однородном магнитном поле должна расщепляться на большее, чем три, число компонент. Число этих компонент нетрудно подсчитать, если учесть правила отбора для j и m_j и тот факт, что m_j и m_j принимают $2j' + 1$ и $2j + 1$ различных значений соответственно. Расчет числа компонент для дипольного электрического излучения (правила отбора $\Delta m_j = 0, \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$) дает $3(2j \pm 1)$ при переходах $j \rightarrow j \pm 1$ и $3 \cdot 2j + 1$ при переходах $j \rightarrow j$. Явление расщепления дипольной электрической линии в однородном магнитном поле на большее, чем три, число компонент названо *аномальным* (или сложным) эффектом Зеемана^{*)}.

В качестве примера на рис. 39 представлена схема расщепления спектральной линии $2^2P_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ (рис. 39, а) на четыре компоненты (рис. 39, б). Линии указаны стрелками. Различная длина стрелок отвечает различным частотам. Расщепление уровней $2^2P_{1/2}$ и $1^2S_{1/2}$ задается в единицах $\omega_L \hbar$. Факторы Ланде равны $g = 2/3$ и $g = 2$ для верхнего и нижнего уровней соответственно. Для сравнения на рис. 39, в дана схема расщепления линии в случае одинаковых факторов Ланде, равных единице. Две из четырех стрелок имеют одинаковую длину, и различных компонент расщепленной линии будет только три.

^{*)} Название «аномальный» обусловлено исторически — этот эффект был обнаружен позже «нормального» и в отличие от последнего его нельзя было объяснить классической электродинамикой (так как возникновение его связано с чисто квантовыми — спиновыми свойствами электрона).

Сильное магнитное поле. Предположим, что внешнее однородное магнитное поле настолько велико, что имеет место неравенство

$$|E_{nj'} - E_{nj}| \ll \left| \frac{e\hbar H}{2m_0 c} \right|, \quad (27.62)$$

т. е. расстояние между подуровнями тонкой структуры валентного электрона значительно меньше энергии взаимодействия его магнитных моментов с полем H .

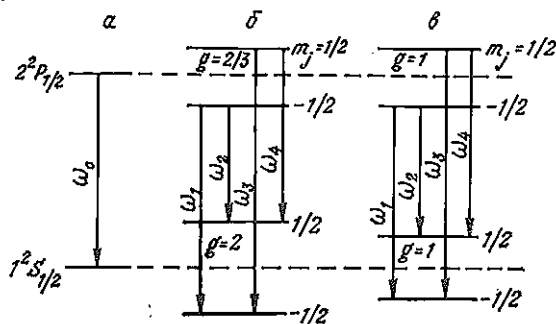


Рис. 39

Из изложенного в 27.3 следует, что указанное неравенство будет выполняться для атомов щелочных металлов, если величина H будет находиться примерно в пределах $(10^4 \div 10^5) \text{ Э}$. Тогда в (27.46) оператором $W^{(T,C)}$ по сравнению с остальными можно пренебречь и с учетом $s_z = (\hbar/2)\sigma_z$ уравнение (27.46) примет вид

$$\{H^{(0)} + \omega_L(L_z + \hbar\sigma_z)\}\Psi = E\Psi, \quad (27.63)$$

где $H^{(0)} = (p^2/2m_0) + \epsilon\phi(r)$. Учитывая, что $\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$ и $\sigma_z\Psi = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ -\psi_2 \end{pmatrix}$, получаем два уравнения для функций ψ_1 и ψ_2 :

$$\begin{aligned} (H^{(0)} + \omega_L L_z + \omega_L \hbar) \psi_1 &= E\psi_1; \\ (H^{(0)} + \omega_L L_z - \omega_L \hbar) \psi_2 &= E\psi_2. \end{aligned} \quad (27.64)$$

Поскольку дополнительные члены к оператору $H^{(0)}$ коммутируют с ним, они обладают общими собственными функциями. Этими функциями и будут собственные

функции оператора $H^{(0)}$, равные $\psi_{nlm} = R'_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$. Напомним, что $R'_{nl}(r)$ отличается от $R_{nl}(r)$ для водородоподобных атомов, так как потенциал $\varphi(r)$ отличается от кулоновского. Итак, получим

$$(H^{(0)} + \omega_L m \hbar + \omega_L \hbar) \psi_{nlm} = E \psi_{nlm}, \quad (27.65)$$

откуда

$$E = E_1 = E_{nl} + \omega_L (m + 1) \hbar \quad (27.66)$$

и

$$(H^{(0)} + \omega_L m \hbar - \omega_L \hbar) \psi_{nlm} = E \psi_{nlm}, \quad (27.67)$$

откуда

$$E = E_2 = E_{nl} + \omega_L \hbar (m - 1). \quad (27.68)$$

Решениями уравнений (27.65) и (27.67) будут те же функции, что и уравнения

$$H^{(0)} \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)}, \quad (27.69)$$

но с различной структурой:

$$\Psi_1 = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \psi_{nlm} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (27.70)$$

или

$$\Psi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{nlm} \end{pmatrix}. \quad (27.71)$$

Различная структура функций Ψ_1 и Ψ_2 , как известно (см. 24.2), отвечает двум различным спиновым состояниям электрона $m_s = 1/2$ и $m_s = -1/2$.

Из (27.70) и (27.71) видно, что состояние валентного электрона при пренебрежении в (27.46) оператором $\mathcal{W}^{(T.C)}$, включающим в себя спин-орбитальное взаимодействие, определяется квантовыми числами $nlm m_s$, а не $n l j m_j$. Лишь при учете спин-орбитального взаимодействия происходит смешивание различных спиновых состояний электрона. Иными словами, в достаточно сильном магнитном поле связь между орбитальным моментом и спином электрона разрывается и соответствующие им магнитные моменты электрона порознь взаимодействуют с магнитным полем.

Так как в (27.66) и (27.68) m меняется в пределах от $-l$ до $+l$, то каждый уровень E_{nl} независимо от того, в каком спиновом состоянии находится валентный электрон, расщепляется на $2l + 1$ подуровней. Таким образом, в однородном сильном магнитном поле снимается вы-

рождение уровней по квантовому числу m . Из структуры функций Ψ_1 и Ψ_2 (см. (27.63) — (27.71)) и оператора дипольного электрического момента $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ сразу же вытекает правило отбора $\Delta m_s = 0$; в слабых магнитных полях оно не имеет места. Частота излучения при переходе между состояниями $n'l'm'$ и nlm равна в случаях (27.66) и (27.68):

$$\omega_{n'l'm',nlm} = \omega_{n'l,nl} - \omega_L(m' - m). \quad (27.72)$$

Если рассматривать дипольное электрическое излучение, то правилами отбора для числа m будут $\Delta m = 0, \pm 1$. Тогда линия с частотой $\omega_{n'l,nl}$ расщепляется на три (как в простом эффекте Зеемана).

Следует отметить, что расщепление на подуровни имеет место даже тогда, когда $l = 0$, а значит, и $m = 0$, т. е. для S -термов. Действительно,

$$E_1 = E_{nl} + \omega_L \hbar; \quad (27.73)$$

$$E_2 = E_{nl} - \omega_L \hbar. \quad (27.74)$$

Этим и объясняется расщепление пучка атомов, находящихся в s -состояниях, на две части при движении их в магнитном поле в опыте Штерна — Герлаха.

Из рассмотрения эффекта Зеемана в случаях слабого и сильного магнитных полей вытекает, что при возрастании магнитного поля аномальный эффект Зеемана должен переходить в нормальный, что и обнаружено на опыте. Такой переход известен под названием эффекта Пашена — Бака.

27.5. Сверхтонкая структура основного уровня атома водорода

Выше рассматривалась тонкая структура уровней одновалентных и водородоподобных атомов. Однако частоты уровней атомов обладают еще так называемой сверхтонкой структурой, обусловленной взаимодействием магнитных моментов электронов и ядер. Простоты ради рассмотрим этот вопрос для случая основного уровня атома водорода $1^2S_{1/2}$ в предположении, что ядро атома — протон — неподвижно и обладает определенным магнитным моментом, оператор которого задается соотношением

$$\mu_p = (1/\hbar) \mu_1 g_p I, \quad (27.75)$$

где $\mu_1 = e\hbar/2m_p c$ — ядерный магнетон (m_p — масса про-

тона, $e > 0$); $g_p = 5,59$ — так называемый ядерный множитель, определяемый из эксперимента; I — оператор спина протона. Поскольку спин протона равен $1/2$, оператор I также задается матрицами Паули согласно формуле $I = (\hbar/2)\sigma_p$ (здесь индекс p означает, что матрица Паули действует на спиновые переменные протона). Конечно, оператор I коммутирует со всеми операторами, действующими на координаты и спиновые переменные электрона. Сравнивая спин-орбитальные взаимодействия (27.33), т. е. взаимодействия магнитных моментов электрона $\mu_l = (-1/\hbar)\mu_0 L$ и $\mu_s = (-1/\hbar)\mu_0 \sigma$, с взаимодействием магнитных моментов протона μ_p и электрона $\mu = \mu_l + \mu_s$, можно сделать вывод, что второе из них более чем в 100 раз меньше первого (из-за того, что $\mu_l \ll \mu_0$). Поэтому при расчете расщепления уровней на подуровни сверхтонкой структуры можно применить теорию возмущений.

Оператор энергии взаимодействия W_{sp} между магнитными моментами электрона μ_s ($\mu_l = 0$ для состояния $1^2S_{1/2}$) и неподвижного протона μ_p будем искать, предполагая, что μ_s и μ_p удовлетворяют всем соотношениям классической электродинамики, как и их классические аналоги (см. 2.1). Обозначая магнитное поле, создаваемое неподвижным протоном, через $\vec{H}_p$, а вектор-потенциал этого поля — через A_p , имеем

$$\begin{aligned} W_{sp} &= -(\mu_s \vec{H}_p) = -\mu_s (\nabla \times A_p) = \\ &= -\mu_s \left(\nabla \times \nabla \times \frac{\mu_p}{r} \right) = -(\mu_s \nabla)(\mu_p \nabla) \frac{1}{r} + \mu_s \mu_p \nabla^2 \frac{1}{r}. \end{aligned} \quad (27.76)$$

Здесь оператор вектора-потенциала A_p согласно первой аксиоме (см. 4.1) полагаем равным $A_p = \nabla \times (\mu_p/r)$. В первом приближении в качестве оператора возмущения берется оператор W_{sp} , усредненный по всем возможным направлениям вектора $\nabla(1/r)$. Второй член в (27.76) является скаляром, не зависящим от направления вектора $\nabla(1/r)$, и усреднению подлежит лишь первый член (27.76). Выполним усреднение, представляя вектор $\nabla\varphi(r)$ в виде $n(d\varphi(r)/dr)$, где n — единичный вектор, и принимая во внимание соотношение $\overline{n_\alpha n_\beta} = (1/3)\delta_{\alpha\beta}$. Вводя правило о суммировании по повторяющимся индексам, получаем

$$\overline{(-\mu_{s\alpha} \nabla_\alpha)(\mu_{p\beta} \nabla_\beta) \frac{1}{r}} = -\frac{1}{3} \mu_s \mu_p \nabla^2 \frac{1}{r}. \quad (27.77)$$

Итак, оператор возмущения с учетом (27.76), (27.77) и явного вида μ_s и μ_p , а также соотношения $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$, где $\delta(\mathbf{r})$ — трехмерная δ -функция, равен

$$W_{sp} = (8\pi/3\hbar^2) \mu_0 \mu_B g_p (I_s) \delta(\mathbf{r}). \quad (27.78)$$

В качестве оператора Гамильтона в нулевом приближении возьмем оператор

$$H^{(0)} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{e^2}{r}. \quad (27.79)$$

Из (27.78) и (27.79) видно, что оператор результирующего спина $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{s}$ и его квадрат F^2 — интегралы движения. Нетрудно показать (см. 25.5), что оператор $\mathbf{F}$ удовлетворяет обычным соотношениям коммутативности для моментов:

$$[F_x, F_y] = -F_z; [F_y, F_z] = -F_x; [F_z, F_x] = -F_y; [F^2, \mathbf{F}] = 0. \quad (27.80)$$

Из (27.80) вытекает, что одновременно можно измерить абсолютную величину результирующего спина и одну из его проекций, допустим, F_z -компоненту. Собственные значения операторов F^2 и F_z и будут возможными результатами измерения. Эти собственные значения сразу же находим, используя теорию сложения моментов:

$$F_z' = I_z' + s_z' = (m_i + m_s) \hbar, \quad (27.81)$$

где $m_i = \pm 1/2$; $m_s = \pm 1/2$, и

$$F^2 = f(f+1) \hbar^2, \quad (27.82)$$

где $f = I \pm 1/2$, т. е. $f_1 = 0$, $f_2 = 1$.

Определим собственные значения оператора (I_s) в (27.78). Из соотношения $F^2 = I^2 + 2I_s + s^2$ следует $(I_s) = (F^2 - I^2 - s^2)/2$. Используя (27.82) и собственные значения операторов I^2 , s^2 , являющихся интегралами движения, взаимокommутующих и коммутирующих с F^2 , находим

$$(I_s)' = \frac{f(f+1) - I(I+1) - s(s+1)}{2} \hbar^2, \quad (27.83)$$

где $I = 1/2$; $s = 1/2$.

Учитывая, что поправка к энергии на сверхтонкую структуру в первом приближении теории возмущений — диагональный матричный элемент от оператора возму-

щения (27.78) $E^{(c.\tau)} = \int \Psi^* W_{sp} \Psi dv$, и принимая во внимание свойства δ -функции и ортонормированность шаровых спиноров (см. дополнение XVII), для сдвига уровней $n^2 S_{1/2}$ -состояний атома водорода получим

$$E^{(c.\tau)} = \frac{1}{3} \mu_0 \mu_1 g_p R_{n0}^2(0) \left\{ f(f+1) - \frac{3}{2} \right\}, \quad (27.84)$$

где $R_{ni}(r)$ — радиальные функции, вычисляемые по формулам (14.44) — (14.48). Поскольку квантовое число f принимает два значения: $f_1 = 1$, $f_2 = 0$, то расстояние между уровнями сверхтонкой структуры основного состояния атома водорода (в боровских частотах) с учетом того, что $R_{10}^2(0) = 4/a^3$, равно

$$\omega_{10} = (32/3\hbar a^3) \mu_0 \mu_1 g_p, \quad (27.85)$$

где a — радиус первой боровской орбиты. Подставляя в соотношение (27.85) численные значения входящих в него констант, нетрудно подсчитать частоту ω_{10} , которая с точностью до первых четырех значащих цифр оказалась равной

$$\omega_{10}^{\text{теор}} = 1417 \text{ МГц.} \quad (27.86)$$

Измерение же ω_{10} на опыте, выполненное методом магнитного резонанса с большой точностью (до $10^{-10} \%$), дает для первых четырех значащих цифр следующее число:

$$\omega_{10}^{\text{эксп}} = 1420 \text{ МГц.} \quad (27.87)$$

Попытки уточнения теоретического значения ω_{10} путем учета различных поправок к ω_{10} , например поправок на конечные размеры и массу протона, на аномальный собственный магнитный момент электрона и т. п., не привели к полному совпадению $\omega_{10}^{\text{теор}}$ с $\omega_{10}^{\text{эксп}}$. Однако расчет $\omega_{10}^{\text{теор}}$, выполненный в предположении о том, что собственный магнитный момент электрона не равен по величине магнетону Бора μ_0 , а несколько больше его, именно больше на $0,00116 \mu_0$, значительно приблизил $\omega_{10}^{\text{теор}}$ к $\omega_{10}^{\text{эксп}}$. Наличие у электрона дополнительного, так называемого аномального собственного магнитного момента $\mu^{\text{ан}} = -\mu_0 \delta$ затем было объяснено квантовой электродинамикой (см. 34.4).

Переход электрона между уровнями сверхтонкой структуры $f_1 = 1 \rightarrow f_2 = 0$ основного состояния атома во-

дорода $1^2S_{1/2}$ следует отнести к магнитным дипольным переходам, так как он подчиняется правилам отбора $\Delta l=0$, $\Delta j=0$ (см. (27.42)). Вероятность перехода $f_1=1 \rightarrow f_2=0$, вычисленная по формуле (27.40), оказалась весьма малой — порядка 10^{-15} с^{-1} , т. е. среднее время жизни метастабильного уровня $1^2S_{1/2}$, $f=1$ очень велико — порядка 10^8 лет. Вследствие этого лишь в среде весьма малой плотности находящиеся на первых метастабильных уровнях $1^2S_{1/2, f=1}$ атомы водорода могут свободно «высвечиваться» с испусканием линии частоты ω_{10} , которой соответствует лежащая в радиодиапазоне длина волны $\lambda = 2\pi c/\omega_{10} \simeq 21,11 \text{ см}$. Такими свойствами и обладает чрезвычайно разреженная среда межзвездного пространства, в радиоспектре которой и была обнаружена так называемая радиолиния $\lambda = 21,11 \text{ см}$ атомарного водорода. Возникает, конечно, вопрос о механизме возбуждения атомов водорода до уровней $1^2S_{1/2, f=1}$. Считается, что это возбуждение осуществляется путем *неупругих* столкновений атомов друг с другом за счет их относительной кинетической энергии.

Исследование радиоизлучения, в частности излучения радиолинии атомарным водородом, играет большую роль в астрономии. На основании данных наблюдений этого излучения делаются определенные выводы о температуре и плотности межзвездного газа, строении и движении галактики, массе водорода, окружающего Магеллановы облака, и т. п.

В настоящей главе изложена нерелятивистская квантовая теория систем одинаковых частиц, т. е. предполагается, что относительные скорости частиц значительно меньше скорости света. Тогда взаимодействия между частицами будут зависеть от их координат и скоростей, заданных в фиксированный момент времени (эффектом запаздывания пренебрегаем). Покажем это на примере двух заряженных частиц в случае электромагнитных взаимодействий между ними, распространяющихся со скоростью света в вакууме c . Пусть расстояние между частицами будет r_{12} , а относительная скорость v_{12} . Чтобы взаимодействия между ними считать мгновенными, должно, очевидно, выполняться условие $v(r_{12}/c) \ll r_{12}$, откуда имеем $v \ll c$.

§ 28. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ СИСТЕМ ОДИНАКОВЫХ ЧАСТИЦ

28.1. Системы многих частиц

В квантовой механике проблема многих частиц решается более просто, чем в классической. Причина заключается в том, что при решении уравнения Шредингера для системы частиц часто можно применить теорию возмущений. Так, например, обстоит дело в атомах, где электрон движется в поле ядра и остальных электронов. Взаимодействие электрона с ядром значительно сильнее, чем между электронами. Поэтому последнее рассматривается как возмущение и задача решается достаточно просто. Более сложно решить уравнение Шредингера для системы нуклонов в ядре, где взаимодействие между частицами велико, и применить здесь теорию возмущений

значительно труднее. Если ее используют, результаты получают в значительно более грубом приближении, чем в случае атомов.

Пусть имеем N частиц в данной системе. Каждая частица обладает четырьмя степенями свободы. Обозначим четверку переменных для каждой из частиц следующим образом:

$$(x_1, y_1, z_1, s'_{1z}) = q_1; (x_2, y_2, z_2, s'_{2z}) = q_2; \dots \\ \dots; (x_i, y_i, z_i, s'_{iz}) = q_i; \dots \quad (28.1)$$

Всего у системы $4N$ степени свободы. Тогда волновая функция запишется: $\Psi = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$. Эта функция удовлетворяет соответствующему уравнению Шредингера, а чтобы написать его, необходимо знать функцию Гамильтона с учетом всех или наиболее значительных взаимодействий между частицами в системе. Считая энергию взаимодействия не зависящей явно от времени и ограничиваясь учетом только парных взаимодействий частиц, можно написать оператор Гамильтона для системы частиц согласно первой основной аксиоме квантовой механики, например, в таком виде:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^N U_i(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq k \\ i, k}} W_{ik}(q_i, q_k), \quad (28.1')$$

где первая сумма — сумма всех кинетических энергий отдельных частиц; вторая — сумма всех потенциальных энергий этих частиц в общем поле; третья — сумма энергий взаимодействий попарно взятых частиц. Так как оператор H согласно (28.1') не зависит явно от времени, то функция Ψ удовлетворяет уравнению Шредингера для стационарных состояний системы:

$$H\Psi = E\Psi. \quad (28.2)$$

Уравнение Шредингера для нестационарных состояний системы имеет вид

$$i\hbar(\partial\Psi/\partial t) = H\Psi, \quad (28.3)$$

Как известно, это уравнение нельзя свести к уравнению (28.2), если оператор H явно зависит от времени.

Физический смысл волновой функции Ψ остается прежним, т. е. $|\Psi|^2 dq_1 dq_2 \dots dq_N$ представляет собой

вероятность найти одновременно первую частицу в интервале координат $(q_1, q_1 + dq_1)$, вторую — в интервале $(q_2, q_2 + dq_2)$, ..., N -ю — в интервале $(q_N, q_N + dq_N)$, а $|\Psi|^2$ — плотность вероятности. Полная вероятность $\int |\Psi|^2 d\Omega = 1$, где $d\Omega$ — бесконечно малый элемент объема во всем конфигурационном пространстве. Вероятность найти какую-то частицу (i -ю) в интервале $(q_i, q_i + dq_i)$ при произвольных положениях остальных частиц равна $dq_i \int |\Psi|^2 d\Omega_i$, где $d\Omega_i = d\Omega/dq_i$. В интегрирование включено и суммирование по спиновым переменным.

Теория представлений в случае многих частиц строится следующим образом. Здесь представление должно определяться $4N$ взаимокommутующими операторами. Допустим, что для первой частицы имеем четыре коммутирующих между собой оператора, т. е. имеет место $[L_1^k, L_1^{(i)}] = 0$, где $k, i = 1, 2, 3, 4$. Тогда операторы $L_1^{(1)}$, $L_1^{(2)}$, $L_1^{(3)}$, $L_1^{(4)}$ действуют только на переменные x_1, y_1, z_1, s_{1z} и имеет место

$$\begin{aligned} L_1^{(1)} \varphi(q_1) &= \lambda_1^{(1)} \varphi(q_1); \quad L_1^{(2)} \varphi(q_1) = \lambda_1^{(2)} \varphi(q_1); \\ L_1^{(3)} \varphi(q_1) &= \lambda_1^{(3)} \varphi(q_1); \quad L_1^{(4)} \varphi(q_1) = \lambda_1^{(4)} \varphi(q_1), \end{aligned} \quad (28.4)$$

где $\varphi(q_1)$ — общая собственная функция всех четырех операторов; $\lambda_1^{(i)}$ при $i = 1, 2, 3, 4$ — их собственные значения. Допустим, что для второй частицы имеем четверку взаимокommутующих операторов: $L_2^{(i)}$, $i = 1, 2, 3, 4$, для N -й частицы — $L_N^{(i)}$, $i = 1, 2, 3, 4$. Все $4N$ операторов взаимокommутуют и обладают общими собственными функциями $\Phi_{\lambda_1^{(i)}}(q_1) \dots \Phi_{\lambda_N^{(i)}}(q_N) = \Phi_{\lambda_1^{(i)}, \dots, \lambda_N^{(i)}}(q_1, \dots, q_N)$. Волновая функция Ψ в представлении операторов $L_1^{(i)}, \dots, L_N^{(i)}$ будет совокупностью коэффициентов Фурье в разложении:

$$\Psi = \sum_{\lambda_1^{(i)}, \dots, \lambda_N^{(i)}} c(\lambda_1^{(i)}, \dots, \lambda_N^{(i)}, t) \Phi_{\lambda_1^{(i)}, \dots, \lambda_N^{(i)}}(q_1, \dots, q_N), \quad (28.5)$$

где суммирование производится по всем возможным совокупностям собственных значений $\lambda_1^{(i)}, \dots, \lambda_N^{(i)}$ $4N$ операторов $L_1^{(i)}, \dots, L_N^{(i)}$, $i = 1, 2, 3, 4$. В качестве таких операторов могут быть взяты интегралы движения ($[H, L_k^{(i)}] = 0$).

28.2. Принцип неразличимости одинаковых частиц

Одинаковыми частицами называем частицы с одинаковыми массой m_0 , спином s , собственным магнитным моментом μ_s и зарядом e . Оператор Гамильтона для одинаковых частиц будет иметь несколько иной вид, чем для неодинаковых. Так как $m_i = m_0$, $U_i = U$, $W_{ih} = W$, оператор H , задаваемый соотношением (28.1'), примет вид

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + U(q_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq k \\ i, k}} W(q_i, q_k). \quad (28.6)$$

Этот оператор Гамильтона симметричен относительно индексов i и k . Введем оператор перестановки P_{ih} , действие которого на функцию $\hat{f}(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N, t)$ задается следующим образом:

$$\begin{aligned} P_{ih}\hat{f}(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N, t) = \\ = \hat{f}(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N, t). \end{aligned} \quad (28.7)$$

Оказывается, оператор Гамильтона для одинаковых частиц коммутирует с оператором перестановки, т. е. имеет место

$$P_{ih}H = HP_{ih}. \quad (28.8)$$

Чтобы показать это, подействуем оператором перестановки слева и справа на уравнение (28.2) с H , задаваемым (28.6). Будем иметь с левой стороны (с учетом соотношения $P_{ih}H = H$):

$$(P_{ih}H)\Psi = P_{ih}(H\Psi) = (P_{ih}H)(P_{ih}\Psi) = HP_{ih}\Psi,$$

что и требовалось доказать. Напишем еще раз уравнение Шредингера

$$H\Psi = E\Psi, \quad (28.9)$$

где H задается (28.6), и допустим, что отсутствует вырождение, т. е. каждому собственному значению E принадлежит лишь одна собственная функция Ψ . Подействуем слева и справа на (28.9) оператором перестановки и с учетом (28.8) получим

$$H(P_{ih}\Psi) = E(P_{ih}\Psi). \quad (28.10)$$

Отсюда делаем вывод: если уравнению Шредингера

для системы одинаковых частиц удовлетворяет какая-то волновая функция, то ему удовлетворяет и любая другая функция, получаемая из этой путем перестановок координат. Но операторы H и P_{ik} коммутируют, поэтому обладают общими собственными функциями, т. е. имеет место $P_{ik}\Psi = \lambda\Psi$, где λ — собственное значение оператора P_{ik} (постоянная величина). Таким образом, функции Ψ и $P_{ik}\Psi = \lambda\Psi$ описывают одно и то же состояние системы одинаковых частиц и частицы i и k нельзя различить по их положениям. Покажем это на примере.

Напомним вначале, что волновая функция, описывающая частицу, представляет собой амплитуду вероятности найти эту частицу в какой-либо точке, т. е. $|\psi|^2 = w$. Рассмотрим две одинаковые частицы в свободных различных состояниях и предположим, что они отличаются друг от друга положениями в пространстве в заданный начальный момент времени. Легко видеть, однако, что нельзя определить, где первая частица, а где вторая в какой-то другой момент времени. Действительно, частицы описываются волновыми функциями, и в начальный момент времени при помощи узких волновых пакетов можно определить местоположения одной и второй частиц в пространстве. Но с течением времени волновые пакеты частиц расплываются и перекрываются, и точно ответить на вопрос, где находятся первая и вторая частицы, в дальнейшем не сможем. Итак, различить одинаковые частицы по положениям невозможно.

Оказывается, что две частицы нельзя различить и по состояниям. Допустим, что в начальный момент времени $t = 0$ первая частица находится в одном состоянии, а вторая — в другом. Что можно сказать о состоянии частиц в какой-то момент времени $t > 0$? Поскольку их волновые пакеты перекрываются, имеется некоторая вероятность того, что произойдет столкновение между этими частицами в какой-то точке и может произойти обмен состояниями. Значит, одинаковые частицы нельзя различить и по состояниям.

Все, что мы утверждали о свободных частицах, имеет место и для несвободных частиц. Таким образом, одинаковые частицы в любой системе не различаются ни по положениям, ни по состояниям — это так называемый *принцип неразличимости одинаковых частиц*. Последнее утверждение можно сформулировать иначе: состояние системы одинаковых частиц не меняется, если частицы обмениваются своими положениями или состояниями.

28.3. Симметричные и антисимметричные волновые функции

Из изложенного следует, что $P_{ih}\Psi$ может отличаться от волновой функции Ψ лишь постоянным множителем, т. е.

$$P_{ih}\Psi = \lambda\Psi. \quad (28.11)$$

Определим λ . Действуя на (28.11) оператором P_{ih} , получаем

$$P_{ih}^2\Psi = P_{ih}(P_{ih}\Psi) = \Psi = \lambda^2\Psi,$$

откуда $\lambda^2 = 1$, $\lambda = \pm 1$, т. е. волновая функция под действием оператора перестановки может лишь изменить свой знак или остаться прежней. Если $P_{ih}\Psi_s = \Psi_s$, то волновая функция называется симметричной ($\lambda = 1$), если $P_{ih}\Psi_a = -\Psi_a$, то Ψ_a антисимметрична ($\lambda = -1$).

Теорема 28.1. Если какая-то система одинаковых частиц описывается в начальный момент времени симметричной (или антисимметричной) функцией, то в любой момент времени она будет описываться симметричной или антисимметричной функцией.

Доказательство теоремы 28.1 аналогично доказательству закона сохранения четности во времени волновой функции (см. 13.2), и приводить его не будем.

Теорема 28.2. Если какая-то система, состоящая из N одинаковых частиц, описывается симметричной Ψ_s (или антисимметричной Ψ_a) волновой функцией в представлении N четверок независимых переменных $q_i(x_i, y_i, z_i, s'_i)$ или в представлении N четверок взаимокommутующих и независимых друг от друга операторов $L_i(L_i^{(1)}, L_i^{(2)}, L_i^{(3)}, L_i^{(4)})$, обладающих одинаковыми совокупностями собственных значений $\lambda_i(\lambda_i^{(1)}, \lambda_i^{(2)}, \lambda_i^{(3)}, \lambda_i^{(4)})$, то эта система будет описываться симметричной (или антисимметричной) волновой функцией и в любом другом представлении такого же типа.

В качестве примеров полных наборов $4N$ операторов, образующих представления для волновой функции N -электронной системы, можно привести операторы $p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, s_{ip_i}$, $i = 1, 2, \dots, N$, где s_{ip_i} — оператор проекции спина i -го электрона на направление его импульса, или операторы $H_i, L_i^2, L_{iz}, s_{iz}$, $i = 1, 2, \dots, N$, где H_i — оператор полной энергии i -го электрона, а L_i^2, L_{iz}, s_{iz} —

операторы квадрата его орбитального момента, проекций этого момента и спина i -го электрона на ось z соответственно.

Докажем теорему 28.2. Предполагаем, что волновая функция системы одинаковых частиц Ψ_a задана в конфигурационном представлении, определяемом переменными (28.1), и антисимметрична. Напишем функции Ψ_a в представлении $4N$ взаимокommутующих независимых друг от друга операторов $L_1, L_2, \dots, L_N$, где L_i — четверка операторов $L_i^{(1)}, L_i^{(2)}, L_i^{(3)}, L_i^{(4)}$ и т. д. Если будем знать собственные функции операторов для отдельных частиц

$$L_1 \varphi_{\lambda_1}(q_1) = \lambda_1 \varphi_{\lambda_1}(q_1); L_2 \varphi_{\lambda_2}(q_2) = \lambda_2 \varphi_{\lambda_2}(q_2), \dots, \quad (28.12)$$

то общая собственная функция всех операторов будет иметь вид

$$\Phi = \varphi_{\lambda_1}(q_1) \varphi_{\lambda_2}(q_2) \dots \varphi_{\lambda_N}(q_N) = \varphi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(q_1, q_2, \dots, q_N), \quad (28.13)$$

где $\lambda_i = (\lambda_i^{(1)}, \lambda_i^{(2)}, \lambda_i^{(3)}, \lambda_i^{(4)})$. Разлагая в ряд Фурье функцию Ψ_a по полной замкнутой системе собственных функций $\varphi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \varphi_{\lambda_1}(q_1) \times \dots \times \varphi_{\lambda_i}(q_i) \dots \varphi_{\lambda_N}(q_N)$, имеем

$$\Psi_a = \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_i \dots \lambda_N} c(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N, t) \times \varphi_{\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N}(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N). \quad (28.14)$$

Из теории представлений известно, что совокупность $c(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N, t)$ является волновой функцией Ψ_a в L -представлении. Квадрат модуля коэффициента Фурье в разложении (28.14), т. е. $|c(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N, t)|^2$ согласно теории представлений (см. 6.1) имеет смысл вероятности получить при одновременном измерении физических величин, изображаемых операторами $L_1, \dots, L_i, \dots, L_N$, в момент времени t значения этих величин $\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N$.

Поддействуем оператором P_{ik} на Ψ_a . Должно быть

$$P_{ik} \Psi_a = - \Psi_a. \quad (28.15)$$

Однако, принимая во внимание (28.14), имеем

$$\begin{aligned}
& P_{lk} \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N} c(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t) \times \\
& \quad \times \varphi_{\lambda_i}(q_1) \dots \varphi_{\lambda_i}(q_i) \dots \varphi_{\lambda_k}(q_k) \dots \varphi_{\lambda_N}(q_N) = \\
& = - \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N} c(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t) \times \\
& \quad \times \varphi_{\lambda_i}(q_1) \dots \varphi_{\lambda_i}(q_i) \dots \varphi_{\lambda_k}(q_k) \dots \varphi_{\lambda_N}(q_N) = \\
& = - \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N} c(\lambda_1, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N, t) \times \\
& \quad \times \varphi_{\lambda_i}(q_1) \dots \varphi_{\lambda_k}(q_k) \dots \varphi_{\lambda_i}(q_i) \dots \varphi_{\lambda_N}(q_N). \quad (28.16)
\end{aligned}$$

При последнем преобразовании в (28.16) учтено соотношение (28.15) (левая сторона) и тот факт, что совокупности собственных значений λ_i и λ_k одинаковы и результат суммирования в (28.16) не должен зависеть от перемены местами λ_i и λ_k . Так как соотношения (28.15) и (28.16) должны быть одинаковы, то из этого вытекает следующее равенство:

$$\begin{aligned}
& c(\lambda_1, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N, t) = \\
& = - c(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t), \quad (28.17)
\end{aligned}$$

т. е. волновая функция $c(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t)$ в новом представлении также антисимметрична, и теорема 28.2 доказана. Аналогично доказывается теорема 28.2 для симметричных волновых функций Ψ_s .

Симметричность и антисимметричность волновых функций систем одинаковых частиц, как следует из теорем 28.1 и 28.2, определяются внутренними свойствами этих частиц. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что в *симметричных* состояниях находятся одинаковые частицы с *целым* и *нулевым* спином, подчиняющиеся статистике Бозе — Эйнштейна (так называемые бозоны), а в *антисимметричных* — частицы с *полуцелым* спином, подчиняющиеся статистике Ферми — Дирака (так называемые фермионы). Теоретически доказал это Паули (известная теорема Паули). Примерами элементарных частиц с полуцелым спином ($s = 1/2$) могут служить электроны, протоны, нейтроны, μ -мезоны, нейтрино и их античастицы, а элементарных частиц с целым и нулевым спином — фотоны ($s = 1$), π -мезоны

($s = 0$) и K -мезоны ($s = 0$). Неэлементарные, составные частицы, например ядра, атомы и молекулы, могут обладать как целыми, так и полуцелыми спинами.

28.4. Принцип запрета

Системы одинаковых частиц, описываемых антисимметричными волновыми функциями, подчиняются так называемому *принципу запрета*. Этот принцип установлен впервые Паули в применении к электронам в атоме (принцип Паули) и формулируется следующим образом: в многоэлектронной системе в одном и том же состоянии не могут находиться два электрона. Однако эту формулировку принципа Паули нельзя считать вполне точной. Дело в том, что в многоэлектронной системе лишь при пренебрежении взаимодействиями между электронами состояние отдельного электрона строго определено. В противном случае о состоянии отдельного электрона можно говорить лишь в некотором приближении. Переформулируем принцип Паули на основе общей теории систем многих частиц таким образом, чтобы он был пригоден при любых сколь угодно сильных взаимодействиях между электронами.

Как уже указывалось, электроны в атоме при неподвижном ядре описываются антисимметричными волновыми функциями $\Psi_a(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N, t)$. Перейдем к представлению $4N$ операторов $L_i^{(1)}, L_i^{(2)}, L_i^{(3)}, L_i^{(4)}, i = 1, 2, \dots, N$, в котором волновая функция Ψ_a будет представлять собой совокупность коэффициентов $c_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t)$ (см. выше), где $\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N$ — четверки собственных значений операторов $L_i, i = 1, 2, \dots, N$, причем согласно (28.17) имеет место

$$\begin{aligned} P_{ik}c_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t) = \\ = -c_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t). \end{aligned} \quad (28.18)$$

Допустим, что $\lambda_i = \lambda_k$. Тогда должно быть

$$\begin{aligned} P_{ik}c_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k = \lambda_i, \dots, \lambda_N, t) = \\ = c_a(\lambda_1, \dots, \lambda_k = \lambda_i, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N, t). \end{aligned} \quad (28.19)$$

Оба соотношения (28.18) и (28.19) одновременно выполняются лишь в том случае, если

$$c_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k = \lambda_i, \dots, \lambda_N, t) = 0. \quad (28.20)$$

Используя физическую интерпретацию квадрата модуля коэффициента Фурье $|c_a(\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_N, t)|^2$, из (28.20) можно сделать вывод: вероятность получить в данный момент времени при *одновременном* измерении двух четверок физических величин, характеризующих состояния двух отдельных электронов в многоэлектронной системе и изображаемых четверками операторов L_i и L_k , две одинаковые четверки их собственных значений λ_i и $\lambda_k = \lambda_i$ равна нулю. Это утверждение следует считать уточненной и самой общей формулировкой принципа Паули. Применим эту общую формулировку принципа Паули в случае атома, когда в качестве полного набора операторов, определяющих представление, берутся операторы Гамильтона H_i , квадрата орбитального момента количества движения L_i^2 и проекции этого момента L_{iz} и спина s_{iz} на ось z для каждого отдельного i -го электрона, движущегося в эффективном центральном поле атома. Собственные значения указанных операторов для каждого электрона будут определяться совокупностью всех возможных четверок квантовых чисел n, l, m_l и m_s . Тогда принцип Паули будет гласить: вероятность получить в данный момент времени при измерении полных энергий, квадратов орбитальных моментов, проекций орбитальных и спиновых моментов на ось z двух отдельных электронов две одинаковые четверки квантовых чисел n, l, m_l и m_s равна нулю.

Поскольку состояния электрона определяются указанными четверками квантовых чисел, то принцип запрета можно сформулировать и так: вероятность обнаружения в атоме двух и более электронов в одинаковых состояниях равна нулю.

28.5. Волновые функции в нулевом приближении, описывающие системы одинаковых частиц

Найдем решение уравнения Шредингера $H\Psi = E\Psi$ в нулевом приближении, если H задается (28.6). Структура функции в нулевом приближении проста. Решаем уравнение Шредингера без учета оператора возмущения, равного $W = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq k \\ i, k}} W(q_i, q_k)$. Тогда $H^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)}$, где

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + U(q_i) \right). \quad (28.21)$$

Волновую функцию можно представить как произведение одночастичных волновых функций, т. е. $\Psi^{(0)} = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\dots\psi_i(q_i)\dots\psi_N(q_N)$, где каждая из $\psi_i(q_i)$ — решение уравнения Шредингера $H_i\psi_i(q_i) = E_i\psi_i(q_i)$, а $E^{(0)} = E_1 + E_2 + \dots + E_N$. Здесь имеем случай так называемого *обменного вырождения*: одному фиксированному значению $E^{(0)}$ соответствует много различных функций $\Psi^{(0)}$. Обозначим соответствующие этим энергетическим уровням $E_1, E_2, E_3, \dots, E_i, \dots, E_N$ последовательности квантовых чисел через $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_N$. Тогда можно записать

$$\Psi_{n_1, \dots, n_N}^{(0)} = \sum_{P(n_1, \dots, n_N)} c(n_1, n_2, \dots, n_N) \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_N}(q_N),$$

где суммирование производится по всем возможным перестановкам n_i . Переставим два числа n_i и n_h . Если система описывается симметричной волновой функцией, она не изменит знака, если же антисимметричной, — изменит. Отсюда вытекает, что при всех перестановках коэффициент $c(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N)$ не изменяется или изменяет только знак и его можно вынести за знак суммы. Таким образом, в случае симметричной волновой функции

$$\Psi_s^{(0)} = C \sum_{P(n_1, \dots, n_N)} \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_N}(q_N). \quad (28.22)$$

Для антисимметричной волновой функции при перестановке $n_i \leftrightarrow n_h$ величина $c(n_1, \dots, n_i, \dots, n_h, \dots, n_N)$ меняет знак. Четное число перестановок отметим знаком «+», нечетное — знаком «-», тогда

$$\Psi_a^{(0)} = C \sum_{P(n_1, \dots, n_N)} (\pm) \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_N}(q_N).$$

Записать антисимметричную функцию можно с помощью детерминанта:

$$\Psi_a^{(0)} = C \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \dots & \psi_{n_N}(q_1) \\ \psi_{n_1}(q_2) & \dots & \psi_{n_N}(q_2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_1}(q_N) & \dots & \psi_{n_N}(q_N) \end{vmatrix}. \quad (28.23)$$

Если функции $\psi_{n_i}(q_i)$ ортонормированы, то C легко найти, налагая на функции $\Psi_s^{(0)}$ и $\Psi_a^{(0)}$ условие нормировки. Предполагая, что как в (28.23), так и в (28.22) все n_i различны, и учитывая, что всех возможных перестановок $P(n_1, \dots, n_N)$ будет $N!$, получаем $C = 1/\sqrt{N!}$. Функции $\Psi_s^{(0)}$ и $\Psi_a^{(0)}$ — функции нулевого приближения, которые можно использовать при решениях уравнений Шредингера $H\Psi = E\Psi$ с помощью теории возмущений.

Изложенная общая теория систем одинаковых частиц находит применение при рассмотрении конкретных многоэлектронных систем, в частности атома гелия, а также при упругом рассеянии одинаковых частиц.

§ 29. АТОМ ГЕЛИЯ. УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ОДИНАКОВЫХ ЧАСТИЦ

29.1. Качественная теория атома гелия

Пусть ядро в атоме гелия будет неподвижным. Электроны взаимодействуют между собой и с полем ядра. Возможны также взаимодействия между орбитальными и спинowymi магнитными моментами электронов согласно схеме, помещенной на рис. 40 (имеется шесть таких

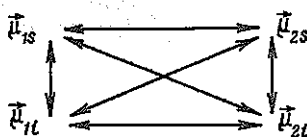


Рис. 40

взаимодействий). Будем пренебрегать этими взаимодействиями и учитывать лишь электростатическое взаимодействие e^2/r_{12} . Тогда оператор Гамильтона примет вид

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_1 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (29.1)$$

Необходимо решить уравнение Шредингера для атома гелия

$$H\Psi = E\Psi. \quad (29.2)$$

Волновая функция атома гелия антисимметрична, так как описывает электроны — частицы со спином $1/2$ в поле неподвижного ядра. Поскольку имеем дело со стацио-

нарным состоянием, то зависимость волновой функции от времени гармоническая:

$$\Psi = \Psi_a(q_1, q_2)e^{(-i/\hbar)Et}. \quad (29.3)$$

Так как H не зависит от спин-орбитальных взаимодействий, можно отделить переменные r_1, r_2 от s'_{1z}, s'_{2z} , т. е. записать волновую функцию как произведение чисто координатной части на спиновую: $\Psi_a = \Phi(r_1, r_2) S(s'_{1z}, s'_{2z})$. Произведение ΦS должно быть антисимметричной функцией. Могут быть два случая: $\Phi = \Phi_s, S = S_a$ и наоборот: $\Phi = \Phi_a, S = S_s$. Таким образом, получим два типа волновых функций:

$$\Psi_a = \Phi_s(r_1, r_2) S_a(s'_{1z}, s'_{2z}); \quad (29.4)$$

$$\Psi_a = \Phi_a(r_1, r_2) S_s(s'_{1z}, s'_{2z}). \quad (29.5)$$

Если атом гелия, например, описывается функцией $\Phi_s(r_1, r_2)$, то согласно теореме о сохранении свойств симметрии во времени (см. 28.3) он будет все время описываться симметричной функцией по координатам. Будем различать две модификации гелия: 1) *парагелий*, если атомы гелия описываются функцией Φ_s ; 2) *ортогелий*, если атомы гелия описываются функцией Φ_a . Переход же атомов гелия из состояния Φ_s в состояние Φ_a в нулевом приближении невозможен. Если учесть в операторе H (29.1) спин-орбитальные взаимодействия, то этот переход становится возможным, хотя и маловероятным.

Рассмотрим спиновые функции $S_a(s'_{1z}, s'_{2z})$ и $S_s(s'_{1z}, s'_{2z})$. Оказывается, что существуют одна спиновая функция S_a (синглетное состояние) и три спиновые функции S_s (триплетное состояние). Действительно, в общем случае антисимметричная спиновая функция системы, состоящей из двух электронов, выражается через спиновые функции отдельных электронов (см. 24.2) согласно формуле $S_a(s'_{1z}, s'_{2z}) = \sum S_\alpha(s'_1) S_\beta(s'_2)$, где $\alpha = \pm 1/2$, $\beta = \pm 1/2$ (взаимодействием спиновых магнитных моментов электронов пренебрегаем). Возможны четыре комбинации спиновых функций отдельных электронов, и их нетрудно найти. Предположим, что двухэлектронная спиновая функция антисимметрична. Очевидно, что это будет лишь в том случае, если S_a равна

$$S_a(s'_{1z}, s'_{2z}) = (1/\sqrt{2}) \{S_{1/2}(s'_{1z}) S_{-1/2}(s'_{2z}) - S_{-1/2}(s'_{1z}) S_{1/2}(s'_{2z})\}, \quad (29.6)$$

так как $P_{12} S_a = -S_a$. Коэффициент $1/\sqrt{2}$ — нормировочный множитель.

Найдем, каким возможным собственным значениям операторов квадрата результирующего спина $\hat{S}^2$ и $\hat{S}_z$ эта функция принадлежит. Имеет место $\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z} = \hat{S}_z$; $\hat{s}_1 + \hat{s}_2 = \hat{S}$; $\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2$, где $\hat{s}_{1z}$ и $\hat{s}_{2z}$, $\hat{s}_1$ и $\hat{s}_2$ — операторы, задаваемые формулами $s_1 = (\hbar/2)\sigma_1$, $s_2 = (\hbar/2)\sigma_2$ и действующие на спиновые переменные отдельных электронов (см. 24.2). Действуя оператором $\hat{S}_z$ на S_a , получаем $\hat{S}_z S_a = 0 \cdot S_a$. Из этого равенства делаем вывод, что проекции спинов отдельных электронов противоположны друг другу. Функция S_a описывает состояние системы с проекцией результирующего спина, равной нулю. Для того чтобы узнать, какова абсолютная величина результирующего спина, необходимо подействовать $\hat{S}^2$ на S_a . Получим $\hat{S}^2 S_a = 0 \cdot S_a$. Таким образом, спины электронов в атоме парагелия антипараллельны (так как проекция и абсолютная величина результирующего спина равны нулю).

Предположим, что спиновые функции системы двух электронов симметричны и имеет место $S_s(s'_{1z}, s'_{2z}) = \sum S_\alpha(s'_{1z}) S_\beta(s'_{2z})$. Очевидно, что возможны три комбинации S_α и S_β , чтобы S_s была симметричной:

$$S_s^{(1)}(s'_{1z}, s'_{2z}) = S_{1/2}(s'_{1z}) S_{1/2}(s'_{2z}); \quad (29.7)$$

$$S_s^{(2)}(s'_{1z}, s'_{2z}) = S_{-1/2}(s'_{1z}) S_{-1/2}(s'_{2z}); \quad (29.8)$$

$$S_s^{(3)}(s'_{1z}, s'_{2z}) = (1/\sqrt{2}) \{S_{1/2}(s'_{1z}) S_{-1/2}(s'_{2z}) + S_{-1/2}(s'_{1z}) S_{1/2}(s'_{2z})\}. \quad (29.9)$$

Состояние атома ортогелия, описываемое спиновыми функциями S_s , триплетное. Компоненты триплета различаются спиновыми функциями, описывающими состояние атома гелия с различными проекциями результирующего спина. Действуя оператором $\hat{S}^2$ на S_s , получаем $\hat{S}^2 S_s = 1(1+1)\hbar^2 S_s$, результирующий спин будет равен единице. Спины электронов параллельны. Подействуем на $S_s^{(i)}$ оператором $\hat{S}_z$. Получим $\hat{S}_z S_s^{(1)} = \hbar S_s^{(1)}$; $\hat{S}_z S_s^{(2)} = -\hbar S_s^{(2)}$;

$\hat{S}_z S_i^{(3)} = 0 \cdot S_i^{(3)}$. Следовательно, функции $S_i^{(1, 2, 3)}$ описывают состояния атома гелия с проекциями спина (результатирующего), равными $\hbar$, $-\hbar$, 0 соответственно (рис. 41).

Если не учитывать в операторе Гамильтона спин-орбитальных взаимодействий, энергетические уровни атомов ортогелия будут вырождены по трем спиновым состояниям. Если спин-орбитальные взаимодействия учесть, уровни энергии атомов ортогелия при квантовом числе $L \neq 0$, определяющем полный орбитальный момент количества движения, расщепляются на три уровня^{*)}.

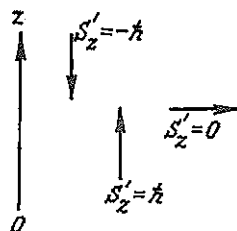


Рис. 41

Уровни же атомов парагелия не расщепляются, поэтому о состояниях атомов парагелия и ортогелия говорят, что они обладают различной мультиплетностью, которая определяется величиной $2S+1$, где S — результирующий спин электронов. Если $S=0$, то $2S+1=1$ и состояния атомов синглетны (парагелий), если же $S=1$, то $2S+1=3$ и состояния атома триплетны (ортогелий). Ввиду малости спин-орбитального взаимодей-

действия в атоме гелия, им обычно пренебрегают. Тогда координатные и спиновые переменные при решении уравнения Шредингера (29.2) разделяются, волновые функции имеют вид (29.4) или (29.5) и вследствие этого спонтанные переходы между состояниями атома гелия с различной мультиплетностью сильно запрещены, т. е. переходы подчиняются правилу отбора $\Delta S=0$. Это так называемый интеркомбинационный запрет. С увеличением атомного номера Z спин-орбитальные взаимодействия у электронов в атоме увеличиваются и для тяжелых элементов, например для ртути, становятся настолько значительными, что интеркомбинационный запрет $\Delta S=0$ полностью снимается.

Поскольку спонтанные переходы атомов гелия из парасостояний в ортосостояния и обратно маловероятны, возникает вопрос, нельзя ли их осуществить под внешним воздействием. Оказывается, что при помощи световой волны этого сделать нельзя. Переориентация спина

^{*)} Расщепление на три уровня имеет место и в случае $L=0$, если атом ортогелия взаимодействует с внешним магнитным полем или если учесть взаимодействие электронов с магнитным моментом ядра.

одного из электронов в атоме гелия могла бы произойти за счет взаимодействия электрона с магнитным полем волны, но оно во стократ слабее, чем взаимодействие электрона с электрическим полем волны. Поэтому вероятность излучения или поглощения кванта света без переориентации спинов электронов в 10^4 раз больше, чем вероятность перехода атома гелия из парасостояния в ортосостояние или наоборот. Обычно переход между состояниями атома гелия с различной мультиплетностью осуществляется с помощью электронных ударов. Налетающий электрон «выбивает» один из электронов атома гелия и становится с переориентированным спином на его место.

29.2. Приближенная количественная теория атома гелия

Перейдем к нахождению уровней атома гелия. Оператор Гамильтона задается формулой (29.1). Запишем его в виде $H = H^{(0)} + W$, где $W = e^2/r_{12}$. Считая W оператором возмущения, с помощью теории возмущений можно определить энергетические уровни атомов гелия. Спин-орбитальных взаимодействий учитывать не будем. Уравнение Шредингера в нулевом приближении после сокращения на спиновую функцию имеет вид

$$H^{(0)}\Phi^{(0)}(r_1, r_2) = E^{(0)}\Phi^{(0)}(r_1, r_2). \quad (29.10)$$

Так как оператор $H^{(0)}$ — сумма операторов, из которых один (первая часть) действует на координаты первого электрона, а второй (вторая часть) — на координаты второго электрона, то переменные легко разделяются. Полагаем

$$H^{(0)}\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) = E^{(0)}\psi_1(r_1)\psi_2(r_2). \quad (29.11)$$

Уравнение Шредингера для каждого электрона имеет вид

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{2e^2}{r} \right) \psi(r) = E\psi(r). \quad (29.12)$$

Решением (29.12) будут известные нам функции

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi). \quad (29.13)$$

Энергетические же уровни равны $E_n = -R_\infty \cdot 4/n^2$ (см. 14.3). Необходимо установить, для каких состояний

в нулевом приближении каждого из электронов будем производить расчет энергетических уровней и волновых функций атома гелия. Пусть в нулевом приближении энергетические уровни второго электрона равны $E_m = -R_\infty \cdot 4/m^2$, тогда

$$E^{(0)} = E_n + E_m. \quad (29.14)$$

Функция $\Phi^{(0)}$ будет также решением уравнения (29.10), если в (29.11) произведем замену $r_1 \rightarrow r_2$ и $r_2 \rightarrow r_1$ (согласно принципу неразличимости одинаковых частиц). Таким образом, имеем две функции в нулевом приближении: первая описывает состояние системы, в котором первый электрон находится на n -м, а второй — на m -м уровнях, а вторая описывает состояние системы, в котором первый электрон находится на m -м, а второй — на n -м уровнях. Имеем два решения уравнения (29.10):

$$\Phi_1^{(0)} = \psi_n(r_1) \psi_m(r_2); \quad (29.15)$$

$$\Phi_2^{(0)} = \psi_m(r_1) \psi_n(r_2). \quad (29.16)$$

Эти две функции соответствуют одному и тому же значению энергии $E^{(0)}$, следовательно, здесь имеется вырождение, называемое *обменным*. Применим теорию возмущений при наличии вырождения (см. 15.3). Волновая функция в нулевом приближении для атома гелия имеет вид

$$\Phi^{(0)}(r_1, r_2) = c_1 \Phi_1^{(0)} + c_2 \Phi_2^{(0)}. \quad (29.17)$$

Ограничимся нахождением c_1 и c_2 , а также энергетической поправки в первом приближении $E^{(1)}$ *). Согласно общей теории возмущений c_1 и c_2 находятся из уравнений (см. 15.3)

$$\begin{aligned} (W_{11} - E^{(1)})c_1 + W_{12}c_2 &= 0; \\ W_{21}c_1 + (W_{22} - E^{(1)})c_2 &= 0, \end{aligned} \quad (29.18)$$

где W_{ik} — матричные элементы оператора возмущения

*) Поскольку в операторе возмущения W не выделяется параметр малости, то и в поправке к энергии $E^{(1)}$ он не будет выделен. Отметим, что расчет носит весьма приближенный характер, так как не учитывается вырождение одноэлектронных уровней n и m по орбитальным, магнитным и спинным квантовым числам. Учет лишь обменного взаимодействия преследует цель дать представление, к каким результатам в теории атома гелия приводит учет принципа неразличимости одинаковых частиц.

ния: $W_{11} = \iint \Phi_1^{(0)*} W \Phi_1^{(0)} dv_1 dv_2$ и т. д. Получили два линейных однородных алгебраических уравнения и три неизвестных. Неизвестные c_1 и c_2 будут отличны от нуля, если детерминант, составленный из коэффициентов при них в (29.18), будет равен нулю:

$$\begin{vmatrix} W_{11} - E^{(1)} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (29.19)$$

Найдем матричные элементы. Матричный элемент W_{11} равен

$$W_{11} = \iint \psi_n^*(r_1) \psi_m^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_n(r_1) \psi_m(r_2) dv_1 dv_2. \quad (29.20)$$

Выделим в (29.20) отдельные множители. Величина $-e|\psi_n(r_1)|^2$ — плотность заряда электронного облака, относящегося к одному электрону в атоме. Обозначим ее через $\rho_n(r_1)$. Величина $-e|\psi_m(r_2)|^2$ — плотность заряда электронного облака, относящегося к другому электрону. Два заряда $\rho_n(r_1)dv_1$ и $\rho_m(r_2)dv_2$, умноженные друг на друга и разделенные на расстояние между ними, дают энергию кулоновского взаимодействия зарядов электронных облаков в объемах dv_1 и dv_2 . Проинтегрировав, получим K — полную кулоновскую энергию взаимодействия электронных облаков. Назовем K *кулоновским интегралом*. Такой же смысл имеет и матричный элемент W_{22} . Этот интеграл не отличается от первого: переменные интегрирования у них меняются местами, а интегралы взяты по всему объему, одинаковому для переменных r_1 и r_2 . Итак, $W_{22} = K = W_{11}$.

Перейдем к матричным элементам W_{12} и W_{21} . Первый из них равен

$$W_{12} = \iint \psi_n^*(r_1) \psi_m^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_m(r_1) \psi_n(r_2) dv_1 dv_2. \quad (29.21)$$

Наглядной интерпретации этот интеграл не имеет. Введем обозначение: $-e\psi_n^*(r_1)\psi_m(r_1) = \rho_{nm}(r_1)$. Величины типа $\rho_{nm}(r_1)$ принято называть обменными плотностями зарядов электронных облаков (или плотностями заряда перехода). Аналогично обозначим: $-e\psi_m^*(r_2)\psi_n(r_2) = \rho_{mn}(r_2)$. Тогда

$$W_{12} = \iint \frac{1}{r_{12}} \{\rho_{nm}(r_1) dv_1 \cdot \rho_{mn}(r_2) dv_2\} = A. \quad (29.22)$$

Интеграл A называется *обменным интегралом*, при-

чем $W_{21} = W_{12}$, так как эти интегралы отличаются друг от друга тем, что g_1 и g_2 меняются местами, а интегрирование производится по всему объему. Используя вводимые для матричных элементов обозначения, уравнение (29.19) записываем в виде

$$\begin{vmatrix} K - E^{(1)} & A \\ A & K - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (29.23)$$

Из (29.23) находим поправку к энергии в первом приближении:

$$E^{(1)} = K \pm A. \quad (29.24)$$

Общая формула для энергетических уровней атомов гелия имеет вид $E = E^{(0)} + K \pm A$, где $E^{(0)} = E_m + E_n$. Определим еще c_1 и c_2 . Константы $c_2 = c_1$, если в (29.18) подставим вместо $E^{(1)}$ число $K + A$, и $c_2 = -c_1$, если в (29.18) положим $E^{(1)} = K - A$.

Пусть $E^{(1)} = K + A$. Тогда волновая функция в нулевом приближении

$$\Phi^{(0)} = c_1 (\Phi_1^{(0)} + \Phi_2^{(0)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1^{(0)} + \Phi_2^{(0)}) = \Phi_s^{(0)} \quad (29.25)$$

(симметричная функция). Константу $c_1 = 1/\sqrt{2}$ находим из условия нормировки. Для случая $E^{(1)} = K - A$ получим

$$\Phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1^{(0)} - \Phi_2^{(0)}). \quad (29.26)$$

Найдем в нулевом приближении самый низкий уровень атома гелия:

$$E_1^{(0)} = \frac{-R'_\infty \cdot 4}{1^2} - \frac{R'_\infty \cdot 4}{1^2} = -8R'_\infty.$$

Если учтем различные значения энергетической поправки $E^{(1)}$, то каждый уровень $E^{(0)}$ расщепится на два, кроме самого низкого, так как для этого уровня имеет место $\Phi_1^{(0)} = \Phi_2^{(0)}$ и $\Phi_a^{(0)} = 0$, т. е. в состоянии, соответствующем самому низкому энергетическому уровню, атом гелия может описываться лишь симметричной координатной функцией. Соответствующая спиновая функция будет антисимметричной S_a . Таким образом, *самое низкое состояние атома гелия — парасостояние*. Отсюда следует, что для получения всех атомов гелия в парасостоянии их необходимо охлаждать. Вследствие малой вероятности перехода из ортосостояния для этого перехода необхо-

димо большое время. Уже упоминалось, что уровень $E_1^{(0)}$ в самом низком состоянии атома гелия не расщепляется и с учетом поправки $E^{(1)}$ равен $E_1^{(0)'} = E^{(0)} + K + A$.

В заключение более подробно остановимся на обменном интеграле A , задаваемом соотношением (29.22). Обменный интеграл играет большую роль не только в теории атома гелия, но и в теории химической связи. Например, химическая связь (атомная) была объяснена лишь квантовой механикой с использованием обменных интегралов.

Было показано, что существуют два состояния атома гелия, описываемые в нулевом приближении координатными волновыми функциями (29.25) и (29.26). Теперь и покажем, что в основе понятия обменного интеграла не лежат какие-то необычные силы. С этой целью подсчитаем для состояний, описываемых в нулевом приближении координатной симметричной функцией $\Phi_s^{(0)}$, среднее значение оператора кулоновского взаимодействия электронов:

$$\begin{aligned} \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right)_s &= \iint \Phi_s^{(0)*} \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_s^{(0)} dv_1 dv_2 = K + A = \\ &= \iint \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1^{(0)*} + \Phi_2^{(0)*}) \frac{e^2}{r_{12}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1^{(0)} + \Phi_2^{(0)}) dv_1 dv_2. \end{aligned} \quad (29.27)$$

Проведем такой же расчет $\left(\frac{e^2}{r_{12}} \right)_a$ в случае, когда координатная часть волновой функции электронов в нулевом приближении равна $\Phi_a^{(0)}$. Имеем

$$\left(\frac{e^2}{r_{12}} \right)_a = \iint \Phi_a^{(0)*} \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_a^{(0)} dv_1 dv_2 = K - A. \quad (29.28)$$

Из (29.27) и (29.28) видно, что обменный интеграл — это часть средней кулоновской энергии электронов. Таким образом, причиной появления обменного интеграла A , как и интеграла K , является кулоновское взаимодействие между электронами.

Следует отметить, что разделение среднего значения оператора энергии кулоновского взаимодействия между электронами на два отдельных слагаемых K и A осуществляется при расчетах $\left(\frac{e^2}{r_{12}} \right)$ лишь тогда, когда многоэлектронная волновая функция может быть выражена через одноэлектронные волновые функции.

Величина обменного интеграла A зависит от степени взаимного перекрытия функций ψ_m и ψ_n . Если $\psi_m(r_1)$

и $\psi_n(r_1)$ сильно перекрываются, то A велико, если слабо перекрываются (т. е. в тех точках, где одна велика, другая будет мала), то A мало. Если предположить, что n близко к единице, а m велико и отвечает высокому уровню водородоподобного атома, обменный интеграл будет мал и им можно пренебречь.

29.3. Обменные эффекты в упругом рассеянии заряженных одинаковых частиц в кулоновском поле

Упругое рассеяние заряженных частиц в кулоновском поле [2]. Рассмотрим случай упругого рассеяния частиц с зарядами Z_1e и Z_2e , движущихся навстречу друг к другу с относительной скоростью v . Как известно, эффективное дифференциальное сечение рассеяния $q(\theta) = |A(\theta)|^2$ (22.15), где $A(\theta)$ — амплитуда рассеяния. Чтобы найти $A(\theta)$, вначале необходимо решить уравнение (см. (23.1'))

$$\nabla^2 \psi + (k^2 - \lambda/r) \psi = 0, \quad (29.29)$$

где

$$\lambda = \frac{Z_1 Z_2 e^2 m_0'}{\hbar^2 k} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\hbar \omega}; \quad k = \frac{m_0' v}{\hbar}; \quad (29.30)$$

$r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ — расстояние между частицами; m_0' — приведенная масса двух сталкивающихся частиц. Найдем решение уравнения (29.29) в виде

$$\psi = e^{ikz} F(r - z). \quad (29.31)$$

После замены переменных $\xi = r - z$ и подстановки (29.31) в (29.29) получим

$$\xi \frac{d^2 F}{d\xi^2} + (1 - k\xi) \frac{dF}{d\xi} - \lambda F = 0. \quad (29.32)$$

Сравнивая (29.32) с уравнением (8) из дополнения XI, видим, что решением уравнения (29.32) будет вырожденная гипергеометрическая функция $F(-i\lambda, 1; ik\xi)$. Используя ее асимптотическое выражение согласно [2], эту функцию можно записать в виде

$$F(-i\lambda, 1; ik\xi) = C e^{(1/2)\pi\lambda} \left\{ \frac{1}{\Gamma(1+i\lambda)} \left(1 - \frac{\lambda^2}{ik\xi} \right) e^{i\lambda \ln k\xi} - \frac{i\lambda e^{(1/2)\pi\lambda} e^{ik\xi - i\lambda \ln k\xi}}{ik\xi \Gamma(1-i\lambda)} + \dots \right\}, \quad (29.33)$$

где C — нормировочная константа. Подставляя (29.33)

в (29.31), после преобразований будем иметь в случае расходящейся волны

$$\Psi(r, \vartheta) = \frac{Ce^{(1/2)\pi\lambda}}{\Gamma(1+i\lambda)} \left\{ \left(1 - \frac{\lambda^2}{2ikr \sin^2 \vartheta/2} \right) e^{ikz + i\lambda \ln k(r-z)} - \frac{A(\vartheta)}{r} e^{ikr - i\lambda \ln 2kr} \right\}, \quad (29.34)$$

где

$$A(\vartheta) = \frac{\lambda \Gamma(1+i\lambda) e^{-2i\lambda \ln \sin \vartheta/2}}{2k\Gamma(1-i\lambda) \sin^2 \vartheta/2}. \quad (29.35)$$

Из (29.34) видно, что и падающая, и рассеянная волны содержат в себе логарифмические множители, учитывающие действие кулоновского поля даже на больших расстояниях от центра. Расчет потока частиц в телесном угле $d\Omega$ даст при $r \rightarrow \infty$

$$d\sigma = j_r r^2 d\Omega = \frac{\hbar k C^2}{m_0'} \left| \frac{e^{(1/2)\pi\lambda}}{\Gamma(1+i\lambda)} \right|^2 |A(\vartheta)|^2 d\Omega, \quad (29.36)$$

откуда для $d\sigma/d\Omega$ получим после расчетов формулу Резерфорда (см. 29.3).

Обменные эффекты. Сначала рассмотрим эти эффекты в случае соударений бесспиновых частиц. Учет принципа неразличимости одинаковых частиц сводится здесь к симметризации функции (22.11), т. е. к тому, что замене $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ($\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$) должны сопутствовать следующие изменения в (22.11):

$$\psi_s(\mathbf{r}) = (e^{ikz} + e^{-ikz}) + \frac{A(\vartheta) + A(\pi - \vartheta)}{r} e^{ikr}. \quad (29.37)$$

Здесь нормировочный коэффициент в функции $\psi_s(\mathbf{r})$ выбран так, чтобы плотность потока, соответствующего движению каждой соударяющейся частицы, численно равнялась бы $v = \hbar k/m_0'$ (см. 22.2). Число частиц, рассеянных в телесном угле $d\Omega$, в направлении ϑ будет равно

$$d\sigma = j_r r^2 d\Omega = \frac{\hbar k}{m_0'} |A(\vartheta) + A(\pi - \vartheta)|^2 d\Omega, \quad (29.38)$$

откуда для эффективного дифференциального сечения рассеяния получим

$$q(\vartheta) = |A(\vartheta) + A(\pi - \vartheta)|^2. \quad (29.39)$$

Без симметризации функции (22.11) величина $q(\vartheta)$, отвечающая рассеянию на углы ϑ и $\pi - \vartheta$, была бы иной,

а именно

$$q'(\vartheta) = |A(\vartheta)|^2 + |A(\pi - \vartheta)|^2. \quad (29.40)$$

Разность между $q(\vartheta)$ и $q'(\vartheta)$ и даст обменный эффект.

Непосредственное вычисление $q(\vartheta)$ в случае рассеяния частиц в кулоновском поле, который рассматривался выше, даст следующий результат:

$$q(\vartheta) = \left(\frac{Z^2 e^2}{2m_0 v^2} \right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin^2 \vartheta/2} + \frac{1}{\cos^2 \vartheta/2} + \frac{2 \cos(\lambda \ln \operatorname{tg}^2 \vartheta/2)}{\sin^2 \vartheta/2 \cos^2 \vartheta/2} \right\}, \quad (29.41)$$

где последнее слагаемое обусловлено наличием обменного эффекта. Максимальное его значение будет при угле $\vartheta = 90^\circ$ (в лабораторной системе координат $\vartheta_L = 45^\circ$). В этом случае учет обменного эффекта приводит к удвоению $q(\vartheta)$.

Обменный эффект является чисто квантовым эффектом. При $\hbar \rightarrow 0$ (а также при $v \rightarrow 0$) величина $\lambda \rightarrow \infty$, и обменный член в (29.41) быстро осциллирует. Усреднение его даже в очень малом интервале углов приводит фактически к его уничтожению.

Рассмотрим теперь обменный эффект в упругом рассеянии одинаковых частиц со спином $1/2$. Тогда функция $\psi(r)$, задаваемая (22.11), должна быть антисимметричной. При пренебрежении спин-орбитальными взаимодействиями она может быть представлена, как в качественной теории атома гелия (см. 29.1), в виде произведения координатной части на ее спиновую часть, причем возможны два спиновых состояния: синглетное (результатирующий спин $S = 0$) и триплетное (результатирующий спин $S = 1$). Этим различным спиновым состояниям соответствуют симметричная и антисимметричная координатные функции. В первом случае $q_s(\vartheta)$ будет выражаться также формулой (29.39). Во втором случае координатная часть волновой функции (22.11) антисимметрична и ее следует записать в виде

$$\psi_a = e^{ikz} - e^{-ikz} + \frac{A(\vartheta) - A(\pi - \vartheta)}{r} e^{ikr}, \quad (29.42)$$

а соответствующая величина $q_a(\vartheta)$ равна

$$q_a(\vartheta) = |A(\vartheta) - A(\pi - \vartheta)|^2 d\Omega. \quad (29.43)$$

При рассеянии частиц в кулоновском поле $q_s(\vartheta)$ будет также выражаться формулой (29.41), а вычисление $q_a(\vartheta)$ даст

$$q_a(\vartheta) = \left(\frac{Z^2 e^2}{2m_0' v^2} \right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin^4 \vartheta/2} + \frac{1}{\cos^4 \vartheta/2} - \frac{2 \cos(\lambda \ln \operatorname{tg}^2 \vartheta/2)}{\sin^2 \vartheta/2 \cos^2 \vartheta/2} \right\}. \quad (29.44)$$

При $\vartheta = 90^\circ$ ($\vartheta_{\pi} = 45^\circ$) $q_a(\vartheta) = 0$ и, следовательно, в рассеивании будут наблюдаться частицы, обладающие противоположными ориентациями спина по сравнению с частицами мишени. Обычно наблюдается рассеяние частиц, находящихся в различных спиновых состояниях. Поэтому в результате наблюдения определяется лишь среднее значение $\overline{q(\vartheta)}$, равное

$$\overline{q(\vartheta)} = \frac{1}{4} q_s(\vartheta) + \frac{3}{4} q_a(\vartheta) = \left(\frac{Z^2 e^2}{2m_0' v^2} \right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin^4 \vartheta/2} + \frac{1}{\cos^4 \vartheta/2} - \frac{\cos(\lambda \ln \operatorname{tg}^2 \vartheta/2)}{\sin^2 \vartheta/2 \cos^2 \vartheta/2} \right\}, \quad (29.45)$$

что подтверждается экспериментом.

§ 30. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Основная задача в теории многоэлектронных атомов — нахождение энергетических уровней и волновых функций, описывающих то или иное состояние атома. Точно решить такую задачу уже для трех- и четырех-электронных атомных систем сложно. Поэтому все задачи такого типа решаются приближенно. Степень точности приближенных расчетов часто вполне удовлетворительна, так как их результаты пригодны для сравнения с экспериментом (погрешности приближенных расчетов значительно меньше погрешностей эксперимента).

Прежде чем перейти к рассмотрению приближенных расчетов, остановимся кратко на вопросе об электронных конфигурациях основных уровней атомов, связи их с Периодической системой элементов Менделеева и на систематике атомных состояний.

30.1. Электронные конфигурации основных уровней и состояний атомов

Под электронной конфигурацией основного состояния атома будем подразумевать распределение отдельных электронов по уровням, определяемым решением урав-

нения Шредингера в нулевом приближении с учетом принципа Паули и в предположении, что атом обладает минимальной энергией. Будем исходить из более общего выражения для оператора Гамильтона, входящего в уравнение Шредингера для атома:

$$H\Psi = E\Psi. \quad (30.1)$$

Оператор Гамильтона H атома с неподвижным ядром и числом электронов, равным N , возьмем в виде

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} \frac{e^2}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) L_i s_i. \quad (30.2)$$

Если атом нейтрален, то $N = Z$. В оператор H добавлен оператор спин-орбитальных взаимодействий. Через L_i обозначен оператор орбитального момента количества движения i -го электрона, через s_i — оператор его спина. Выражение для $\xi(r)$ приведем ниже (см. также (27.33)).

Уравнение (30.1) решается различными приближенными методами, в том числе и методом теории возмущений. В последнем случае возникает вопрос о решении его в нулевом приближении. Путем непосредственной пробы можно показать, что в общем случае в качестве оператора нулевого приближения нельзя взять оператор

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right), \quad (30.3)$$

как это мы делали в теории атома гелия (см. 29.2), потому что легко получаемое решение уравнения $H^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)}$ приводит к неправильному распределению электронов в атоме по уровням и, таким образом, к неверному представлению об электронной конфигурации атома. Чтобы установить истинную электронную конфигурацию, необходимо учесть кроме взаимодействия i -го электрона с ядром еще заметную часть взаимодействия этого электрона с остальными электронами. Эта часть взаимодействия аппроксимируется с помощью некоторого центрального экранирующего ядро поля. Часть потенциальной энергии i -го электрона

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{k=1}^{N-1} \frac{e^2}{r_{ik}}$$

заменяется некоторой *эффективной* потенциальной энергией $-eV(r_i)$ (как находится $-eV(r_i)$, рассмотрим позже), т. е. в гамильтониане $H^{(0)}$ (30.3) производится замена:

$$\frac{-Ze^2}{r_i} \rightarrow -eV(r_i), \quad e > 0, \quad (30.4)$$

где $V(r_i)$ — так называемый *эффективный потенциал* *). Имеется связь эффективного потенциала $V(r_i)$ с $\xi(r_i)$ (см. 27.2):

$$\xi(r_i) = \frac{-e}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i}. \quad (30.6)$$

Запишем уравнение (30.1) в нулевом приближении:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - eV(r_i) \right) \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)}. \quad (30.7)$$

В уравнении (30.7) переменные легко разделяются, если искать его решение в виде

$$\Psi^{(0)}(q_1, \dots, q_N) = \psi_1(q_1) \dots \psi_N(q_N). \quad (30.8)$$

Подставляя (30.8) в (30.7) и сокращая на спинорные функции, получаем ряд уравнений:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - eV(r_i) \right) \psi_i(r_i) = E_i^{(0)} \psi_i(r_i), \quad i=1, 2, \dots, N. \quad (30.9)$$

Решением каждого из уравнений (30.9) будет несколько измененная волновая функция водородоподобного атома:

$$\psi(r) = R'_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi), \quad (30.10)$$

где $R'_{nl}(r) \neq R_{ln}(r)$. Но самое большое изменение состоит в том, что энергетические уровни каждого из электронов уже будут зависеть от двух квантовых чисел n и l , а не только от n (о снятии вырождения уровня по l см. 14.3).

*) Приближенно можно представить эффективный потенциал в виде

$$V(r_i) = (e/r_i) (Z - \delta_{nl}), \quad (30.5)$$

где δ_{nl} — так называемые константы (параметры) экранирования, зависящие от квантовых чисел n и l . Таким образом, функция $V(r_i)$ почти одинакова для электронов, находящихся в состояниях с одинаковыми квантовыми числами n и l .

Самый низкий уровень атома в нулевом приближении равен

$$E^{(0)} = 2E_{10}^{(0)} + 2E_{20}^{(0)} + 6E_{21}^{(0)} + 2E_{30}^{(0)} + \dots \quad (30.11)$$

Если при чисто кулоновском поле кратность вырождения уровня $E_n^{(0)}$ была $2n^2$ (см. 14.3), то кратность уровня $E_{nl}^{(0)}$ уже равна $2(2l+1)$. Поскольку согласно принципу Паули каждое состояние, отвечающее одному и тому же электронному уровню, может быть занято лишь одним электроном, то число электронов, находящихся на одном и том же уровне, равно кратности его вырождения. Это и принято во внимание в соотношении (30.11). Важнейшей особенностью распределения электронов по уровням в атоме является то, что, начиная с некоторого n ($n=4$), уровни заполняются не по мере возрастания n — главного квантового числа, так как бывают случаи, когда $E_{n'l'} > E_{nl}$, хотя $n > n'$, но при этом должно быть $l < l'$ (при $n' + l' \geq n + l$). Дело в том, что при малых значениях числа l электрон подходит близко к ядру, его эффективная потенциальная энергия — $eV(r)$ сильно уменьшается (будет заметно меньше, чем для больших значений l) и энергетический уровень электрона настолько понижается, что это понижение может с излишком компенсировать повышение уровня из-за возрастания квантового числа n . Опыт (спектроскопические данные) и теория устанавливают следующие электронные конфигурации основных уровней атомов, задаваемые схематически общей записью:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 [4s^2 3d^{10}] 4p^6 [5s^2 4d^{10}] 5p^6 [6s^2 4f^{14} 5d^{10}] 6p^6 [7s^2 5f^{14} 6d^{10}] \dots \quad (30.12)$$

Здесь целые числа означают главные квантовые числа n , а буквы s, p, d, f — значения квантового числа $l = 0, 1, 2, 3$, верхние индексы в (30.12) указывают на числа электронов, находящихся в различных состояниях, но на одном и том же уровне. Квадратные скобки показывают те места, где порядок заполнения одноэлектронных уровней по квантовым числам n и l несколько нарушается (табл. 30.1: основные электронные конфигурации приводятся для каждого атома в отдельности для Z от 1 до 96).

Теперь обратим внимание на волновую функцию атома в нулевом приближении, задаваемую формулой (30.8). Эта функция не удовлетворяет известной теореме

Таблица 30.1

Z	Эле- мент	K		L		M		N		O		P		Q		Ионизаци- онный по- тенциал, В
		1s	2s 2p	3s3p3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s6p6d	7s								
1	H	1														13,539
2	He	2														24,45
3	Li	2	1													5,37
4	Be	2	2													9,48
5	B	2	2 1													8,4
6	C	2	2 2													11,217
7	N	2	2 3													14,47
8	O	2	2 4													13,56
9	F	2	2 5													18,6
10	Ne	2	2 6													21,48
11	Na	2	2 6	1												5,12
12	Mg	2	2 6	2												7,61
13	Al	2	2 6	2 1												5,96
14	Si	2	2 6	2 2												7,39
15	P	2	2 6	2 3												10,3
16	S	2	2 6	2 4												10,31
17	Cl	2	2 6	2 5												12,96
18	Ar	2	2 6	2 6												15,69
19	K	2	2 6	2 6	1											4,32
20	Ca	2	2 6	2 6	2											6,09
21	Sc	2	2 6	2 6	1 2											6,57
22	Ti	2	2 6	2 6	2 2											6,80
23	V	2	2 6	2 6	3 2											6,76
24	Cr	2	2 6	2 6	5 1											6,74
25	Mn	2	2 6	2 6	5 2											7,40
26	Fe	2	2 6	2 6	6 2											7,83
27	Co	2	2 6	2 6	7 2											7,81
28	Ni	2	2 6	2 6	8 2											7,606
29	Cu	2	2 6	2 6	10 1											7,69

Продолжение табл. 30.1

Продолжение табл. 30

Z	Элемент	K		L		M		N		O		P		Q		Ионизационный потенциал, эВ
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s								
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2										9,35	
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1										5,97	
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2										7,85	
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3										9,4	
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4											
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5										11,80	
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6										13,940	
37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1									4,16	
38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2									5,67	
39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2									6,5	
40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2										
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1										
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1									7,35	
43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1										
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1									7,7	
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1									7,7	
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10										8,5	
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1									7,54	
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2									8,95	
49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1									5,76	
50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2									7,37	
51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3									8,5	
52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4										
53	I	2	2 6	2 6 10	2 5 10	2 5									10,44	
54	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6									12,078	
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1								3,88	
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2								5,19	
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2									

Продолжение табл. 30.1

Z	Эле- мент	K		L		M		N		O		P		Q		Конфигурация внешней по- тещиал, эВ
		1s	2s2p	3s3p3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s6p6d	7s								
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2									
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6 1	2									
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6 1	2									
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6 1	2									
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6 1	2									
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6 1	2									
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2									
65	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 8	2 6 1	2									
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6 1	2									
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6 1	2									
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6 1	2									
69	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6 1	2									
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6 1	2									
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2									
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2									
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2									
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2									
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2									
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2									
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2									
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 8	2									
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1								9,20	
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2								10,39	
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1								6,08	
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2								7,39	
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3								8,0	
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4									
85	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5									
86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6								10,689	
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1								
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2								
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2								

Продолжение табл. 30.1

Z	Элемент	Пробитые каналы														Ионизационный потенциал, эВ
		K	L	M	N	O	P	Q								
		1s	2s 2p	3s3p3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s6p6d	7s								
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 1	2 6 1	2								
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2								
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2								
93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2								
94	Pu'	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 5	2 6 1	2								
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6 1	2								
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2								

Паули, согласно которой волновая функция электронной системы должна быть антисимметричной. Уточненная $\Psi^{(0)}$ будет задаваться соотношением (28.23).

30.2. Электронные оболочки и Периодическая система элементов Менделеева

Электроны в атоме можно разбить на группы, определяемые квантовыми числами n и l (см. (30.12) и табл. 30.1). Группа электронов, находящихся в состояниях с одинаковым числом n , образует так называемый электронный слой, число электронов в котором, как известно, равно $2n^2$. Легко заметить из табл. 30.1 и (30.12), что в атомах с большим атомным номером Z электронных слоев будет несколько. Это K -, L -, M -, N -, O -, P - и Q -слои, отвечающие значениям квантового числа $n = 1 \div 7$. Электронные слои в атоме можно, в свою очередь, разбить на оболочки, содержащие электроны в состояниях с одинаковым квантовым числом l : s -, p -, d - и f -оболочки. Число оболочек в электронном слое равно n . Максимальное число электронов в оболочке с определенным числом l равно $2(2l + 1)$, т. е. равно для указанных выше оболочек 2, 6, 10 и 14 соответственно.

Имеется связь между электронными конфигурациями оболочек и Периодической системой элементов Менделеева. Приведем лишь важнейшие случаи этой связи.

Если в оболочке с определенным квантовым числом l находится максимальное число электронов, то такая оболочка называется замкнутой. Нетрудно заметить, что

согласно принципу Паули результирующие орбитальный L , спиновый S и полный $J = L + S$ моменты количества движения электронов в замкнутой оболочке равны нулю. Элементы, атомы которых содержат в себе полностью замкнутые электронные s - и p -оболочки во внешнем слое и все замкнутые оболочки во внутренних слоях, характеризуются высоким ионизационным потенциалом атомов и химической инертностью. Это известные инертные газы Ne, Ar, Kr, Xe и Rn. К ним принадлежит и гелий, так как у атома гелия с замкнутой s -оболочкой одновременно заполнен самый низкий из электронных слоев — K -слой. Следует отметить, что с увеличением Z — числа электронов у атомов — увеличиваются силы электростатического отталкивания между ними, ионизационный потенциал у атомов указанных элементов падает (см. табл. 30.1) и химическая инертность элементов слабеет.

Имеется определенная зависимость химических, оптических, электрических и магнитных свойств элементов от числа s - и p -электронов во внешнем электронном слое при заполненных оболочках во внутренних электронных слоях атомов этих элементов. Так, например, элемент, у атома которого во внешней s -оболочке находится лишь один электрон (при заполненных внутренних оболочках атома), представляет собой щелочной металл. Поскольку заполнение внешних s - и p -оболочек с увеличением Z повторяется (см. табл. 30.1), то повторяются химические и другие свойства соответствующих элементов, образующих так называемые периоды в таблице Менделеева — (Li—Ne), (K—Kr) и т. п. Единственный период, состоящий только из двух элементов, — это H($1s$) и He($1s^2$). Поскольку у атома водорода нет внутренних замкнутых оболочек, водород не является щелочным металлом (однако он одновалентен, как и щелочной металл).

Заполнение внутренних оболочек у атомов элементов незначительно влияет на химические и другие свойства этих элементов, если число s - и p -электронов во внешних оболочках атомов одинаково. Так, при заполнении $4s$ - и $3d$ -оболочек получают атомы элементов, обладающих теми же химическими и другими свойствами, что и элементы, у атомов которых заполнены $5s$ - и $4d$ -оболочки (примером могут служить элементы Zn, Cd, см. табл. 30.1 и (30.12)).

Сходны по своим свойствам элементы, у атомов которых не хватает для заполнения всех оболочек одного s -электрона, например элементы Cu, Ag и Au.

Отмеченная периодичность свойств у различных элементов сохраняется, если атомы этих элементов будут ионизированы с одинаковой кратностью. Так, например, однократно ионизированные атомы щелочноземельных металлов обладают свойствами щелочных металлов.

30.3. Систематика уровней и состояний атомов

Полная энергия и состояние атома не определяются энергетическими уровнями (см. (30.11) и (30.12)) и отвечающими им волновыми функциями в нулевом приближении (согласно (28.23)), являющимися соответственно собственными значениями и собственными функциями оператора $H^{(0)}$. Эти уровни и функции характеризуют лишь электронную конфигурацию атома, которую в общем случае можно представить схематически аналогично (30.12) в виде записи

$$n_1 l_1^{v_1}, n_2 l_2^{v_2}, \dots, n_i l_i^{v_i}, \dots, n_N l_N^{v_N}, \quad (30.12')$$

где v_i — число электронов, находящихся на оболочке $n_i l_i$.

Точные значения энергии и точные волновые функции атома можно получить, решив уравнение $H\Psi = E\Psi$, где H задается (30.2), и уравнения для собственных функций и собственных значений операторов, образующих вместе с H полный набор. Пока такой набор операторов построить не удалось. Поэтому энергетические поправки к $E^{(0)}$ находятся методом теории возмущений, если взять в качестве оператора возмущения $H - H^{(0)}$, состоящего из нецентральной части оператора $\frac{1}{2} \sum_{\substack{i, k \\ i \neq k}} \frac{e^2}{r_{ik}}$ (так называемое остаточное взаимодействие) и

оператора спин-орбитальных взаимодействий $\sum_i \xi(r_i) L_i s_i$.

Систематика же атомных уровней и состояний производится с помощью неполного набора операторов, коммутирующих с оператором H . При этом могут быть три случая: 1) остаточное взаимодействие значительно больше или 2) меньше спин-орбитальных взаимодействий и 3) эти взаимодействия сравнимы по величине. Поскольку чаще всего имеет место первый случай, остановимся на нем подробнее. Отметим, что всегда интегралами движения являются оператор квадрата полного момента ато-

ма J^2 *), оператор его проекции на ось z J_z и операторы перестановки P_{ik} , так как они коммутируют с оператором H .

Если спин-орбитальные взаимодействия $\sum_{i=1}^N \xi(r_i) L_i s_i$ малы по сравнению с нецентральной частью электростатических взаимодействий электронов $\frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq k \\ i, k}} \frac{e^2}{r_{ik}}$ в операторе

Гамильтона (30.2) и ими можно пренебречь, то хорошими квантовыми числами являются числа, определяющие результирующие спин и орбитальный момент количества движения атома, так как $[H, L^2] = 0$ и $[H, S^2] = 0$. В этом случае говорят, что в атомах между электронами существует так называемая *нормальная* связь, которая осуществляется почти для всех атомов (кроме тяжелых). Тогда орбитальные и собственные моменты (спины) складываются так [25]:

$$\begin{aligned} L &= L_1 + L_2 + \dots + L_N; \quad S = s_1 + s_2 + \dots + s_N; \\ J &= L + S, \end{aligned} \quad (30.13)$$

где J — полный момент атома; L — результирующий орбитальный момент; S — результирующий спин. Обозначим соответствующие квантовые числа через J, L и S , причем согласно закону сложения моментов

$$|L - S| \leq J \leq L + S. \quad (30.14)$$

Если учесть спин-орбитальное взаимодействие, пропорциональное скалярному произведению моментов L и S , то уровни атома, определяемые квантовыми числами L и S , расщепятся при $L \geq S$ на $2S + 1$ подуровней тонкой структуры (при $L < S$ этих подуровней будет $2L + 1$). Расщепление отсутствует для уровней с $L = 0$ или $S = 0$, а также при $S = L = 0$. Совокупность уровней с одинаковыми L и S , но с различными J называется *термом* [25]. Обычно обозначают терм символом ^{2S+1}L . Для определенности следует указать электронную configura-

*) Если к оператору H добавить оператор энергии магнитного взаимодействия электронной оболочки атома с ядром, пропорциональный произведению (JI) , где I — отличный от нуля спин ядра, то уже полным моментом атома становится $F = J + I$ и он будет тогда интегралом движения. При $L = 0$ полный момент $F = S + I$ (см. 27.4).

цию, к которой этот терм относится. Число $2S + 1$ называется *мультиплетностью* терма. Отдельный же уровень, входящий в состав терма ^{2S+1}L , целесообразно обозначить через $^{2S+1}L_J$. Значения числа $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ обычно обозначаются буквами S, P, D, F и т. д. Так, например, синглетные и триплетные уровни атома гелия записываются $1s^2\ ^1S_0$, $1s2p\ ^1P_1$ и $1s2s\ ^3S_1$, $1s2p\ ^3P_{0,1,2}$.

Уровень атома $^{2S+1}L_J$ вырожден. Ему отвечает $(2J+1)$ -состояний, отличающихся друг от друга квантовым числом m_J , определяющим возможные значения проекции полного момента J_z . Состояние атома характеризуется также и четностью, которая находится по известной его электронной конфигурации. Принимая во внимание (30.8) и (30.10), можно утверждать, что если $\sum l_i$, где l_i — орбитальное квантовое число, относящееся к i -му электрону, число четное, то это будет четное состояние атома, если же нечетное, то будет нечетное состояние атома.

При нахождении результирующих орбитального и спинового моментов учитываются лишь незамкнутые электронные оболочки атома, поскольку L и S замкнутых оболочек равны нулю.

Правила отбора для многоэлектронных атомов в случае дипольных электрических переходов имеют вид

$$\Delta L = 0, \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1; \Delta S = 0; \Delta m_J = 0, \pm 1. \quad (30.15)$$

Для водородоподобных атомов, атомов щелочных металлов и вообще для любых атомов и ионов с одним электроном сверх заполненных оболочек имеют место правила отбора

$$\Delta L = \pm 1,$$

причем во всех случаях запрещены переходы типа $L = 0 \rightarrow L = 0$ и $J = 0 \rightarrow J = 0$ (так называемые *дополнительные запреты*). Первое и третье правила в (30.15) верны только для нормальной связи, второе и четвертое вместе с дополнительными запретами выполняются для всех видов связи.

В тяжелых атомах осуществляется так называемая связь « $J-J$ », когда орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов складываются по закону

$$J_1 = L_1 + s_1, \dots, J_N = L_N + s_N; J = J_1 + J_2 + \dots + J_N,$$

и промежуточная связь — это связь, промежуточная меж-

ду связью « $J-J$ » и нормальной связью. При связи « $J-J$ » спин-орбитальные взаимодействия в (30.2) больше не-центральной части взаимодействий $\frac{1}{2} \sum_{\substack{i, k \\ i \neq k}} \frac{e^2}{r_{ik}}$.

30.4. Одновалентные атомы

Вне замкнутых оболочек в одновалентном атоме находится один электрон. Замкнутые оболочки характеризуются почти сферической симметрией электронного облака (если пренебречь его поляризуемостью под воздействием внешнего электрона). Уровни и волновые функции одновалентного атома определяются решением уравнения Шредингера для одного внешнего электрона:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta - eV(r) \right) \psi = E\psi, \quad (30.16)$$

где эффективный потенциал можно представить в виде

$$V(r) = \frac{(Z - N(r))e}{r} \equiv \frac{Z_{\text{эф}}e}{r}. \quad (30.17)$$

Функцию $-eN(r)$ определяют по известной плотности ρ заряда электронного облака замкнутых оболочек ($-eN(r)$ — полный заряд электронного облака в сфере радиуса r с центром в центре неподвижного ядра). Плотность ρ находят из опыта или теоретически. В частности, для атома лития в нулевом приближении в качестве плотности может быть взята величина

$$\rho(r) = -2e \int |\Phi(r, r')|^2 dv', \quad (30.18)$$

где $\Phi(r, r')$ — координатная часть волновой функции атома гелия. Функция $N(r)$ вблизи ядра при $r \rightarrow 0$ равна нулю, а при $r \rightarrow \infty$ функция $N(r) \rightarrow N - 1$. Подставляем (30.17) в (30.16). Тогда уравнение Шредингера для валентного электрона имеет вид

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{(Z - N(r))e^2}{r} \right\} \psi = E\psi. \quad (30.19)$$

В результате решения этого уравнения оказывается, что энергетический уровень зависит от двух квантовых чисел n и l . Вырождение по l снимается (по сравнению с водородоподобными атомами). Каждый уровень с фиксированным n расщепляется на n уровней, соответствующих различным $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. На практике бы-

вает так, что ввиду сложности нахождения функции $N(r)$ вместо нее подбирают какое-то число N , чтобы теоретическое значение E было достаточно близко к экспериментальному. Для уточнения решения уравнения (30.19) иногда вводят две различные константы: N_i — для внутренней области атома и N_e — для внешней и решают соответствующие два уравнения. Функция, являющаяся решением уравнения Шредингера с константой N_i , — хорошее приближение волновой функции валентного электрона вблизи ядра, а функция, получаемая путем решения уравнения Шредингера с константой N_e , будет неплохим приближением для волновой функции валентного электрона вдали от ядра. Поскольку волновая функция определяется с точностью до произвольной постоянной, непрерывность радиальной функции достигается путем «сшивания» $R_{N_i}(r)$ и $R_{N_e}(r)$ в какой-то точке. Константы N_e и N_i и точку «сшивания» подбирают так, чтобы результаты теории были наиболее близки к эксперименту.

Как уже упоминалось в 24.2, энергетические уровни валентного электрона в атоме щелочного металла обладают дублетной структурой из-за наличия спин-орбитального взаимодействия

$$W' = -\frac{e}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} L_s$$

у электрона, находящегося в состояниях с $l \neq 0$. Величина дублетного расщепления уровня энергии согласно теории возмущений определяется в первом приближении матричным элементом $W'_{nl, nl}$. Учитывая тот факт, что полный момент $J = L + s$ валентного электрона, операторы L^2 , s^2 , а значит, и Ls — интегралы движения, получаем

$$W'_{nl, nl} = -\frac{e}{4m_0^2 c^2} \left\{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right\} \hbar^2 \times \\ \times \int_0^\infty R_{nl}'^2(r) r dV(r), \quad (30.20)$$

где $j = l \pm 1/2$; $R_{nl}'(r)$ — радиальная часть волновой функции. Итак, для дублетного расщепления уровня энергии с $l \neq 0$ имеем

$$\Delta E_{nl} = \frac{e\hbar^2 (2l+1)}{4m_0^2 c^2} \int_0^\infty R_{nl}'^2(r) r dV(r). \quad (30.21)$$

Расчет энергетических уровней внешнего электрона

в одновалентных атомах может производиться уже с самого начала методом теории возмущений, причем в качестве уравнения Шредингера в нулевом приближении берется уравнение Шредингера для атома водорода. Тогда энергетические уровни в нулевом приближении будут равны $E_n^{(0)} = -R_\infty/n^2$. Таким образом, в нулевом приближении предполагается, что заряд электронного облака $-(Z-1)e$ всех внутренних замкнутых оболочек (атомного остова) обладает сферической симметрией и вне атомного остова плотность заряда электронного облака равна нулю. В этом же приближении следует допустить также, что и валентный электрон движется вне атомного остова и, значит, движется в поле заряда, помещенного в центре атома и равного $Ze - (Z-1)e = e$, как в случае движения электрона в атоме водорода.

Поправки к энергии $E_n^{(0)}$ находятся методом теории возмущений в первом приближении. Прежде всего учитывается отклонение распределения заряда атомного остова от сферической симметрии из-за наличия так называемых *поляризационных* сил между остовом и валентным электроном, равных [3]

$$F_{\pi} = -(Z-1)e^2 \left\{ \frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+x)^2} \right\} \simeq \frac{-2e^2(Z-1)x}{r^3} \equiv \frac{-2ed^{(i)}}{r^3}, \quad (30.22)$$

где $d^{(i)} = e(Z-1)x$ — дипольный электрический момент атомного остова, индуцированный валентным электроном. Полагая $d^{(i)} = \alpha \mathcal{E} = \alpha(e/r^2)$, где α — поляризуемость атома с числом электронов $Z-1$, определяемая экспериментально, а $\mathcal{E} = e/r^2$ — поле валентного электрона в центре атома, и подставляя $d^{(i)}$ в (30.22), получаем $F_{\pi} = -2e^2\alpha/r^5$ и следующее выражение для потенциальной энергии поляризации:

$$U' = \int_r^{\infty} F_{\pi} dr = - \int_r^{\infty} \frac{2e^2 \alpha dr}{r^5} = \frac{-\alpha e^2}{2r^4}. \quad (30.23)$$

Потенциальная энергия U' берется в качестве оператора возмущения для расчета энергетических поправок к уровням $E_n = -R_\infty/n^2$ в первом приближении, равных

$$U'_{nl, nl} = \frac{-\alpha e^2}{2} \int_0^{\infty} \frac{R_{nl}^2(r)}{r^4} dr, \quad (30.24)$$

где $R_{nl}(r)$ — радиальные функции электрона в атоме водорода.

Расчет энергетических поправок по формуле (30.24) с оператором возмущения U' , задаваемым (30.23), более пригоден для валентного электрона с $l=n-1$, т. е. тогда, когда проникновение этого электрона внутрь атомного остова наименее вероятно. Чем меньше l для заданного n , тем большая вероятность пребывания валентного электрона внутри атомного остова и тем настоятельнее этот факт должен быть учтен при расчетах поправок к энергетическим уровням $E_n^{(0)} + U'_{nl, nl}$. Следует также отметить, что поправки $U'_{nl, nl}$ при $l=0$ не пригодны ($U'_{nl, nl}$ становится бесконечной величиной). Учет проникновения валентного электрона внутрь атомного остова может быть осуществлен лишь при определенном предположении о распределении заряда $-(Z-1)e$ по объему атомного остова и, следовательно, при определенной потенциальной энергии взаимодействия валентного электрона U'' с электронным зарядом остова. Энергетические поправки находятся также по формуле (30.24) с заменой U' на U'' (см. подробнее [3]).

§ 31. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ И ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Основными методами приближенного расчета являются: 1) метод Томаса — Ферми; 2) метод самосогласованного поля Хартри; 3) метод самосогласованного поля Хартри — Фока; 4) вариационный метод Ритца.

31.1. Метод Томаса — Ферми

Считается, что любой электрон многоэлектронного атома движется в некотором эффективном центральном поле, создаваемом ядром и остальными электронами. Обозначим потенциал этого поля через $V(r)$ (см. 30.1). Для атомов одновалентных элементов $V(r) = -(Z - N(r))e/r$, $e > 0$ (30.17), причем на $V(r)$ налагаются следующие условия. Если $r \rightarrow 0$, то $V(r) \rightarrow Ze/r$, т. е. вблизи ядра экранирование отсутствует. При $r \rightarrow \infty$

$$V(r) \rightarrow \frac{Z - (Z-1)}{r} e \rightarrow \frac{e}{r}, \quad (31.1)$$

если предположить, что поле создается всеми электронами, кроме одного. Если же учесть еще так называемое поле самодействия электрона, как это делается в методе Томаса — Ферми в случае любых атомов, то должно быть:

$$V(r)r \rightarrow 0 \text{ при } r \rightarrow \infty. \quad (31.2)$$

Будем считать, что потенциал $V(r)$ довольно плавно меняется в зависимости от r и создается всеми электронами атома. Это предположение тем вернее, чем больше электронов в атоме. Допустим, что плотность заряда электронного облака, создаваемого всеми электронами, известна и равна $-en(r)$, где $n(r)$ — число электронов в единице объема при заданном r . Тогда уравнение для неизвестной функции $V(r)$ имеет вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV(r)}{dr} \right) = 4\pi en(r). \quad (31.3)$$

В потенциале $V(r)$, задаваемом (31.3), учитывается и поле самодействия электрона. Поэтому $V(r)$ должно удовлетворять условию (31.2).

Уравнение (31.3) — уравнение Пуассона $\Delta V = -4\pi\rho$ (для случая, когда $V = V(r)$). Возникает вопрос: как получить $n(r)$? Фиксируем r (расстояние от центра ядра) и находим число электронов на этом расстоянии, обладающих импульсами, не превосходящими по величине определенного максимального импульса p_0 . Импульсы электронов ограничены. Установим между ними и потенциалом $V(r)$ связь. Если кинетическая энергия электронов больше $eV(r)$, электрон уйдет из атома. Между максимальным импульсом p_0 и потенциальной энергией $-eV(r)$ имеется очевидная связь: $p_0^2/2m_0 = eV(r)$, откуда

$$p_0 = \sqrt{2m_0 eV(r)}. \quad (31.4)$$

Теперь свяжем число электронов в единице объема $n(r)$, находящихся на расстоянии r и обладающих импульсами меньше (равными) p_0 , с потенциальной энергией $-eV(r)$, т. е. определим следующую зависимость: $n(r) = f(eV(r))$. Затем, подставляя $f(eV(r))$ в (31.3), получаем уравнение для одной неизвестной функции $V(r)$.

Будем считать, что число электронов $n(r)$ в атоме такое же, как у свободного электронного газа при абсо-

лютом нуле температуры ($T = 0$)^{*)}. Тогда число n можно подсчитать таким же методом, который был использован для нахождения уровня Ферми электрона в металле (см. 10.7 и дополнение VII). Итак, предполагая, что электроны в атоме описываются волнами де Бройля, нормированными по кубу периодичности, что согласно принципу запрета (см. 28.4) каждое состояние, определяемое дискретным значением импульса и проекцией спина, может быть занято лишь одним электроном и что эти состояния занимаются электронами по мере возрастания импульса, получаем, как показано в дополнении VII, следующую связь между максимальным импульсом электрона p_0 и числом всех электронов в атоме:

$$N = L^3 p_0^3 / 3\pi^2 \hbar^3, \quad (31.5)$$

откуда для искомой электронной плотности в атоме будем иметь

$$n(r) = p_0^3 / 3\pi^2 \hbar^3. \quad (31.6)$$

С учетом соотношения (31.4) величина $n(r)$ примет вид

$$n(r) = (2m_0 V(r))^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3. \quad (31.7)$$

Подставляя (31.7) в (31.3), получаем искомое дифференциальное уравнение для неизвестной функции $V(r)$:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV(r)}{dr} \right) = 4\pi e \frac{(2m_0 e V(r))^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (31.8)$$

Это и есть известное *уравнение Томаса — Ферми*. Только при некоторых граничных условиях, не имеющих практического применения, уравнение (31.8) имеет простое аналитическое решение, в остальных случаях его решение довольно сложно. Обычно уравнение (31.8) решается численно. Потенциальная энергия — $eV(r)$ записывается в виде

$$-eV(r) = (-Ze^2/r)\phi(r), \quad (31.9)$$

где $\phi(r)$ — так называемая *функция экранирования*. После численного решения уравнения (31.8) при выпол-

^{*)} В основе этого предположения лежит тот факт, что энергия теплового движения kT (k — постоянная Больцмана) при нормальных температурах значительно меньше $eV(r)$ во всех точках внутри атома, кроме точек, лежащих на его границах, где вероятность пребывания электрона очень мала.

нении граничных условий (см. выше) она задается в виде таблицы чисел. Затем $-eV(r)$ подставляется в уравнение Шредингера для каждого из электронов:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - eV(r_i) \right\} \psi_i = E \psi_i \quad (31.10)$$

с учетом того, что $\psi_i = R_{nl}'(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ и радиальная часть $R_{nl}'(r) \simeq R_{nl}(r)$ при $r \rightarrow 0$. Решая численно уравнение (31.10), находим волновые функции отдельных электронов.

31.2. Метод самосогласованного поля Хартри

Напишем для каждого электрона при пренебрежении спин-орбитальными взаимодействиями уравнение Шредингера в таком виде:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{k \neq i} \left(\int |\psi_k|^2 \frac{e^2}{r_{ik}} dv_k \right) \right\} \psi_i = E_i \psi_i, \quad (31.11)$$

где $k = 1, 2, 3, \dots$. В (31.11) второй член — энергия взаимодействия ядра с i -м электроном, третий член — энергия взаимодействия i -го электрона с остальными электронами. К установлению вида третьего члена в (31.11) можно прийти следующим образом. Плотность электронного облака, создаваемая k -м электроном, равна $-e|\psi_k|^2$; умножая ее на dv_k , находим заряд электронного облака в объеме dv_k . Полная энергия электростатического взаимодействия этого электронного облака с i -м электроном имеет вид

$$U_{ik} = \int \frac{(-e|\psi_k|^2) dv_k (-e)}{r_{ik}}, \quad (31.12)$$

а $\sum_{k \neq i} U_{ik}$ и даст нам третий член в операторе Гамильтона (31.11). Уравнения (31.11) называются *уравнениями самосогласованного поля Хартри* и решаются методом *последовательных приближений* (см. 31.3). Волновая функция атома Ψ выражается через одноэлектронные функции ψ_i формулой (30.8).

31.3. Метод самосогласованного поля Хартри — Фока

Напишем оператор Гамильтона для многоэлектронного атома в виде

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}}^N \frac{e^2}{r_{ik}}. \quad (31.13)$$

Волновую функцию атома Ψ возьмем в виде детерминанта (28.23). Уравнения для одноэлектронных функций, входящих в этот детерминант, находятся на основе вариационного принципа. Ограничимся рассмотрением вопроса о нахождении основного уровня атома и соответствующей волновой функции. Очевидно, энергия основного состояния многоэлектронного атома будет равняться *минимуму* от среднего значения оператора H :

$$E \equiv \bar{H} = \int \dots \int \Psi^*(q_1, \dots, q_N) \times \\ \times H \Psi(q_1, \dots, q_N) dv_1 \dots dv_i \dots dv_N, \quad (31.14)$$

где интегрирование производится по всему конфигурационному пространству. Разобьем все одноэлектронные функции на два типа. Одноэлектронные функции первого типа описывают состояния электронов с проекцией спина, равной $+\hbar/2$ (их будет $i = 1, 2, 3, \dots, p$), а второго типа — с проекцией спина, равной $-\hbar/2$ (их будет $i = p+1, p+2, \dots, N$). После подстановки (31.13) в (31.14) и длительных выкладок (см. дополнение XVIII) энергия будет равна

$$E = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_i(r) dv + \\ + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r') - |\rho_+(r, r')|^2 - |\rho_-(r, r')|^2}{|r - r'|} dv dv', \quad (31.15)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \rho(r) &= \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2; \quad \rho_+(r, r') = \sum_{i=1}^p \psi_i^*(r) \psi_i(r'); \\ \rho_-(r, r') &= \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r'). \end{aligned} \right\} \quad (31.16)$$

Одноэлектронные функции с одинаковыми проекциями спина должны подчиняться следующим условиям нормировки:

$$\left. \begin{aligned} \int \psi_i^*(r) \psi_l(r) dv &= \delta_{il}, \quad i, l = 1, 2, 3, \dots, p; \\ \int \psi_i^*(r) \psi_l(r) dv &= \delta_{il}, \quad i, l = p+1, \dots, N-1, N. \end{aligned} \right\} \quad (31.17)$$

Согласно вариационному исчислению с учетом дополнительных условий (31.17) должно быть:

$$\delta \left\{ E - \sum_{i=1}^p \sum_{l=1}^p E_{il} \int \psi_i^*(r) \psi_l(r) dv - \right. \\ \left. - \sum_{i=p+1}^N \sum_{l=p+1}^N E_{il} \int \psi_i^*(r) \psi_l(r) dv \right\} = 0, \quad (31.18)$$

где E_{il} — множители Лагранжа.

Путем использования обычных методов вариационного исчисления из (31.18) получим четыре системы интегродифференциальных уравнений, которые называются *уравнениями для самосогласованного поля Хартри — Фока*. Итак (см. дополнение XVIII):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{\rho(r') dv'}{|r-r'|} \right) \psi_i(r) - \\ - \sum_{l=1}^p \left(e^2 \int \frac{\psi_l^*(r') \psi_l(r)}{|r-r'|} dv' + E_{il} \right) \psi_l(r) = 0; \quad (31.19)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{\rho(r') dv'}{|r-r'|} \right) \psi_i(r) - \\ - \sum_{l=p+1}^N \left(e^2 \int \frac{\psi_l^*(r') \psi_l(r) dv'}{|r-r'|} + E_{il} \right) \psi_l(r) = 0. \quad (31.20)$$

Системы уравнений для комплексно-сопряженных волновых функций аналогичны, и писать их не будем. В первых интегралах в (31.19) и (31.20) учитывается электростатическая энергия взаимодействия электронов с i -м электроном (собственная электростатическая энергия i -го электрона включена в первые интегралы с плюсом и во вторые с минусом (член с $l=i$), и эти два члена взаимно уничтожаются). Вторые же интегралы в (31.19) и (31.20) представляют собой обменные поправки (при $l \neq i$) к энергии электронов. Если пренебречь этими поправками, то из (31.19) и (31.20) получим уравнения для самосогласованного поля Хартри. Действительно, учитывая замечание об исчезновении собственной электростатической энергии i -го электрона и уравнение (31.16), получаем из (31.19) систему дифференциальных уравнений:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{k \neq i} \int \frac{|\psi_k(r_k)|^2 dv_k}{|r_i - r_k|} \right) \psi_i = E_i \psi_i, \quad (31.21)$$

которые будут уравнениями самосогласованного поля Хартри, если суммирование в (31.21) распространить по всем электронам (кроме i -го), а волновую функцию многоэлектронного атома представить в виде

$$\Psi = \psi_1(r_1) \dots \psi_i(r_i) \dots \psi_N(r_N). \quad (31.22)$$

Уравнения (31.19) и (31.20), а также (31.21) решаются методом последовательных приближений. В качестве одноэлектронных функций в нулевом приближении могут быть взяты функции водородоподобных атомов или какие-то другие функции, например, полученные методом Томаса — Ферми. Подставляя их в (31.19) и (31.20) вместо $\psi_{i \neq i}(r)$ и решая систему уравнений (31.19), (31.20), находим функции $\psi_i^{(1)}$, $i = 1, 2, \dots, N$. Это будут одноэлектронные функции в первом приближении. Подставляя $\psi_{i \neq i}^{(1)}$ в уравнения (31.19) и (31.20) вместо $\psi_{i \neq i}^{(0)}(r)$ и снова решая их, вычисляем одноэлектронные функции во втором приближении $\psi_i^{(2)}(r)$. Затем процедура повторяется до тех пор, пока одноэлектронные функции двух последовательных приближений не будут почти совпадать друг с другом, т. е. не будут самосогласованы. Подставляя эти функции, найденные в самом высоком приближении, в детерминант (28.23), получаем волновую функцию многоэлектронного атома, затем по формуле (31.14) рассчитываем энергию многоэлектронного атома в основном состоянии.

Так как с помощью одноэлектронных функций находим электростатический и обменный потенциалы (первый и второй интегралы в (31.19) и (31.20)), то самосогласованность в одноэлектронных функциях должна сказаться и на самосогласованности потенциалов, вычисленных в достаточно далеких двух последовательных приближениях. Самосогласованность потенциалов ведет к самосогласованности соответствующих полей, откуда и название уравнений (31.19) и (31.20) (уравнения самосогласованного поля).

31.4. Вариационный метод Ритца

С вариационным методом мы фактически уже ознакомились при получении уравнения самосогласованного поля Хартри — Фока. Значительно проще можно использовать этот метод, если, например, известна общая зависимость волновых функций от координат с точностью до

одного, двух и более неизвестных параметров. Упрощается задача и в том случае, когда находим и энергию, и волновую функцию в основном состоянии. Покажем все это на примере вариационного расчета энергетического уровня и волновой функции основного состояния атома водорода.

Пусть необходимо найти минимум выражения

$$E = \int \psi^* \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{e^2}{r} \right) \psi dv. \quad (31.23)$$

Вследствие симметрии основного состояния атома водорода функция ψ не зависит от углов; наиболее простой зависимостью ее от r будет экспоненциальная. Поэтому найдем ψ в виде

$$\psi_1 = A e^{-ar/a}, \quad (31.24)$$

где A — нормировочный множитель; a — радиус первой боровской орбиты; α — неизвестный параметр. Из условия нормировки $\int |\psi_1|^2 dv = 1$ находим A : $A = (\alpha^3/\pi a^3)^{1/2}$. Подставляя (31.24) в (31.23) и интегрируя, получаем

$$E = \left(\frac{1}{2} \alpha^2 - \alpha \right) \frac{e^2}{a}. \quad (31.25)$$

Поскольку надо взять такое α , чтобы E было минимальным, то

$$\partial E / \partial \alpha = 0, \quad (31.26)$$

откуда $\alpha = 1$. Таким образом, путем вариационного метода мы нашли $\psi_1 = (1/\sqrt{\pi a^3}) e^{-r/a}$ и $E_1 = -e^2/2a$, что совпадает с точными значениями этих величин (см. 14.3).

Изложенный вариационный метод называется *прямым вариационным методом Ритца*.

§ 32. МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

32.1. Теория Гайтлера — Лондона молекулы водорода

В молекуле водорода, как и в любой двухатомной молекуле, различают три типа (основных) движения: 1) вращательное движение ядер вокруг общего центра масс; 2) колебательное движение ядер; 3) движение электронов. Вращательное движение ядер моделируется

квантовым ротатором со свободной осью (см. § 13). Тогда энергия этого движения равна

$$E_{\text{вр}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2M_{\text{пр}}a^2}, \quad (32.1)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$; a — расстояние между ядрами; $M_{\text{пр}}$ — приведенная масса ядер, в случае молекулы водорода равная половине массы протона. Вид энергии колебательного движения ядер устанавливается путем моделирования колебаний ядер линейным квантовым гармоническим осциллятором (см. 11.1)*. Энергетические уровни квантового гармонического осциллятора задаются формулой

$$E_{\text{кол}} = (\hbar\omega_0/2)(2n+1), \quad (32.2)$$

где $n = 1, 2, \dots$; $\omega_0 = \sqrt{k/M_{\text{пр}}}$ — колебательная частота молекулы; k — силовая константа.

Грубая оценка энергии электронного движения может быть получена исходя из соотношения неопределенности $\Delta p \Delta x \simeq \hbar$; $\Delta p \simeq p$; $\Delta x \simeq a$, где a — размер молекулы (радиус первой боровской орбиты). Тогда энергия электронов

$$E_{\text{эл}} = \frac{p^2}{2m_0} \simeq \frac{\hbar^2}{2m_0 a^2}. \quad (32.3)$$

Покажем, пользуясь формулами (32.1) — (32.3), что по порядку величины наиболее значительна энергия электронов, превышающая вращательную более чем в 1000 раз. Действительно,

$$\frac{E_{\text{эл}}}{E_{\text{вр}}} = \frac{\hbar^2 M a^3}{m_0 a^3 \hbar^2} \simeq \frac{M}{m_0} = 1838 > 10^3, \quad (32.4)$$

где M — масса протона. Более точная оценка этого отношения дает 10^4 . Отношение же $E_{\text{эл}}/E_{\text{кол}}$, если порядок величины ω_0 взять из эксперимента, равно

$$\frac{E_{\text{эл}}}{E_{\text{кол}}} \simeq \frac{\hbar^2}{m_0 a^3 \hbar \omega_0} = \frac{\hbar}{m_0 \omega_0 a^3} \simeq \frac{10^{-27}}{10^{-27} \cdot 10^{14} \cdot 10^{-16}} \simeq 10^2. \quad (32.5)$$

Таким образом, если рассматривать движение электронов, то в первом приближении можно считать ядра

*) Согласно классической механике малые колебания двух частиц (в нашем случае протонов) могут быть описаны линейным гармоническим осциллятором с частотой $\omega_0 = \sqrt{k/M_{\text{пр}}}$, где k — силовая константа.

неподвижными (такое приближение называется *адиабатическим*).

Хотя основной проблемой является нахождение волновых функций и энергетических уровней электронной системы в молекуле водорода, все же важнейшая наша задача — доказать устойчивость молекулы водорода и тем самым объяснить ее образование. Ведь наличием электростатических сил между ядрами и электронами в молекуле методами классической электродинамики обосновать устойчивость молекулы нельзя.

Потенциальная энергия молекулы водорода может быть записана в виде

$$U(R) = (e^2/R) + E(R), \quad (32.6)$$

где e^2/R — электростатическая энергия взаимодействия ядер; $E(R)$ — энергия электронного движения, зависящая от расстояния между ядрами R , как от параметра. Энергией вращательного и колебательного движений ядер пренебрегаем. Если рассчитаем $E(R)$ и покажем, что при определенных состояниях электронов сумма $E(R) + e^2/R$ обладает минимумом, то тем самым докажем, что молекула водорода может находиться в устойчивом состоянии. Для вычисления $E(R)$ необходимо решить уравнение Шредингера

$$H\Psi = E\Psi, \quad (32.7)$$

где оператор Гамильтона задается формулой

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (32.8)$$

Что означают отдельные члены в H , видно из рис. 42. Решаем уравнение Шредингера при фиксированном R . Так как в операторе H не учитываются спин-орбитальные и спин-спиновые взаимодействия, антисимметричную функцию Ψ_a можно представить как произведение чисто координатной функции на чисто спиновую функцию электронов, т. е.

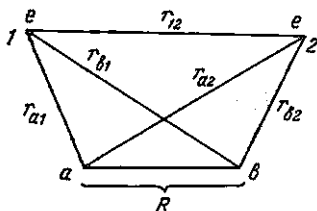


Рис. 42

$$\Psi_a = \Phi(r_1, r_2) S(s'_{1z}, s'_{2z}). \quad (32.9)$$

Подставляя (32.9) в (32.7) и сокращая на спиновую функцию, получаем уравнение Шредингера

$$H\Phi(r_1, r_2) = E\Phi(r_1, r_2). \quad (32.10)$$

Согласно теории систем одинаковых частиц состояние системы, состоящей из тождественных частиц, не меняется при обмене частиц местами и вид оператора Гамильтона такой системы один и тот же при воздействии на него оператора перестановки. Действительно,

$$P_{12}H = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} = H. \quad (32.11)$$

При решении уравнения (32.10) будем пользоваться методом Гайтлера — Лондона. В этом случае оператор Гамильтона в виде (32.8) и (32.11) разбивается на части следующим образом:

$$H = H_a(1) + H_b(2) + W(1, 2), \quad (32.12)$$

если H задается (32.8), и

$$H = H_a(2) + H_b(1) + W(2, 1), \quad (32.12')$$

если H задается (32.11), причем $W(1, 2)$ и $W(2, 1)$ берутся в качестве операторов возмущения, равных соответственно

$$W(1, 2) = \frac{-e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}; \quad (32.13)$$

$$W(2, 1) = \frac{-e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (32.13')$$

Операторы же $H_a(1) + H_b(2) = H_1^{(0)}$ и $H_a(2) + H_b(1) = H_2^{(0)}$ рассматриваются как операторы H в нулевом приближении.

Таким образом, $H^{(0)}$ имеется в двух видах и им соответствуют два типа решения уравнения (32.10) в нулевом приближении. В первом случае должно удовлетворяться уравнение

$$(H_a(1) + H_b(2))\Phi^{(0)} = E^{(0)}\Phi^{(0)}, \quad (32.14)$$

а во втором — уравнение

$$(H_b(1) + H_a(2))\Phi^{(0)} = E^{(0)}\Phi^{(0)}. \quad (32.14')$$

Рассмотрим самое низкое состояние молекулы водорода. Тогда решения дифференциальных уравнений (32.14) и (32.14') имеют вид

$$\Phi_1^{(0)} = \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b2}); \quad (32.15)$$

$$\Phi_2^{(0)} = \psi_a(r_{a2}) \psi_b(r_{b1}). \quad (32.15')$$

Функции (32.15) и (32.15') принадлежат одному и тому же значению $E^{(0)} = 2E_1$ (сумме двух лаймановских уровней атома водорода). Функции же $\psi_a(r_{a1})$ и $\psi_b(r_{b2})$ равны (см. 14.5)

$$\psi(r) \equiv \psi_{100} = (1/\sqrt{\pi a^3}) e^{-r/a}, \quad (32.16)$$

где a — радиус первой боровской орбиты. Решение уравнения (32.10) в нулевом приближении будет линейной комбинацией $\Phi_1^{(0)}$ и $\Phi_2^{(0)}$, т. е.

$$\Phi^{(0)} = c_1 \Phi_1^{(0)} + c_2 \Phi_2^{(0)}. \quad (32.17)$$

Найдем решение уравнения (32.10) в виде

$$\Phi = \Phi^{(0)} + \varphi \equiv c_1 \Phi_1^{(0)} + c_2 \Phi_2^{(0)} + \varphi, \quad (32.18)$$

где φ — поправка к функции в первом приближении. Аналогично положим

$$E = 2E_1 + \varepsilon, \quad (32.19)$$

где ε — поправка к энергии в первом приближении. Нахождение ε — главная наша задача (см. (32.6)).

Подставляя (32.18) и (32.19) в (32.10) и учитывая, что на φ можно подействовать оператором (32.12) или (32.12'), получаем для функции φ два уравнения (после упрощений и пренебрежения членами более высокого порядка малости):

$$(H_a(1) + H_b(2))\varphi - 2E_1\varphi = c_1(\varepsilon - W(1, 2))\Phi_1^{(0)} + c_2(\varepsilon - W(2, 1))\Phi_2^{(0)}; \quad (32.20)$$

$$(H_a(2) + H_b(1))\varphi - 2E_1\varphi = c_1(\varepsilon - W(1, 2))\Phi_1^{(0)} + c_2(\varepsilon - W(2, 1))\Phi_2^{(0)}. \quad (32.20')$$

Воспользуемся одной из теорем теории дифферен-

циальных уравнений. Она гласит: решение неоднородного дифференциального уравнения существует, если решение его однородной части и неоднородная часть взаимно ортогональны. Решениями однородных частей уравнений (32.20) и (32.20') будут $\Phi_1^{(0)}$ и $\Phi_2^{(0)}$. Отсюда согласно этой теореме

$$\begin{aligned} & c_1 \iint (\varepsilon - W(1, 2)) \Phi_1^{(0)} \Phi_1^{(0)} dv_1 dv_2 + \\ & + c_2 \iint (\varepsilon - W(2, 1)) \Phi_1^{(0)} \Phi_2^{(0)} dv_1 dv_2 = 0; \quad (32.21) \\ & c_1 \iint (\varepsilon - W(1, 2)) \Phi_1^{(0)} \Phi_2^{(0)} dv_1 dv_2 + \\ & + c_2 \iint (\varepsilon - W(2, 1)) \Phi_2^{(0)} \Phi_2^{(0)} dv_1 dv_2 = 0. \quad (32.21') \end{aligned}$$

Здесь учитываем, что функции $\Phi_1^{(0)}$ и $\Phi_2^{(0)}$ вещественны. Вводя обозначения для известных интегралов:

$$\begin{aligned} & \iint W(1, 2) (\Phi_1^{(0)})^2 dv_1 dv_2 = \\ & = \iint W(2, 1) (\Phi_2^{(0)})^2 dv_1 dv_2 = K(R); \quad (32.22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \iint W(1, 2) \Phi_1^{(0)} \Phi_2^{(0)} dv_1 dv_2 = \\ & = \iint W(2, 1) \Phi_2^{(0)} \Phi_1^{(0)} dv_1 dv_2 = A(R); \quad (32.23) \end{aligned}$$

$$\iint \Phi_2^{(0)} \Phi_1^{(0)} dv_1 dv_2 = S^2(R) \quad (32.24)$$

и принимая во внимание, что $\iint (\Phi_1^{(0)})^2 dv_1 dv_2 = \iint (\Phi_2^{(0)})^2 dv_1 dv_2 = 1$, получаем для неизвестных c_1, c_2, ε систему двух алгебраических однородных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} c_1 (\varepsilon - K(R)) + c_2 (\varepsilon S^2(R) - A(R)) &= 0, \\ c_1 (\varepsilon S^2(R) - A(R)) + c_2 (\varepsilon - K(R)) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (32.25)$$

Назовем $K(R)$ кулоновским интегралом, $A(R)$ — обменным интегралом, а $S(R)$ — интегралом перекрытия (подробнее они будут рассмотрены ниже).

Чтобы система (32.25) имела ненулевое решение, должно быть

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - K(R) & \varepsilon S^2(R) - A(R) \\ \varepsilon S^2(R) - A(R) & \varepsilon - K(R) \end{vmatrix} = 0, \quad (32.26)$$

откуда получаем для ε два значения и две пары соответ-

ствующих значений c_1 и c_2 : 1) $c_2 = c_1$ и 2) $c_2 = -c_1$. В первом случае $\Phi^{(0)}$ будет симметричной функцией, а во втором — антисимметричной. Обозначим два значения поправки к энергии ϵ , получаемые из (32.26):

$$\epsilon_s(R) = \frac{K(R) + A(R)}{1 + S^2(R)}; \quad (32.27)$$

$$\epsilon_a(R) = \frac{K(R) - A(R)}{1 - S^2(R)}. \quad (32.27')$$

Двум функциям (32.27) и (32.27') соответствуют две различные потенциальные энергии молекулы водорода:

$$U_s(R) = \frac{e^2}{R} + 2E_1 + \frac{K(R) + A(R)}{1 + S^2(R)}; \quad (32.28)$$

$$U_a(R) = \frac{e^2}{R} + 2E_1 + \frac{K(R) - A(R)}{1 - S^2(R)}. \quad (32.28')$$

Графики этих функций показаны на рис. 43. По оси абсцисс откладывается расстояние между ядрами в единицах радиуса первой боровской орбиты. Из рисунка видно, что лишь в симметричном по координатам состоянии двух электронов реализуется молекула водорода. Поскольку полная волновая функция электронов антисимметрична, молекула водорода может образоваться лишь в антисимметричном спиновом состоянии, т. е. тогда, когда спины электронов *антипараллельны*.

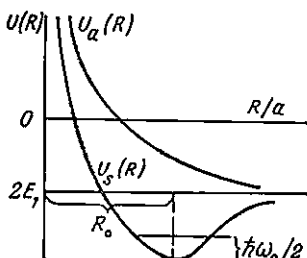


Рис. 43

Проверка изложенной теории молекулы водорода может быть осуществлена, если на ее основе рассчитать некоторые величины и сравнить их с экспериментом. Таких величин имеется главным образом три: 1) равновесное расстояние между ядрами; 2) колебательная частота; 3) энергия диссоциации.

Равновесное расстояние между ядрами R_0 определяем из следующего условия:

$$dU_s(R)/dR = 0. \quad (32.29)$$

Значение R_0 , вычисленное Джемсом и Кулиджем [31] из уравнения (32.29) с помощью несколько уточненной функции $U_s(R)$, оказалось равным $0,74 \cdot 10^{-8}$ см, а опыт дает $R_0^{\text{эксп}} = 0,7395 \cdot 10^{-8}$ см.

Колебательную частоту ω_0 находим, разлагая $U_s(R)$ в ряд Тейлора в точке $R = R_0$:

$$U_s(R) = U_s(R_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2 U_s(R)}{dR^2} \Big|_{R=R_0} (R-R_0)^2 + \dots \quad (32.30)$$

Если ограничиться в разложении двумя членами, то $U_s(R)$ имеет вид параболы, т. е. такой же вид, как потенциальная энергия линейного квантового гармонического осциллятора (см. § 11). Моделируя колебания ядер этим осциллятором, можно теоретически определить колебательную частоту по известной формуле $\omega_0 = \sqrt{k/M_{\text{пр}}}$. Здесь $M_{\text{пр}} = M/2$, а силовую константу k получим из (32.30):

$$k = \frac{1}{2} \frac{d^2 U_s(R)}{dR^2} \Big|_{R=R_0}.$$

Расчет Хиллерааса [1] волнового числа ν_0^* , отвечающего частоте ω_0 , дает результат, равный 4280 см^{-1} , а экспериментальное $\nu_0^* = 4390 \text{ см}^{-1}$.

Из кривой $U_s(R)$ (см. рис. 43) можно определить энергию диссоциации молекулы водорода. Это энергия, которую необходимо сообщить молекуле водорода, чтобы она распалась. Если учесть, что в самом низком состоянии молекула должна обладать энергией так называемых нулевых колебаний (см. 11.3), равной $\hbar\omega_0/2$, энергия диссоциации будет равна

$$D = 2E_1 - U_s(R_0) - \hbar\omega_0/2. \quad (32.31)$$

Расчет дает $D = 4,37 \text{ эВ}$ [1], а эксперимент — $D = 4,38 \text{ эВ}$. Согласие теории с экспериментом хорошее.

В заключение остановимся кратко на физической интерпретации интегралов $K(R)$, $A(R)$ и $S(R)$ (см. (32.22) — (32.24)). Напишем $K(R)$ в развернутом виде:

$$\begin{aligned} K(R) &= \iint \psi_a^2(r_{a1}) \psi_b^2(r_{b2}) \left(-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) dv_1 dv_2 = \\ &= \int \frac{e(-e\psi_b^2(r_{b2}) dv_2)}{r_{a2}} + \int \frac{e(-e\psi_a^2(r_{a1}) dv_1)}{r_{b1}} + \\ &+ \iint \frac{(-e\psi_a^2(r_{a1}) dv_1)(-e\psi_b^2(r_{b2}) dv_2)}{r_{12}} = e \int \frac{\rho_b(2) dv_2}{r_{a2}} + \\ &+ e \int \frac{\rho_a(1) dv_1}{r_{b1}} + \iint \frac{\rho_a(1) dv_1 \rho_b(2) dv_2}{r_{12}}. \end{aligned} \quad (32.32)$$

Здесь первый интеграл представляет собой энергию кулоновского взаимодействия электронного облака второго электрона с ядром a , второй — такую же энергию взаимодействия электронного облака первого электрона с ядром b , третий — кулоновскую энергию взаимодействия электронных облаков первого и второго электронов. Интеграл $A(R)$ можно представить в виде

$$A(R) = \iint \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b2}) \left(-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \times \\ \times \psi_a(r_{a2}) \psi_b(r_{b1}) dv_1 dv_2 = S(R) \int \frac{e\rho_{ab}(2)dv_2}{r_{a2}} + \\ + \int \int \frac{\rho_{ab}(1) dv_1 \rho_{ab}(2) dv_2}{r_{12}} + S(R) \int \frac{e\rho_{ab}(1) dv_1}{r_{b1}}, \quad (32.33)$$

где $S(R) = \int \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b1}) dv_1$ — так называемый интеграл «перекрывания», стремящийся к нулю при $R \rightarrow \infty$ и к единице при $R \rightarrow 0$ (величина этого интеграла зависит от того, насколько функции $\psi_a(r_{a1})$ и $\psi_b(r_{b1})$ перекрываются друг с другом). Введено определение так называемых обменных плотностей:

$$\rho_{ab}(1) = -e\psi_a(r_{a1})\psi_b(r_{b1}); \quad \rho_{ab}(2) = -e\psi_a(r_{a2})\psi_b(r_{b2}).$$

Интеграл $A(R)$ называется обменным. Как и в случае атома гелия (см. § 29), возникновение его связано с наличием так называемого обменного вырождения, последнее же является следствием принципа неразличимости одинаковых частиц. Присутствие $A(R)$ в $U_s(R)$ приводит к тому, что $U_s(R)$ обладает минимумом и молекула водорода может находиться в устойчивом состоянии. Появление обменного интеграла в $U_s(R)$ — чисто квантовый эффект. Этим и объясняется тот факт, что образование молекулы водорода (т. е. атомная связь между атомами водорода) не могло быть обосновано с помощью любых неквантовых теорий.

Третий интеграл $S(R)$ выражает то обстоятельство, что функции $\Phi_1^{(0)}$ и $\Phi_2^{(0)}$ не ортогональны друг другу. Эта неортогональность и отличает изложенную теорию Гайтлера — Лондона от обычной теории возмущений.

32.2. Пара- и ортоводород

Существует два типа молекул водорода — молекулы параводорода и молекулы ортоводорода. Возникновение их связано не с различной ориентацией спинов электро-

нов, как в случае атома гелия, а с различной ориентацией спинов ядер. В изложенной выше теории мы рассматривали волновые функции, описывающие движение электронов, считая ядра неподвижными. Теперь обратим внимание на волновую функцию, описывающую движение ядер (протонов) в молекуле водорода. Пренебрегая связью между колебательным и вращательным движениями протонов, спин-орбитальными взаимодействиями, волновую функцию, описывающую движение протонов, можно представить так:

$$f_{\text{яд}} = \psi_{\text{кол}}(R) \psi_{\text{вр}}(\vartheta, \varphi) S(s'_{1z}, s'_{2z}), \quad (32.34)$$

где $S(s'_{1z}, s'_{2z})$ — спиновая функция протонов. Поскольку протоны обладают полуцелыми спинами, функция $f_{\text{яд}}$ должна быть антисимметричной.

Множитель $\psi_{\text{кол}}(R)$ в (32.34) — всегда симметричная функция. Так как $\psi_{\text{вр}}(\vartheta, \varphi) \equiv Y_l^m(\vartheta, \varphi)$, симметричность или антисимметричность этой функции связана с четным или нечетным l соответственно. Отсюда следует, что протоны в молекуле водорода, находящейся в четном вращательном состоянии, будут обладать антипараллельными спинами (параводород), а протоны в молекуле, находящейся в нечетном вращательном состоянии, — параллельными спинами (ортоводород). Поскольку свойства симметрии спиновых состояний с большой точностью для малых Z сохраняются во времени, переходы из ортосостояний в парасостояния молекулы и наоборот сильно запрещены. И, таким образом, имеем дело с двумя модификациями водорода — с пара- и ортоводородом. Наличие этих двух модификаций водорода приводит к тому, что в чисто вращательном спектре комбинационного рассеяния света на молекулах водорода наблюдается явление чередования интенсивностей. Поскольку ортосостояния триплетны, а парасостояния синглетны, интенсивности комбинационных линий, связанных с переходами между четными вращательными уровнями, будут в три раза меньше интенсивностей комбинационных линий, связанных с переходами между нечетными вращательными уровнями.

32.3. Ион молекулы водорода

Как показано выше, молекула водорода обладает устойчивостью. Представляет интерес вопрос об устойчивости иона молекулы водорода, когда связывающим зве-

ном двух отталкивающихся ядер (протонов) будет лишь один электрон. Предположим, что, как и в случае молекулы водорода, электрон находится в основном состоянии, задаваемом волновой функцией (32.16), при неподвижных ядрах. Необходимо решить уравнение Шредингера

$$H\psi = E\psi, \quad (32.35)$$

в котором оператор Гамильтона для системы, состоящей из электрона и двух ядер, может быть записан в двух формах (см. рис. 42):

$$\begin{aligned} H &= \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_{a1} - \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{b1}} = \\ &= H_a(1) + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{b1}} \equiv H_a(1) + W(r_{b1}) \end{aligned} \quad (32.36)$$

или

$$\begin{aligned} H &= \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_{b1} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{a1}} = H_b(1) + \\ &+ \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{a1}} \equiv H_b(1) + W(r_{a1}), \end{aligned} \quad (32.36')$$

где расстояние между ядрами обозначено через

$$R = |\mathbf{r}_{a1} - \mathbf{r}_{b1}|; \quad (32.37)$$

r_{a1} и r_{b1} — расстояния между электроном и ядрами a и b соответственно. Операторы $\Delta_{a1} = \Delta_{b1} \equiv \Delta$, так как из-за (32.37) имеет место $\vec{\nabla}_{a1} = \vec{\nabla}_{b1}$.

Задачу об определении энергетических уровней иона молекулы водорода будем решать методом теории возмущений (точнее, методом Гайтлера — Лондона) аналогично, как это делалось в 32.1. В гамильтониане (32.36) в качестве оператора нулевого приближения взят оператор $H_a(1)$. В этом случае считается, что электрон находится вблизи ядра a и взаимодействие его с ядром b мало. Если же гамильтониан задается формулой (32.36'), то электрон находится вблизи ядра b и взаимодействие его с ядром a будем считать возмущением. Решения уравнений Шредингера в нулевом приближении в обоих указанных случаях для основного состояния электрона дает одно и то же значение энергии $E_1 = -R'_\infty$. Но функции в нулевом приближении будут различны:

в первом случае

$$\psi_1^{(0)} = (1/\sqrt{\pi a^3}) e^{-r_{a1}/a}, \quad (32.38)$$

во втором случае

$$\psi_2^{(0)} = (1/\sqrt{\pi a^3}) e^{-r_{b1}/a}. \quad (32.39)$$

Поэтому решение уравнения (32.35) согласно общей теории возмущений следует записать в виде

$$\psi = c_1 \psi_1^{(0)} + c_2 \psi_2^{(0)} + \varphi, \quad (32.40)$$

где φ — небольшая поправка к $\psi^{(0)}$ в первом приближении. Положим $E = E_1 + \varepsilon$, где ε — поправка к энергии E_1 в первом приближении. Нам неизвестны c_1 , c_2 , ε и φ , но ограничимся нахождением только первых трех, причем таким же путем, как это делалось в 32.1. Подставляя ψ и E в уравнение (32.35) с учетом двух форм гамильтониана (32.36) и (32.36'), после простых преобразований получаем

$$H_a(1) \varphi - E_1 \varphi = c_1 (\varepsilon - W(r_{b1})) \psi_1^{(0)} + c_2 (\varepsilon - W(r_{a1})) \psi_2^{(0)}; \quad (32.41)$$

$$H_b(1) \varphi - E_1 \varphi = c_1 (\varepsilon - W(r_{b1})) \psi_1^0 + c_2 (\varepsilon - W(r_{a1})) \psi_2^{(0)}. \quad (32.42)$$

Затем, используя, как в 32.1, известное правило ортогональности решения однородной части дифференциального уравнения к его неоднородной части, имеем

$$\begin{aligned} c_1 (\varepsilon - W_{11}^{(b)}(R)) + c_2 (\varepsilon S(R) - W_{12}^{(a)}(R)) &= 0; \\ c_1 (\varepsilon S(R) - W_{12}^{(b)}(R)) + c_2 (\varepsilon - W_{22}^{(a)}(R)) &= 0, \end{aligned} \quad (32.43)$$

где матричные элементы от оператора возмущения считаются известными. Введем аналогично, как в 32.1, обозначения:

$$W_{11}^{(b)}(R) = \int \psi_1^{(0)*} \left(\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right) dv = W_{22}^{(a)}(R) \equiv K(R); \quad (32.44)$$

$$\begin{aligned} W_{12}^{(a)}(R) &= \int \psi_1^{(0)*} \psi_2^{(0)} \left(\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{a1}} \right) dv = \\ &= W_{21}^{(b)}(R) \equiv A(R); \end{aligned} \quad (32.44')$$

$$S(R) = \int \psi_1^{(0)*} \psi_2^{(0)} dv. \quad (32.44'')$$

Чтобы неизвестные c_1 и c_2 в системе уравнений (32.43) были отличны от нуля, как известно, должно выполняться следующее равенство (см. (32.26)):

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - K(R) & \varepsilon S(R) - A(R) \\ \varepsilon S(R) - A(R) & \varepsilon - K(R) \end{vmatrix} = 0. \quad (32.45)$$

Из (32.45) получим два значения для поправки к энергии

$$\varepsilon_{s,a}(R) = \frac{K(R) \pm A(R)}{1 \pm S(R)}. \quad (32.45')$$

После подстановки (32.45') в (32.43) имеем $c_1 = \pm c_2 \equiv \pm c$ соответственно. При знаке «+» функция $\psi^{(0)}$ симметрична, а при знаке «-» антисимметрична. После нормировки функции $\psi^{(0)}$ к единице нормировочный коэффициент равен $c_{s,a} = 1/\sqrt{2(1 \pm S(R))}$.

Непосредственный расчет $\varepsilon_{s,a}(R)$, а следовательно, и $E_{s,a}(R)$ дает (см. [3]):

$$E_{s,a}(R) = E_1 + \frac{e^2}{R} \frac{(1+\rho)e^{-2\rho} \pm (1-(2/3)\rho^2)e^{-\rho}}{1 \pm (1+\rho + (1/3)\rho^2)e^{-\rho}}, \quad (32.46)$$

где $\rho = R/a$. Только энергия иона молекулы водорода $E_s(R)$ обладает минимумом, отвечающим значению $R_{\min} = 2,5a \equiv 1,32 \cdot 10^{-8}$ см. Экспериментальное значение $R_{\min}^{\text{эксп}} = 1,06 \cdot 10^{-8}$ см. Более точный расчет, выполненный Хиллераасом, дает для $R_{\min}$ значение, полностью совпадающее с экспериментальным. Таким образом, теоретически доказана устойчивость иона молекулы водорода в симметричном состоянии. И в обосновании этой устойчивости решающую роль играет учет обменного интеграла $A(R)$.

32.4. Понятие о химической связи в молекулах

Существуют различные типы химической связи. Основные из них следующие:

- 1) атомная (или гомеополлярная) связь (химическая связь в молекуле водорода, связь $\text{H}-\text{H}$);
- 2) ионная (или гетерополлярная) связь (химическая связь в молекуле NaCl);
- 3) связь смешанного типа (связь в молекуле NH_4Cl : в $(\text{NH}_4)^+$ атомная связь, а между $(\text{NH}_4)^+$ и Cl^- ионная);
- 4) ионно-дипольная связь (связь в $\text{Fe}^{+++}(\text{H}_2\text{O})_6$).

В последнем случае ион присоединяет молекулы воды, которые обладают постоянными дипольными моментами. Может быть связь иона с молекулами, обладающими наведенными дипольными моментами, которые сам же ион и наводит.

Самый простой тип связи — ионная связь, объясняется электростатическим притяжением между положительным и отрицательным ионами ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$) с некоторыми поправками. Основная идея в теории ионной связи состоит в предположении, что заряды ионов (гетерополярная валентность элемента) определяются числом электронов, которое нужно отнять или прибавить к атомам, чтобы получить из них ионы, имеющие электронные оболочки ближайших инертных газов. Так, например, от атома Na необходимо отнять один электрон, чтобы получить замкнутую оболочку атома Ne, а к атому Cl прибавить один электрон, чтобы получить замкнутую оболочку атома Ag (см. табл. 30.1).

Потенциальная энергия образующих связь ионов бралась в виде суммы членов: потенциальной энергии притяжения (главный член) $-q^2/R$, где q — заряд каждого из ионов, плюс значительно меньшая потенциальная энергия отталкивания между замкнутыми оболочками этих ионов типа a/r^{m+1} , где константы a и m вначале находились из эксперимента (теперь они определяются методами квантовой механики).

Атомная связь до возникновения квантовой механики не была объяснена. Типичный случай этой связи — связь атомов в молекуле водорода ($\text{H} - \text{H}$). Чтобы объяснить эту связь, напомним, какой вид имеют волновые функции (точнее, координатные части волновых функций), описывающие два различных состояния электронов в молекуле. В нулевом приближении они равны

$$\Phi_s^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2(R))}} (\Phi_1^{(0)} + \Phi_2^{(0)}); \quad (32.47)$$

$$\Phi_a^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2(R))}} (\Phi_1^{(0)} - \Phi_2^{(0)}), \quad (32.48)$$

где $\Phi_1^{(0)}$ и $\Phi_2^{(0)}$ задаются формулами (32.15) и (32.15'); коэффициенты $c = 1/\sqrt{2(1 \pm S^2(R))}$ получаются после наложения на $\Phi_s^{(0)}$ и $\Phi_a^{(0)}$ условия нормировки. Поскольку $\Phi_s^{(0)}$ и $\Phi_a^{(0)}$ полностью известны, можно установить с помощью этих функций распределение плотности заряда ρ электронного облака в пространстве в нулевом приближении, так как

$$\begin{aligned} \rho_s(r) &= -2e \int \Phi_s^2(r, r') dv'; \\ \rho_a(r) &= -2e \int \Phi_a^2(r, r') dv'. \end{aligned} \quad (32.49)$$

Графики функций $\rho_s(r)$ и $\rho_a(r)$ в определенном сечении представлены на рис. 44. Они являются кривыми постоянной плотности заряда. Как видно из графиков, в случае $\rho = \rho_a$ (антисимметричного состояния по координатам, см. рис. 44, а) заряды электронных облаков как бы отталкиваются (вероятность, что электрон будет находиться в точке нуль, равна нулю). Наоборот, при $\rho = \rho_s$,

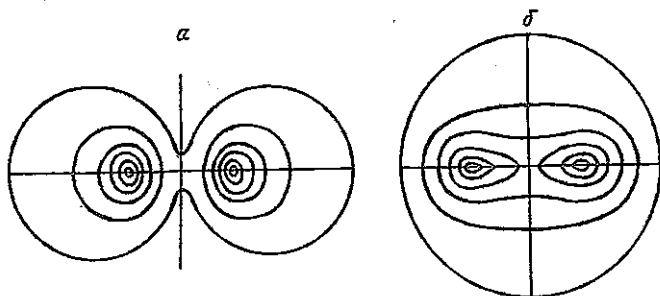


Рис. 44

т. е. когда электроны находятся в симметричном состоянии (по координатам, см. рис. 44, б), электронные облака отдельных электронов перекрываются, налагаются, электроны как бы «обобществляются». Известно, что именно в этом состоянии электронов образуется молекула водорода и осуществляется связь между атомами водорода. Таким образом, атомная связь характеризуется наложением электронных облаков тех двух электронов, которые ответственны за эту связь. Атомная связь обладает свойством насыщения. Квантовомеханический расчет показывает, например, что к молекуле водорода не может присоединиться третий атом водорода, так как перекрытие трех электронных облаков оказывается невозможным (см. дополнение XIX).

Симметричному состоянию электронов по координатам соответствует антисимметричное их состояние по спинам, т. е. атомная связь имеет место при антипараллельных спинах электронов. Атомной связи, осуществляемой двумя электронами, сопутствует всегда притяжение собственных магнитных моментов. Но нельзя сказать, что атомная связь обуславливается этим притяжением. Энергия магнитного взаимодействия электронов очень мала по сравнению с энергией кулоновского отталкивания e^2/R , и добавление ее к e^2/R не может дать по-

тенциальную энергию молекулы $U(R)$, обладающую минимумом. Минимум лишь появляется, если учесть обменный интеграл $A(R)$, о чем мы уже говорили (см. (32.28)). Тем не менее признак *антипараллельности* спинов электронов, сопутствующий атомной связи, удобно использовать в теории этой связи и химической валентности.

Покажем, как определяется валентность атома на основании этого признака для нескольких первых элементов. Электронная конфигурация атома водорода $1s$. Квантовые числа электрона: $n=1$, $l=0$, $m_l=0$, $m_s=1/2$ или $m_s=-1/2$. При образовании молекулы водорода получается одна пара электронов с $m_s=\pm 1/2$, электроны

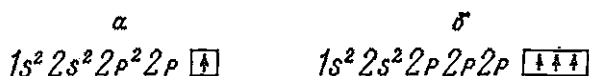


Рис. 45

как бы спарены. Атом водорода одновалентен, так как у него один *неспаренный* электрон. Для гелия основная электронная конфигурация $1s^2$ ($n=1$, $l=0$, $m_l=0$, $m_s=\pm 1/2$). Электроны уже спарены, и валентность гелия равна нулю; гелий химически неактивен. Для лития основная электронная конфигурация $1s^2 2s$. Здесь имеется один неспаренный электрон, поэтому литий одновалентен. Многие из элементов обладают несколькими различными валентностями. Это объясняется тем, что связь атомов в молекуле может быть осуществлена, когда атомы находятся в возбужденных состояниях, в которых число неспаренных электронов у атомов будет больше, чем в основных состояниях. Итак, валентность бериллия равна 0 или 2 в зависимости от того, какая у него электронная конфигурация: $1s^2 2s^2$ или $1s^2 2s 2p$. Валентность бора равна 1 при конфигурации $1s^2 2s^2 2p$ или 3 при конфигурации $1s^2 2s 2p^2$ (здесь спины у p -электронов параллельны друг другу). Валентность углерода 2 (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$) или 4 (конфигурация $1s^2 2s 2p^2 2p$). Валентность азота равна 1 (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2 2p$, рис. 45, а) или 3 (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2 2p^2$, рис. 45, б). Азот может быть пятивалентным, если атом его вступает в химическую связь, будучи не только в возбужденном, но и в ионизованном состоянии (конфигурация $1s^2 2s 2p^2 2p^2$).

Соединение атомов в молекулы может происходить в определенных направлениях (явление так называемой направленной валентности). Рассмотрим случай такой

валентности на примере воды H_2O . В этой молекуле атом кислорода обладает основной электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^2 2p^2$ с двумя неспаренными p -электронами (рис. 46). Последние должны находиться в состояниях, определяемых квантовыми числами $n = 2$, $l = 1$, $m_l = 0$ и $m_l = \pm 1$, $m_s = \pm 1/2$. Отсюда следует, что структура электронных облаков у этих двух электронов различна (соответствующие полярные диаграммы различны, см. 13.3). Полярные диаграммы не-

спаренных электронов представлены на рис. 46. При присоединении атомов водорода к атому кислорода следует учесть, что полярные диаграммы электронного облака для s -электронов в каждом из атомов водорода имеют вид сферы ($l=0$, $m_l=0$). При образовании связи атомов водорода с атомом кислорода электронные

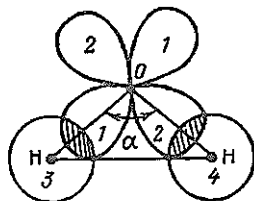


Рис. 46

облака должны перекрываться, что может происходить лишь в *определенных* направлениях, образующих согласно теории прямой угол. Опыт подтвердил это. Правда, угол, полученный из эксперимента, оказался равным 109° , что объясняется дополнительным отталкиванием зарядов электронных облаков s -электронов атомов водорода (эти заряды отталкиваются, поскольку s -электроны обладают параллельными спинами).

32.5. Силы Ван-дер-Ваальса

В 32.1 показано, что молекула водорода находится в устойчивом состоянии, если при определенных расстояниях атомов друг от друга силы притяжения между ними преобладают над силами отталкивания. Эти силы притяжения обуславливают атомную связь и определяют валентность атомов, поэтому их называют *валентными*. Потенциал сил $U_s(R)$ выражается формулой (32.28), где R — расстояние между ядрами в молекуле. Но потенциал получен с помощью теории возмущений в первом приближении (методом Гайтлера — Лондона), при решении уравнения Шредингера для двухэлектронной системы в кулоновском поле неподвижных ядер. Оказывается, что если бы мы решали это уравнение во втором приближении теории возмущений, то нашли бы поправку к потенциалу $U_s(R)$, которая была бы отрицательной. Ей соот-

ветствовали бы силы притяжения. Причем эта поправка уменьшалась бы с ростом R как $1/R^6$, в то время как $U_s(R)$ ведет себя по-иному. Она уменьшается с увеличением R значительно быстрее, а именно как $e^{-2R/a}$. Следовательно, указанные дополнительные силы притяжения будут играть значительную роль лишь при достаточно больших значениях R . Эти силы, пропорциональные $1/R^7$, называют *силами Ван-дер-Ваальса*.

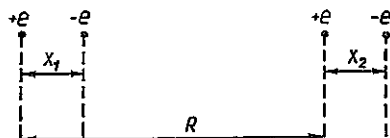


Рис. 47

Отметим, что силы Ван-дер-Ваальса возникают и между молекулами, причем даже в том случае, когда молекулы находятся в самых низких состояниях, т. е. при $dU_s(R)/dR = 0$. Дело в том, что в этих состояниях движение в молекулах из-за наличия нулевых колебаний ядер не прекращается. Этот факт и положим в основу нашего упрощенного расчета сил Ван-дер-Ваальса. Их будем находить на основании самой простой модели взаимодействия между двумя заряженными осцилляторами с электрическими дипольными моментами $d_1 = ex_1$ и $d_2 = ex_2$ соответственно. Если среднее расстояние между осцилляторами обозначим через R , то потенциал взаимодействия между d_1 и d_2 при достаточно больших R (рис. 47) можно записать так:

$$U_d(R) = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_2-x_1} - \frac{e^2}{R+x_2} - \frac{e^2}{R-x_1} \approx \\ \approx \frac{-2e^2 x_1 x_2}{R^3} = \frac{-2d_1 d_2}{R^3}. \quad (32.50)$$

Напишем уравнение Шредингера для таких связанных осцилляторов при их одинаковых массах m_0 и частотах ω_0 :

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_0'} \frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{m_0' \omega_0^2 x_1^2}{2} - \frac{\hbar^2}{2m_0'} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{m_0' \omega_0^2 x_2^2}{2} - \right. \\ \left. - \frac{2d_1 d_2}{R^3} \right\} \psi = E\psi, \quad (32.51)$$

где m'_0 — приведенная масса осциллятора. Преобразуем (32.51) к безразмерному виду. В безразмерном виде уравнение (32.51) после введения обозначений

$$\lambda = \frac{2m'_0 E}{\hbar^2}; \quad \frac{1}{x_0^2} = \frac{m'_0 \omega_0}{\hbar}; \quad \gamma = \frac{2m'_0 e^2}{R^3 \hbar^2} \quad (32.52)$$

и соответствующих преобразований (см. 11.1) запишем следующим образом:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{d^2}{dx_2^2} + \lambda - \left(\frac{x_1}{x_0} \right)^2 - \left(\frac{x_2}{x_0} \right)^2 + 2\gamma x_1 x_2 \right\} \times \\ \times \psi(x_1, x_2) = 0. \quad (32.53)$$

При $\gamma = 0$ решение уравнения (32.53) в нулевом приближении даст для энергии системы значение, равное

$$E_{n, n'}^{(0)} = E_n + E_{n'} = \frac{\hbar \omega_0 (2n+1)}{2} + \frac{\hbar \omega_0 (2n'+1)}{2} = \\ = \hbar \omega_0 (n + n' + 1). \quad (32.54)$$

При $n = n' = 0$, т. е. в основном состоянии, система будет обладать энергией

$$E^{(0)} = \hbar \omega_0. \quad (32.55)$$

Путем замены переменных

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 + y_2); \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 - y_2) \quad (32.56)$$

уравнение (32.53) нетрудно свести к виду

$$\left\{ \frac{d^2}{dy_1^2} + \frac{d^2}{dy_2^2} + \lambda - \left(\frac{1}{x_0^2} - \gamma \right) y_1^2 - \left(\frac{1}{x_0^2} + \gamma \right) y_2^2 \right\} \psi = 0. \quad (32.57)$$

В уравнении (32.57) переменные y_1 и y_2 можно разделить, полагая неизвестный параметр равным $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ и используя решения уравнения типа

$$\left\{ \frac{d^2}{dy_i^2} + \lambda_i - \left(\frac{1}{x_0^2} \mp \gamma \right) y_i^2 \right\} \psi = 0, \quad (32.58)$$

где $i = 1, 2$ (верхний знак перед γ соответствует $i = 1$, нижний — $i = 2$). Решая уравнение (32.58) так, как это делалось в 11.1, получаем для энергии двух связанных

осцилляторов, находящихся в основном состоянии, следующее значение:

$$E(R) = \frac{\hbar^2}{2m_0' x_0^2} (\sqrt{1 - \gamma x_0^4} + \sqrt{1 + \gamma x_0^4}). \quad (32.59)$$

Для больших расстояний R между молекулами параметр $\gamma = 2m_0' e^2 / \hbar^2 R^3$ мал, и равенство (32.59) превращается в (32.55). Если же использовать биномиальное разложение слагаемых в (32.59) $(1 - \gamma x_0^4)^{1/2}$ и $(1 + \gamma x_0^4)^{1/2}$ и ограничиться только тремя первыми членами, то получим

$$E(R) = \hbar \omega_0 - \frac{\hbar \omega_0}{2} \frac{e^4}{m_0'^2 \omega_0^4} \frac{1}{R^6}, \quad (32.60)$$

откуда

$$F = - \frac{dE(R)}{dR} = \hbar \omega_0 \frac{3e^4}{m_0'^2 \omega_0^4} \frac{1}{R^7}, \quad (32.61)$$

т. е. вытекает наличие межмолекулярных сил притяжения — сил Ван-дер-Ваальса, пропорциональных $1/R^7$.

32.6. Основная классификация электронных состояний двухатомных молекул при неподвижных ядрах

Большое значение в определении электронных состояний двухатомной молекулы имеет учет ее свойств симметрии. Силовое поле в двухатомной молекуле с неподвижными ядрами, т. е. в адиабатическом приближении, обладает аксиальной симметрией. Ось симметрии представляет собой прямую, проходящую через центры ядер. Наличие оси симметрии в молекуле приводит к сохранению проекции на эту ось полного орбитального момента количества движения электронов L . Если взять ось z в качестве оси симметрии, то сохранение L_z будет следовать непосредственно из коммутативного соотношения $[H, L_z] = 0$, где H — оператор Гамильтона для электронного движения молекулы, причем оказывается, что энергия молекулы не зависит от знака L_z' . Принято классифицировать состояния двухатомной молекулы по квантовым числам, определяющим абсолютные значения проекции $|L_z'| = \Lambda$. Если $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$, то соответствующие термы обозначаются через $\Sigma, \Pi, \Delta, F, \dots$.

Кроме того, состояния двухатомной молекулы целе-

сообразно классифицировать по результирующему спину электронов S (аналогично, как в случае молекулы водорода). При пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием энергия молекулы не зависит от $2S + 1$ значений проекции S_z , в противном случае имеет место расщепление уровня на $2S + 1$ подуровней. Вследствие этого число $2S + 1$ определяет мультиплетность электронного терма молекулы. Мультиплетность указывается у термов Σ , Π , Δ и т. д. числом слева сверху, например, самые низкие состояния молекулы водорода могут быть обозначены через $^1\Sigma$ и $^3\Sigma$, и лишь первое из них является устойчивым.

Если молекула состоит из одинаковых ядер, она должна обладать симметрией относительно точки, делящей межъядерное расстояние пополам. Эту точку — *центр симметрии* — выберем в качестве начала координат. Тогда оператор инверсии, действующий на координатную часть электронной волновой функции, должен не менять знак ее или менять на обратный. Волновые функции и соответствующие состояния молекулы в первом случае будут четными, во втором — нечетными. Поскольку преобразование инверсии здесь совпадает с действием оператора перестановки на координатную часть волновой функции молекулы, легко видеть, что четным состояниям будут соответствовать симметричные, а нечетным — антисимметричные по координатам волновые функции. Для обозначения четных и нечетных электронных состояний молекулы используют индексы g и u соответственно, которые помещаются у термов Σ , Π и т. д. справа внизу. Так, например, указанные выше состояния молекулы водорода запишутся: $^1\Sigma_g$ и $^3\Sigma_u$.

Обратим внимание еще на один вид симметрии двухатомной молекулы — зеркальную симметрию относительно плоскости, проходящей через упомянутую выше ось симметрии. Покажем, к чему ведет наличие зеркальной симметрии у молекулы на примере проекции ее результирующего спина S_z . Оказывается, что все состояния двухатомной молекулы можно разбить на два типа (I, II) в зависимости от того, равняется S_z нулю или нет. Это можно наглядно представить, связав с направлением проекции результирующего спина определенное вращательное движение с направлением, коррелированным с направлением проекции результирующего спина S_z по правилу буравчика. Если $S_z = 0$, вращение при зеркаль-

ном отражении не меняется по направлению, если же $S'_z = 0$, то при зеркальном отражении направление вращения будет меняться на обратное (рис. 48). В первом случае состояния обозначаются знаком «+», а во вто-

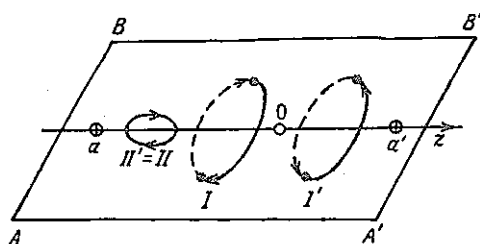


Рис. 48

ром — знаком «—» справа сверху у термина. Например, в случае молекулы водорода эти состояния запишутся $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$ ($S = 1$, $S'_z = 0$) и $^3\Sigma_u^-$ ($S = 1$, $S'_z = \pm 1$).

32.7. Энергетические уровни двухатомной молекулы

Как уже указывалось в 32.1, различают три типа движений в двухатомной молекуле: 1) электронное; 2) колебательное движение ядер; 3) вращательное движение ядер. Им соответствуют энергетические уровни $E_{эл}$, $E_{нол}$ и $E_{вр}$, причем $E_{нол}$ меньше $E_{эл}$ примерно в 100 раз, а $E_{вр}$, в свою очередь, во столько же меньше $E_{нол}$. Поэтому общая система энергетических уровней двухатомной молекулы может быть представлена совокупностями далеко отстоящих друг от друга электронных уровней, значительно более близких друг к другу колебательных уровней и еще ближе друг к другу расположенных вращательных уровней молекулы. В адиабатическом приближении электронные уровни зависят от расстояния R между ядрами как от параметра, т. е. $E_{эл} = E_{эл}(R)$ (расчет уровней $E_{эл}$ производится при неподвижных ядрах, см. 32.1); колебательные уровни моделируются уровнями линейного квантового гармонического осциллятора $(\hbar\omega_0/2)(2v + 1)^*$, где частота ω_0 различна для разных электронных состояний и находится по формуле (32.30) (см. 32.1). Вращательные уровни двухатомной молекулы

* Согласно принятым обозначениям в молекулярной спектроскопии n в формуле (32.2) заменяется буквой v , где $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

моделируются уровнями ротатора со свободной осью и задаются формулой

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2M_{\text{пр}} R^2} J(J+1) = BJ(J+1)^*)$$

(см. 13.1), где $M_{\text{пр}} = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$; M_1 и M_2 — массы ядер в молекуле. Схематически электронные, колебатель-

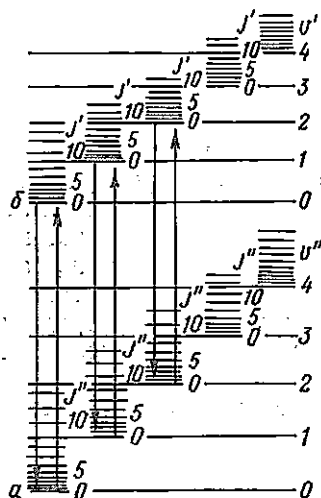


Рис. 49

ные и вращательные уровни представлены на рис. 49. Спектральные линии, испускаемые молекулами при переходах между указанными уровнями, разрешенных соответствующими правилами отбора, образуют известные электронно-колебательные и колебательно-вращательные полосы в молекулярных спектрах.

*) Согласно принятым обозначениям в спектроскопии квантовое число l заменяется J , где $J = 0, 1, 2, \dots$

Как отмечалось при рассмотрении теории излучения (см. § 17), строгий вывод формулы для вероятностей спонтанных переходов атомов дается лишь в квантовой электродинамике. В настоящей главе не будем излагать курса квантовой электродинамики, а ограничимся в основном тем, что дадим представление о наиболее важном разделе квантовой электродинамики — вторично-квантованных полях, использование которых необходимо для описания систем с переменным числом частиц, и проведем квантовоэлектродинамические расчеты вероятности спонтанных дипольных электрических переходов атома и лэмбовского сдвига энергетических уровней электрона в атоме водорода (последний расчет — в несколько упрощенном варианте). В конце главы кратко рассмотрим некоторые вопросы из теории β -распада.

§ 33. ВТОРИЧНОЕ КВАНТОВАНИЕ

Квантовая электродинамика — это квантовая теория взаимодействия микрочастиц (в основном электронов и позитронов) с электромагнитным полем. Иногда используется и другая формулировка: квантовая электродинамика — это квантовая теория взаимодействия электронно-позитронного поля с электромагнитным полем. Основным методом расчета в квантовой электродинамике — метод вторичного квантования. Чтобы уяснить сущность этого метода, напомним, как определяется состояние системы в теории одинаковых частиц. Если имеем систему одинаковых частиц, то волновая функция, как известно, зависит от координат q_i каждой из частиц $\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$. Если частицы обмениваются состояниями или положениями, функция ψ меняет знак или не меняет его.

Поскольку волновые функции Ψ и $C\Psi$ согласно общей теории (см. 2.6) описывают одно и то же состояние системы, то какой бы обмен из указанных выше ни происходил, состояние системы частиц не изменится.

Исходя из изложенного, ответим на вопрос, чем определяется состояние системы одинаковых частиц.

Состояние системы можно четко определить, указав, сколько частиц находится в различных состояниях: в состоянии n_1 — частиц N_1 , в состоянии n_2 — частиц N_2 , в состоянии n_3 — частиц N_3 и т. д. Полное число частиц $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$. Число частиц, находящихся в каком-либо одинаковом состоянии, называется *числом заполнения* этого состояния. Значение чисел заполнения состояний зависит еще от того, с какими одинаковыми частицами имеем дело. Если частицы обладают целыми спинами (бозоны), то числа заполнения состояний N_1, N_2 и т. д. могут быть любыми целыми числами, включая и нуль. Если же они обладают полуцелыми спинами (фермионы), то N_1, N_2 и т. д. могут принимать лишь два значения: нуль или единицу (согласно принципу Паули), а сумма всех частиц должна быть также равна N . Бозоны подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, а фермионы — статистике Ферми — Дирака.

Приведенное выше определение состояния системы одинаковых частиц будет тем точнее, чем слабее будут взаимодействовать частицы между собой. Но при любых взаимодействиях частиц как между собой, так и с внешними полями состояние системы одинаковых частиц будет суперпозицией таких состояний.

Напомним теорию представлений. Представления могут быть разными. Любой оператор в различных представлениях может принимать разный вид. То же относится к любой функции от координат. Известно, что в координатном представлении такая функция является оператором умножения. В другом же представлении она уже не будет оператором умножения. Так, например, в координатном представлении переменная x — оператор умножения, а в импульсном представлении $\hat{x} = i\hbar(\partial/\partial p_x)$,

и любая функция $f(x) \rightarrow \hat{f}(x)$.

При решении различных задач необходимо выбирать такое представление, в котором удобно решать ту или иную задачу. В квантовой электродинамике, как правило, пользуются представлением чисел заполнения со-

стояний (в качестве независимых переменных берутся числа частиц системы, находящиеся в различных состояниях: $N_1, N_2, \dots, N_m, \dots$) с одновременным введением в теорию так называемых *операторов рождения и уничтожения* частиц $\hat{a}_n^+$ и $\hat{a}_n$ соответственно (см. ниже). При переходе от других представлений к этому представлению различные операторы и функции меняют свой вид.

Важнейшими задачами в квантовой электродинамике являются так называемое квантование волновых полей и нахождение собственных значений операторов различных физических величин, характеризующих систему одинаковых частиц и выражающихся через операторы $\hat{a}_n^+$ и $\hat{a}_n$ в представлении чисел заполнения состояний.

Энергию системы частиц можно найти обычным методом, решая соответствующее уравнение Шредингера (в конфигурационном представлении). Данный метод нахождения энергии можно назвать методом первичного квантования. Когда второй раз находим величину этой энергии, диагонализировав оператор Гамильтона после перевода его в представление чисел частиц, находящихся в различных состояниях, и выражения его через операторы $\hat{a}_n^+$ и $\hat{a}_n$, то это уже будет вторичное квантование. Таким образом, переход от обычных представлений к представлению чисел заполнения с одновременным введением операторов рождения и уничтожения частиц и есть *метод вторичного квантования*.

33.1. Метод вторичного квантования

Напишем временное уравнение Шредингера для волновой функции системы N одинаковых частиц в конфигурационном представлении:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N, t)}{\partial t} = \left\{ \sum_{k=1}^N H(q_k) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq k \\ i, k}}^N W(q_i, q_k) \right\} \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N, t), \quad (33.1)$$

где $H(q_k) = (-\hbar^2/2m_0)\Delta_k + U(q_k)$ — оператор энергии k -й частицы без учета ее взаимодействия с остальными частицами; $W(q_i, q_k)$ — энергия взаимодействия между

частицами i и k . Перейдем от конфигурационного представления к новому L -представлению, определяемому полным набором $4N$ взаимокommутующих операторов (см. 28.3):

$$L_1^{(1)}, L_1^{(2)}, L_1^{(3)}, L_1^{(4)}; \dots; L_i^{(1)}, L_i^{(2)}, L_i^{(3)}, L_i^{(4)}; \dots \\ \dots; L_N^{(1)}, L_N^{(2)}, L_N^{(3)}, L_N^{(4)}.$$

Операторы $L_i^{(1)}, L_i^{(2)}, L_i^{(3)}, L_i^{(4)}$ действуют лишь на координаты i -й частицы. Для простоты и определенности будем считать, что собственные значения каждого из этих операторов образуют дискретный спектр и определяются для каждой из частиц набором всех возможных четверок квантовых чисел, которые будем обозначать кратко для различных частиц через $n_1, \dots, n_i, \dots, n_N$. Разложим Ψ в ряд Фурье по общим собственным функциям указанных операторов (см. 28.3—28.5 и [1]):

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N, t) = \\ = \sum_{n_1, \dots, n_i, \dots, n_k, \dots, n_N} c(n_1, \dots, n_i, \dots, n_k, \dots, n_N, t) \times \\ \times \Phi_{n_1}(q_1) \dots \Phi_{n_i}(q_i) \dots \Phi_{n_k}(q_k) \dots \Phi_{n_N}(q_N). \quad (33.2)$$

Суммирование в (33.2) проводится по всем совокупностям квантовых чисел $n_1, \dots, n_i, \dots, n_k, \dots, n_N$. Совокупность всех коэффициентов — амплитуд $c(n_1, \dots, n_i, \dots, n_k, \dots, n_N, t)$ определяет, как известно (см. 28.3), волновую функцию в L -представлении. Подставим (33.2) в (33.1) и умножим скалярно на функцию $\varphi = \varphi_{m_1}(q_1) \dots \varphi_{m_i}(q_i) \dots \varphi_{m_k}(q_k) \dots \varphi_{m_N}(q_N)$. Имеем

$$i\hbar \frac{dc(m_1, \dots, m_i, \dots, m_k, \dots, m_N, t)}{dt} = \\ = \sum_{i=1}^N \sum_{n_i} H_{m_i, n_i} c(m_1, \dots, n_i, \dots, n_k, \dots, m_N, t) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq k \\ i, k}} \sum_{n_i} \sum_{n_k} W_{m_i m_k, n_i n_k} c(m_1, \dots, n_i, \dots, n_k, \dots, m_N, t). \quad (33.3)$$

Уравнение (33.3) — временное уравнение Шредингера (33.1) в L -представлении. Матричные элементы H_{m_i, n_i} и $W_{m_i m_k, n_i n_k}$ равны

$$H_{m_i, n_i} = \int \varphi_{m_i}^*(q_i) H(q_i) \varphi_{n_i}(q_i) dq_i; \quad (33.4)$$

$$W_{m_i m_k, n_i n_k} = \int \int \varphi_{m_i}^*(q_i) \varphi_{m_k}(q_k) W(q_i, q_k) \times \\ \times \varphi_{n_i}(q_i) \varphi_{n_k}(q_k) dq_i dq_k. \quad (33.5)$$

В силу одинаковости частиц матричные элементы (33.4) и (33.5) зависят от квантовых чисел $m_i = m$, $m_k = m'$, $n_i = n$, $n_k = n'$, а не от номеров частиц i и k . Поэтому можно записать:

$$H_{m_i, n_i} = H_{m, n}; \quad W_{m_i m_k, n_i n_k} = W_{mm', nn'}. \quad (33.6)$$

Теперь перейдем от L -представления к представлению чисел заполнения состояний. В последнем представлении волновая функция Ψ будет задаваться совокупностью амплитуд $c(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, t)$, где N_1 — число частиц, находящихся в состоянии 1; N_2 — число частиц, находящихся в состоянии 2; N_m — число частиц, находящихся в состоянии m , и т. д. Эти числа могут быть любыми в случае систем одинаковых частиц Бозе, описываемых симметричными функциями $c_s(m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_k, m_N, t)$, и принимающими два значения: нуль или единицу по принципу Паули для систем частиц Ферми, описываемых антисимметричными функциями $c_a(m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_k, \dots, m_N, t)$. Перейдем к нахождению для частиц Бозе зависимости между амплитудами $c(N_1, \dots, N_m, \dots, t)$ и $c(m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_k, \dots, m_N, t)$. Напомним, что $|c(m_1, \dots, m_i, \dots, m_k, \dots, m_N, t)|^2$ представляет собой вероятность получить при измерении четверку квантовых чисел m_1 для частицы 1, четверку квантовых чисел m_i для частицы i и т. д. Но согласно принципу неразличимости одинаковых частиц эта вероятность будет одинакова при любых перестановках $m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_k, \dots, m_N$ местами в $c(m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_k, \dots, m_N, t)$. Она могла бы измениться лишь в том случае, если бы при этом могли измениться числа заполнения состояний $N_1, N_2, \dots, N_m, \dots$, а такое изменение при указанных перестановках невозможно. Поэтому между квадратами амплитуд $|c(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, t)|^2$ и $|c(m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_k, \dots, m_N, t)|^2$ имеется следующая, известная из комбинаторики связь:

$$|c(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, t)|^2 = \\ = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m! \dots} |c(m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_k, \dots, m_N, t)|^2, \quad (33.7)$$

откуда имеем

$$c(m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_h, \dots, m_N, t) = \\ = \left(\frac{N_1! N_2! \dots N_m! \dots}{N!} \right)^{1/2} c(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, t). \quad (33.8)$$

После подстановки $c(m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_h, \dots, m_N, t)$ из (33.8) в (33.3) и деления полученного результата на $(N!/(N_1! N_2! \dots N_m! \dots))^{-1/2}$ имеем

$$i\hbar \frac{dc(N_1, \dots, N_m, \dots, N_{m'}, \dots, N_n, \dots, N_{n'}, \dots, t)}{dt} = \\ = \sum_{m, n} N_m^{1/2} (N_n + 1)^{1/2} H_{mn} c(N_1, \dots, N_m - 1, \dots, N_n + 1, \dots, t) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{mm' \\ nn'}} N_m^{1/2} N_{m'}^{1/2} (N_n + 1)^{1/2} (N_{n'} + 1)^{1/2} W_{mm' nn'} \times \\ \times c(N_1, \dots, N_m - 1, \dots, N_{m'} - 1, \dots, N_n + 1, \dots, N_{n'} + 1, \dots, t). \quad (33.9)$$

Здесь учтено, что $c(N_1, \dots, N_m - 1, \dots, N_n + 1, \dots, t)$ отличается от $c(N_1, \dots, N_m, \dots, N_{m'}, \dots, N_n, \dots, N_{n'}, \dots, t)$ тем, что число частиц в состоянии m уменьшилось на единицу, а число частиц в состоянии n увеличилось на единицу, и что $c(N_1, \dots, N_m - 1, \dots, N_{m'} - 1, \dots, N_n + 1, \dots, N_{n'} + 1, \dots, t)$ отличается от $c(N_1, \dots, N_m, \dots, N_{m'}, \dots, N_n, \dots, N_{n'}, \dots, t)$ тем, что числа частиц в состояниях m и m' уменьшились на единицу, а числа частиц в состояниях n и n' увеличились на единицу.

Уравнение (33.9) и является временным уравнением Шредингера (33.1) в представлении чисел заполнения состояний. Оно может быть написано в более компактном виде, если ввести некоторые операторы $\hat{a}_n$ и $\hat{a}_n^+$, действующие на функции от чисел заполнения $N_1, \dots, N_m, \dots, N_n, \dots$ и времени согласно следующим правилам:

$$\left. \begin{aligned} \hat{a}_n^+ f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, N_n, \dots, t) = \\ = (N_n + 1)^{1/2} f(N_1, \dots, N_m, \dots, N_n + 1, \dots, t); \\ \hat{a}_n f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, N_n, \dots, t) = \\ = N_n^{1/2} f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, N_n - 1, \dots, t), \\ \hat{a}_n f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, 0_n, \dots, t) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (33.10)$$

Легко показать (используя (33.10)), что эти операторы обладают следующими свойствами:

$$\hat{a}_n \hat{a}_n^+ = N_n + 1; \hat{a}_n^+ \hat{a}_n = N_n; \hat{a}_m \hat{a}_n - \hat{a}_n \hat{a}_m = 0; \quad (33.11)$$

$$\hat{a}_m \hat{a}_n^+ - \hat{a}_n^+ \hat{a}_m = \delta_{mn}; \hat{a}_m^+ \hat{a}_n^+ - \hat{a}_n^+ \hat{a}_m^+ = 0. \quad (33.11')$$

Конечно, операторные равенства (33.11) и (33.11') приобретают смысл лишь при воздействии входящих в них операторов на функцию $f(N_1, N_2, \dots, N_n, \dots, N_m, \dots, t)$, находящуюся от них справа (см. замечание после (3.3')). С помощью этих операторов запишем уравнение (33.9):

$$i\hbar \frac{dc(N_1, N_2, \dots, t)}{dt} = \hat{H}c(N_1, \dots, N_2, \dots, t), \quad (33.12)$$

где оператор $\hat{H}$ после несложных преобразований с использованием его эрмитовости можно записать в виде

$$\hat{H} = \sum_{m, n} \hat{a}_m^+ H_{mn} \hat{a}_n + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m, m' \\ n, n'}} \hat{a}_m^+ \hat{a}_{m'}^+ W_{mm', nn'} \hat{a}_n \hat{a}_{n'}. \quad (33.13)$$

Такой же вид (см. (33.12)) временное уравнение Шредингера (33.1) после нескольких более сложных преобразований принимает в представлении чисел заполнения состояний и в случае частиц Ферми, но операторы $\hat{a}_n^+$ и $\hat{a}_n$ здесь будут заданы несколько иначе:

$$\left. \begin{aligned} \hat{a}_n^+ f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, 0_n, \dots, t) &= \\ &= \pm f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, 1_n, \dots, t); \\ \hat{a}_n^+ f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, 1_n, \dots, t) &= 0; \\ \hat{a}_n f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, 1_n, \dots, t) &= \\ &= \pm f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, 0_n, \dots, t); \\ \hat{a}_n f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots, 0_n, \dots, t) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (33.14)$$

причем знаки «+» или «-» пишем в зависимости от того, четное или нечетное число занятых ($N_m = 1$) состояний предшествует состоянию n , если состояния расположить в порядке их возрастания [1].

Из (33.14) получим

$$\hat{a}_n^+ \hat{a}_n = N_n (0 \text{ или } 1); \hat{a}_n \hat{a}_n^+ = 1 - N_n; \quad (33.15)$$

$$\hat{a}_n^+ \hat{a}_m + \hat{a}_m \hat{a}_n^+ = \delta_{mn}; \quad \hat{a}_m \hat{a}_n + \hat{a}_n \hat{a}_m = 0; \quad (33.15')$$

$$\hat{a}_m^+ \hat{a}_n^+ + \hat{a}_n^+ \hat{a}_m^+ = 0,$$

т. е. здесь операторы $\hat{a}_n^+$ и $\hat{a}_m$ при $m \neq n$ антикоммутируют (в противоположность операторам $\hat{a}_n^+$ и $\hat{a}_m$ в (33.11')) и вследствие этого числа N_n и $1 - N_n$ могут быть равными единице или нулю.

Как видно из (33.10) и (33.14), операторы $\hat{a}_n^+$ и $\hat{a}_n$ можно рассматривать как операторы рождения и уничтожения частиц. Так, например, если в первом из соотношений (33.10) волновая функция слева описывает систему с числом N_n частиц, находящихся в состоянии n , то при действии на нее оператора $\hat{a}_n^+$ она превращается в волновую функцию (правая часть указанного соотношения), описывающую состояние системы частиц, в котором число частиц, находящихся в состоянии n , будет на единицу больше, т. е. равно $N_n + 1$.

Следует отметить, что если все числа заполнения $N_1, N_2, \dots, N_n, \dots, N_m, \dots$ равны нулю, то функция $f(0, 0, \dots, 0, \dots)$ описывает особое состояние системы, так называемый вакуум.

Временное уравнение Шредингера в виде (33.12) в определенном отношении более общее, чем уравнение (33.1). В уравнение (33.12) не входит в явном виде полное число частиц N . Это позволяет обобщить оператор Гамильтона (33.13) таким образом, чтобы можно было изучать процессы взаимопревращения одних частиц в другие, т. е. те процессы, в которых полное число частиц не сохраняется. В самом деле, это можно сделать, если, например, к оператору $\hat{H}$, задаваемому соотношением (33.13), добавить член вида

$$\hat{Q} = \sum \hat{Q}_n^+ \hat{a}_n^+ + \sum \hat{Q}_n \hat{a}_n, \quad (33.16)$$

где $\hat{Q}_n$ и $\hat{Q}_n^+$ — операторы, характеризующие взаимодействие одних частиц с другими, способными их поглощать или излучать.

Покажем, что оператор $\hat{H}$ вида (33.13) можно получить и более кратко, хотя и несколько формально. Обозначим волновую функцию одной частицы через ψ и раз-

ложим в ряд по собственным функциям операторов $L^{(1)}$, $L^{(2)}$, $L^{(3)}$, $L^{(4)}$. Получим

$$\psi(q) = \sum_n a_n \varphi_n(q). \quad (33.17)$$

Теперь рассмотрим амплитуды a_n не как числа, а как операторы с коммутативными свойствами (33.11) в случае частиц Бозе и (33.15) в случае частиц Ферми. Тогда функции $\psi(q)$ и $\psi^*(q)$ превращаются в операторы $\hat{\Psi}(q)$, $\hat{\Psi}^+(q)$, равные (см. [1])

$$\hat{\Psi}(q) = \sum_n \hat{a}_n \varphi_n(q); \quad \hat{\Psi}^+(q) = \sum_m \hat{a}_m^+ \varphi_m^*(q), \quad (33.18)$$

причем операторы $\hat{a}_n$ и $\hat{a}_m^+$ действуют не на $\varphi_n(q)$, $\varphi_m^*(q)$, а на функцию $f(N_1, N_2, \dots, N_m, \dots)$, где $N_1, N_2, \dots, N_m$ — числа заполнения состояний. Используя соотношения (33.11') и (33.15'), можно показать, что для частиц Бозе и Ферми имеют место соответственно коммутативные соотношения:

$$\hat{\Psi}(q) \hat{\Psi}^+(q') \mp \hat{\Psi}^+(q') \hat{\Psi}(q) = \delta(q - q'). \quad (33.19)$$

В самом деле, для частиц Бозе с учетом (6.3), (33.11') и (33.18) имеем

$$\begin{aligned} \hat{\Psi}(q) \hat{\Psi}^+(q') - \hat{\Psi}^+(q') \hat{\Psi}(q) &= \\ &= \sum_{m,n} (\hat{a}_n \hat{a}_m^+ - \hat{a}_m^+ \hat{a}_n) \varphi_m^*(q') \varphi_n(q) = \\ &= \sum_n \varphi_n^*(q') \varphi_n(q) = \delta(q - q'). \end{aligned} \quad (33.19')$$

Если имеет место (33.19), то говорим, что волновая функция квантована. С помощью квантованной волновой функции $\hat{\Psi}(q)$ оператор (33.13) может быть записан в виде

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \int \nabla \hat{\Psi}^+(q) \nabla \hat{\Psi}(q) dq + \int \hat{\Psi}^+(q) U(q) \hat{\Psi}(q) dq + \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \hat{\Psi}^+(q) \hat{\Psi}^+(q') W(q, q') \hat{\Psi}(q) \hat{\Psi}(q') dq dq'. \end{aligned} \quad (33.20)$$

Можно совершить и обратный переход — от (33.20)

к (33.13). В качестве исходной формулы берем формулу для энергии так называемого классического волнового поля [14]:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_0} \int \nabla \psi^+(q) \nabla \psi(q) dq + \int \psi^+(q) U(q) \psi(q) dq + \\ + \frac{1}{2} \iint \psi^+(q) \psi^+(q') W(q, q') \psi(q) \psi(q') dq dq'. \quad (33.21)$$

Затем произведем замену $\psi(q)$, $\psi(q')$ на операторы $\hat{\Psi}(q)$, $\hat{\Psi}(q')$, задаваемые (33.18), и, используя коммутативные соотношения (33.11') или (33.15') с учетом (33.19), получим $\hat{H}$ в виде (33.13). Так и будем поступать в дальнейшем.

§ 34. КВАНТОВАНИЕ СВОБОДНЫХ ПОЛЕЙ И ДРУГИЕ СЛУЧАИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ

Прежде чем перейти к квантованию полей, кратко остановимся на квантовой механике фотона.

34.1. Квантовая механика фотона

Первой квантовой теорией была квантовая теория света. При взаимодействии света с веществом свет в определенных случаях ведет себя как совокупность корпускул. Связь между волновыми и корпускулярными характеристиками света задается уравнениями (см. 1.2)

$$\varepsilon = \hbar \omega; p = \hbar k; k = \omega/c. \quad (34.1)$$

Если воспользоваться системой единиц, в которой $\hbar = c = 1$ [7], то (34.1) принимают вид $\varepsilon = \omega = k$; $p = k$.

Квантовая механика фотона возникла поздно, так как она не могла быть построена в нерелятивистском приближении (скорость фотона равна c), а значит, эта теория с самого начала должна быть строго релятивистской. Релятивистскую же квантовую механику, как известно, удалось разработать гораздо позже нерелятивистской. Сначала поставим вопрос, как написать в координатном представлении волновое уравнение для фотонов?

На основании первой основной аксиомы квантовой механики будем считать, что уравнения Максвелла и

в квантовой механике остаются без изменения. Постулируем, что они будут волновыми уравнениями для фотонов (в координатном представлении). Уравнения Максвелла хорошо описывают волновые свойства света. Покажем, что они также описывают и его *корпускулярные* свойства. Иными словами, исходя из известных волновых свойств электромагнитного поля, установим корпускулярные свойства этого поля. Такая постановка задачи отлична от постановки тех задач, с которыми мы до сих пор имели дело. Обычно решались уравнения Шредингера (волновые уравнения) для различных частиц, чтобы найти волновые функции. С помощью же последних изучались свойства рассматриваемых частиц. Квантовая теория волновых полей часто преследует обратную цель — исследование корпускулярных свойств частиц, исходя из их волновых свойств.

Напишем в системе единиц, в которой $\hbar = c = 1$, уравнения Максвелла для электромагнитного поля в вакууме в отсутствие зарядов и токов:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{\partial \vec{G}}{\partial t}; \quad \operatorname{rot} \vec{G} = -\frac{\partial \vec{H}}{\partial t}; \\ \operatorname{div} \vec{G} &= 0; \quad \operatorname{div} \vec{H} = 0. \end{aligned} \quad (34.2)$$

Здесь электрическое $\vec{G}$ и магнитное $\vec{H}$ поля описывают волновые свойства фотонов. Чтобы изучить корпускулярные свойства поля, сначала перейдем к другому представлению — представлению волновых векторов. Так как $p = \hbar k$, то k -представление можно называть также импульсным представлением. Разлагаем $\vec{H}$ и $\vec{G}$ в интеграл Фурье по базисным функциям этих представлений e^{ikr} *):

$$\begin{aligned} \vec{G} &= \int \vec{G}(k, t) e^{ikr} dk; \quad dk = dk_x dk_y dk_z; \\ \vec{H} &= \int \vec{H}(k, t) e^{ikr} dk. \end{aligned} \quad (34.3)$$

Подставим (34.3) в уравнения Максвелла. Введем (чисто формально) новую функцию $f(k, t)$ следующим образом (см. [7]):

$$\vec{G}(k, t) = \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{2(2\pi)^3}} (f(k, t) + f^*(-k, t)); \quad (34.4)$$

*) Функции e^{ikr} представляют собой пространственные части плоских волн, поэтому разложения (34.3) можно назвать также разложениями по плоским волнам.

$$\vec{H}(k, t) = \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{2(2\pi)^3}} \left(\frac{k}{k} \times (f(k, t) - f^*(-k, t)) \right). \quad (34.4')$$

Функция $\vec{H}(k, t)$ получается путем подстановки (34.4) во второе из уравнений Максвелла (34.2). Обе функции $\vec{E}(k, t)$ и $\vec{H}(k, t)$ вещественны. Подстановка выражений (34.4) и (34.4') для $\vec{E}$ и $\vec{H}$ в (34.2) приведет после преобразований к тому, что уравнения Максвелла сведутся к следующим уравнениям:

$$i(\partial f(k, t)/\partial t) = kf(k, t); \quad kf(k, t) = 0 \quad (34.5)$$

(первое уравнение в (34.5) получается из первого уравнения, а второе — из двух последних уравнений Максвелла). Если умножим второе из уравнений (34.5) на k/k и вычтем из первого, то получим уравнение, которое можно записать в виде временного уравнения Шредингера

$$i(\partial f(k, t)/\partial t) = \hat{\omega} f(k, t), \quad (34.5')$$

где $\hat{\omega}$ — оператор, задаваемый соотношениями

$$\{\omega f(k, t)\}_\alpha = \omega_{\alpha\beta} f_\beta(k, t); \quad \omega_{\alpha\beta} = k \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right). \quad (34.5'')$$

Здесь по повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Из этих соотношений видно, что оператор $\hat{\omega}$ является трехмерным тензором второго ранга, построенным путем прямого произведения двух трехмерных векторов. Уравнение $kf(k, t) = 0$ означает условие поперечности электромагнитных волн. Покажем, что $\hat{\omega}$ — оператор энергии.

Напишем выражение для энергии электромагнитного поля:

$$E \equiv H = \frac{1}{2} \int (\vec{E}^2 + \vec{H}^2) dv. \quad (34.6)$$

Найдем E в представлении волновых векторов. С этой целью подставим $\vec{E}$ и $\vec{H}$, заданные (34.4) и (34.4'), в (34.6). После преобразований получим

$$E = \int f^*(k, t) \hat{\omega} f(k, t) dk. \quad (34.6')$$

Положим

$$f(k, t) = f_0(k) e^{-i\omega t}, \quad |k| = k, \quad (34.7)$$

т. е. представим, что имеем дело с монохроматической электромагнитной волной с определенной частотой и соответствующей ей компонентой Фурье в пространстве волновых чисел, задаваемой (34.7). Так как энергия фотона, соответствующая этой частоте, должна равняться ω , то ω в (34.7) будет иметь смысл энергии, причем $\omega = k = p$, где p — импульс фотона. Теперь пронормируем $f_0(k)$ так, чтобы удовлетворялось равенство

$$\int f_0^*(k) f_0(k) dk = 1. \quad (34.8)$$

Тогда после подстановки (34.4) и (34.4') (с учетом (34.7)) в (34.6) и несложных расчетов получим $\hat{\omega} = \hat{H} = \omega$, т. е. оператор $\hat{\omega}$ имеет смысл оператора энергии. Поэтому можно записать (34.5') в виде

$$i \frac{\partial f(k, t)}{\partial t} = H f(k, t). \quad (34.9)$$

Таким образом, оператор $\hat{\omega}$ в (34.5') можно интерпретировать как оператор Гамильтона для фотона.

Напишем выражения для импульса электромагнитного поля. Как известно, плотность импульса $p_{\text{эм}} = S/c^2$, где S — вектор Умова — Пойтинга. При $c = 1$ плотность $p_{\text{эм}} = S$, и поэтому импульс электромагнитного поля

$$P = \int (\vec{\mathcal{E}} \times \vec{H}) dv. \quad (34.10)$$

Подставляя в (34.10) $\vec{\mathcal{E}}$ и $\vec{H}$, задаваемые (34.4) и (34.4'), после преобразований имеем

$$P = \int f^*(k, t) k f(k, t) dk = \bar{k}. \quad (34.10')$$

Отсюда следует, что оператор умножения k в (34.10') — оператор импульса фотона в представлении волновых векторов. Так же можно ввести понятие оператора момента импульса $\hat{J}$ в этом же представлении. Момент импульса электромагнитного поля равен

$$J = \int r \times (\vec{\mathcal{E}} \times \vec{H}) dv. \quad (34.11)$$

Проделаем аналогичные расчеты, т. е. подставим $\vec{\mathcal{E}}$ (34.4) и $\vec{H}$ (34.4') в (34.11). После преобразований получим выражение для J :

$$\mathbf{J} = \int f^*(\mathbf{k}, t) \{-i(\mathbf{k} \times \nabla_{\mathbf{k}}) + s\} f(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k} = \overline{\mathbf{J}}, \quad (34.12)$$

где s — матричный оператор (трехрядная матрица) с компонентами

$$s_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}; s_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}; s_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (34.13)$$

Используя (34.13), нетрудно показать, что оператор s удовлетворяет обычным соотношениям для оператора момента:

$$[s_x, s_y] = -s_z; [s_y, s_z] = -s_x; [s_z, s_x] = -s_y; \\ [s^2, s_x] = [s^2, s_y] = [s^2, s_z] = 0.$$

Из (34.12) следует, что оператор $\mathbf{J} = -i(\mathbf{k} \times \nabla_{\mathbf{k}}) + s$ является оператором полного момента количества движения фотона (в пространстве волновых векторов). Он состоит из суммы двух операторов — оператора орбитального момента количества движения фотона, равного $-i(\mathbf{k} \times \nabla_{\mathbf{k}})$, и оператора какого-то *дополнительного* момента s . Естественно предположить, что этот дополнительный момент — собственный момент (или спин) фотона (по аналогии, как это делалось при доказательстве спина у релятивистского электрона (см. 25.4)). Чтобы ответить на вопрос, какие возможные значения на опыте принимает проекция спина на какую-то выделенную ось и каков этот спин по абсолютной величине, необходимо решить уравнения для собственных функций и собственных значений операторов s^2 и s_z (см. (34.13)):

$$s^2 \xi_{\mu} = s'^2 \xi_{\mu}; \quad (34.14)$$

$$s_z \xi_{\mu} = s'_z \xi_{\mu} \quad (34.14')$$

так, как это делалось в 24.2. Здесь ξ_{μ} — трехмерная матрица-столбец (компоненты собственного вектора $\vec{\xi}$). Легко заметить из (34.13), что оператор $s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$ является диагональной матрицей с числом 2 по диагонали, которую можно записать в виде $s^2 = 1(1+1)I$, где I — единичная трехрядная матрица. Из последнего равенства видно, что спин фотона равен единице (напомним, что в настоящем пункте собственные значения операторов моментов количества движения задаются в едини-

цах $\hbar$). Решение же уравнения (34.14') дает для s_z' три значения: $s_z' = 0, \pm 1$ и соответствующие компоненты ξ_μ собственного вектора $\vec{\xi}$:

$$\xi_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \xi_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \xi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (34.14'')$$

Рассмотрим волновую функцию фотона с определенным импульсом и поляризацией. Общий вид ее задается формулой (34.7), где $\omega = |\mathbf{p}|$; $\mathbf{p}$ — импульс фотона; функция $f_0(\mathbf{k})$ удовлетворяет условию нормировки (34.8). Перенормируем функцию $f_0(\mathbf{k})$, исходя из решений уравнений Максвелла (34.2) в виде плоских монохроматических волн, нормированных по кубу периодичности L^3 . Компоненты волновых векторов этих волн, как известно, удовлетворяют условиям

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (34.15)$$

где $n_x, n_y, n_z = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Таким образом, волновые векторы волн меняются дискретным образом («дискретность» превращается в «непрерывность» при $L \rightarrow \infty$). Поэтому $\mathbf{k}$ -пространство можно разбить на ячейки, каждой из которых соответствует одно допустимое значение $\mathbf{k}$, задаваемое соотношениями (34.15), и объем такой ячейки равен

$$\Delta = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3. \quad (34.16)$$

Число значений $\mathbf{k}$ в некотором интервале $d\mathbf{k}$ будет задаваться соотношением

$$dn_x dn_y dn_z \equiv d\mathbf{n} = d\mathbf{k}/\Delta. \quad (34.17)$$

Интегрирование типа $\int F(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$ в этом случае заменяется на суммирование по дискретным значениям $\mathbf{k}$ согласно замене

$$\int F(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \rightarrow \Delta \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}), \quad (34.18)$$

а нормировка (34.8) функций $f_0(\mathbf{k})$ заменяется на нормировку

$$\sum_{\mathbf{k}} f_0^*(\mathbf{k}) f_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Delta}. \quad (34.19)$$

При нормировке $f_0(k)$ согласно (34.19) волновая функция фотона с определенным импульсом p и определенной поляризацией, задаваемой единичным вектором $e \perp p$ (т. е. $e \cdot p = 0$) согласно второму из соотношений (34.5), может быть представлена в виде

$$f(k, t) = \frac{e}{\sqrt{\Delta}} \delta_{kp} e^{-i\omega t}. \quad (34.20)$$

При заданном $p = k$ у фотона имеются два линейно независимых единичных вектора поляризации (так как любой вектор поляризации может быть разложен по этим векторам). Пусть ось z будет направлена вдоль вектора p . Тогда в качестве базисных векторов поляризации можно выбрать орты осей x и y . Обозначим их через e_1 и e_2 . В этом случае имеют место равенства

$$e_{1x}=1, e_{1y}=e_{1z}=0; e_{2y}=1, e_{2x}=e_{2z}=0; e_1 e_2=0. \quad (34.21)$$

Если $e = e_v$, $v = 1, 2$, то фотон линейно поляризован. Если при выборе двух взаимно ортогональных единичных векторов e'_1 и e'_2 , удовлетворяющих следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} e'_{1x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, e'_{1y} = \frac{i}{\sqrt{2}}, e'_{1z} = 0; \\ e'_{2x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, e'_{2y} = \frac{-i}{\sqrt{2}}, e'_{2z} = 0, e'_1 e'_2 = 0, \end{aligned} \quad (34.22)$$

имеет место $e = e_v$, $v = 1, 2$, то фотон обладает круговой поляризацией.

Из изложенного выше следует, что состояния фотона определяются тремя проекциями импульса p_x, p_y, p_z , задаваемыми квантовыми числами n_x, n_y, n_z , и вектором поляризации, задаваемым индексом $v = 1, 2$. Все волновые функции фотона $f_{p,v}$ образуют полную замкнутую систему функций, по которым может быть разложена в ряд Фурье любая функция $f(k, t)$ согласно формуле

$$f(k, t) = \sum_{p, v} a_{pv} f_{pv}(k, t) = \sum_{kv} \frac{1}{\sqrt{\Delta}} a_{kv} e_v e^{-ikt}. \quad (34.23)$$

Здесь учитывается, что $|p| = k = \omega$, $m_0 = 0$.

В заключение отметим, что поскольку оператор спина фотона $\hat{s}$ коммутирует с оператором его импульса p , то фотон может находиться в состояниях с определенным

импульсом $\mathbf{p}$ и проекцией спина s'_z . Из (34.14'') и (34.22) видно, что если направить импульс $\mathbf{p}$ по оси z и e'_z записать в виде трехмерных матриц-столбцов, то имеет место $e'_1 = \xi_1$, $e'_2 = \xi_{-1}$. Компонента собственного вектора ξ_0 должна равняться нулю из-за условия поперечности (34.22). Таким образом, в действительности проекция спина фотона на направление его импульса принимает лишь два значения: $s'_z = \pm 1$ (в единицах $\hbar$).

34.2. Квантование свободного электромагнитного поля

Ставим задачу: по известным волновым свойствам электромагнитного поля установить его корпускулярные свойства методом вторичного квантования. Будем исходить из уравнений Максвелла (34.2) для свободного электромагнитного поля в системе единиц Гаусса. Тогда первые два уравнения (34.2) запишем в виде

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad \text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t},$$

а остальные остаются без изменения. Поля $\vec{E}$ и $\vec{H}$ обычно выражаются через скалярный ϕ и векторный $\mathbf{A}$ потенциалы. Используя калибровочную инвариантность поля, можно положить скалярный потенциал $\phi = 0$, что приведет к равенствам $\text{div } \mathbf{A} = 0$ (из условия Лоренца), $\vec{E} = (-1/c) (\partial \mathbf{A} / \partial t)$, $\vec{H} = \text{rot } \mathbf{A}$, причем из-за этих равенств последние три уравнения Максвелла (34.2) будут автоматически выполняться. Решение же первого уравнения сведется к решению уравнения для векторного потенциала

$$\Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0. \quad (34.24)$$

Как известно, решениями уравнения (34.24) будут плоские поперечные волны типа

$$A_{k\lambda=1,2} = e_{k\lambda=1,2} (A_{k\lambda=1,2} e^{-ickt+ikr} + A_{k\lambda=1,2}^+ e^{ickt-ikr}), \quad (34.24')$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор; $e_{\lambda=1,2}$ — два единичных взаимоперпендикулярных вектора поляризации, причем

$$k A_{k\lambda} = 0; \quad k e_{k\lambda=1,2} = 0; \quad |\mathbf{k}| = k; \quad A_{k\lambda=1,2}^+ = A_{k\lambda=1,2}^* \quad (34.24'')$$

Если волны (34.24') пронормировать по кубу периодичности L^3 , то волновой вектор k будет принимать дискретные значения, задаваемые соотношениями (34.15). Тогда общее решение уравнения (34.24) можно представить в виде разложения в ряд Фурье по полной системе линейно независимых волн типа (34.24'):

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 e_{k\lambda} (A_{k\lambda} e^{-ickt+ikr} + A_{k\lambda}^+ e^{ickt-ikr}) \equiv \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{k\lambda} (A_{k\lambda}(t) e^{ikr} + A_{k\lambda}^+(t) e^{-ikr}) e_{k\lambda}. \quad (34.25) \end{aligned}$$

Как известно, полная энергия электромагнитного поля равна

$$\begin{aligned} E \equiv H &= \frac{1}{8\pi} \int (\vec{E}^2 + \vec{H}^2) dv = \\ &= \frac{1}{8\pi} \int \left[\frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)^2 + (\text{rot } A)^2 \right] dv, \quad (34.26) \end{aligned}$$

причем плотность энергии нетрудно получить из плотности функции Лагранжа

$$L = \frac{1}{8\pi} \left[\frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)^2 - (\text{rot } A)^2 \right],$$

где в качестве обобщенных координат берутся компоненты векторного потенциала $A_x(t)$, $A_y(t)$, $A_z(t)$.

Квантование свободного электромагнитного поля производится по методу, изложенному в 33.1. Подставляя (34.25) в (34.26) с учетом (34.24'') и соотношения

$$(k \times e_{k\lambda} A_{k\lambda}) (k \times e_{k\lambda} A_{k\lambda}^+) = k^2 (A_{k\lambda} A_{k\lambda}^+) \quad (34.26')$$

при $\lambda = 1, 2$ и переходя к представлению чисел заполнения состояний, в котором $A_{k\lambda}$ и $A_{k\lambda}^+$ становятся операторами, после расчетов получаем

$$\hat{H} = \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 \frac{k^2}{4\pi} (\hat{A}_{k\lambda} \hat{A}_{k\lambda}^+ + \hat{A}_{k\lambda}^+ \hat{A}_{k\lambda}). \quad (34.27)$$

Поскольку фотоны электромагнитного поля относятся к частицам Бозе, то имеют место соотношения

$$\hat{A}_{k\lambda}^+ = b c_{k\lambda}^+; \quad \hat{A}_{k\lambda} = b c_{k\lambda}, \quad (34.27')$$

где $\hat{c}_{k\lambda}^+$ и $\hat{c}_{k\lambda}$ — операторы испускания и поглощения фотонов, удовлетворяющие операторным соотношениям типа (33.11) и (33.11'):

$$\left. \begin{aligned} \hat{c}_{k\lambda} \hat{c}_{k\lambda}^+ &= N_{k\lambda} + 1; \quad \hat{c}_{k\lambda}^+ \hat{c}_{k\lambda} = N_{k\lambda}; \\ \hat{c}_{k\lambda} \hat{c}_{k'\lambda'} - \hat{c}_{k'\lambda'} \hat{c}_{k\lambda} &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (34.28)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{c}_{k\lambda} \hat{c}_{k'\lambda'}^+ - \hat{c}_{k'\lambda'}^+ \hat{c}_{k\lambda} &= \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'}; \\ \hat{c}_{k\lambda}^+ \hat{c}_{k'\lambda'}^+ - \hat{c}_{k'\lambda'}^+ \hat{c}_{k\lambda}^+ &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (34.28')$$

где $N_{k\lambda}$ — число фотонов, обладающих импульсом $p = \hbar k$, энергией $\hbar\omega_k$ и поляризацией λ . Определим константу b . С этой целью вначале напомним, что в классической электродинамике имеются два способа взятия производной по времени от обобщенных координат поля $A_{k'\lambda'}(t)$ и $A_{k'\lambda'}^+(t)$, дающие одинаковый результат. С одной стороны, имеем непосредственно

$$\frac{dA_{k'\lambda'}(t)}{dt} = -ick' A_{k'\lambda'}(t); \quad \frac{dA_{k'\lambda'}^+(t)}{dt} = ick' A_{k'\lambda'}^+(t). \quad (34.29)$$

С другой стороны, выполняются равенства

$$\frac{dA_{k'\lambda'}(t)}{dt} = [H, A_{k'\lambda'}(t)]; \quad \frac{dA_{k'\lambda'}^+(t)}{dt} = [H, A_{k'\lambda'}^+(t)], \quad (34.29')$$

где скобки Пуассона — классические. Согласно первой основной аксиоме (см. 4.1 и 4.2) соотношения (34.29) и (34.29') в квантовой механике будут операторными. Приравнявая правые стороны операторных равенств (34.29) и (34.29') и сокращая на общий временной множитель, получаем для оператора $\hat{A}_{k'\lambda'}$ соотношение

$$-ick' \hat{A}_{k'\lambda'} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{A}_{k'\lambda'} - \hat{A}_{k'\lambda'} \hat{H}) \quad (34.30)$$

и аналогичное для оператора $\hat{A}_{k'\lambda'}^+$. Подставим $\hat{H}$, задаваемое (34.27), в (34.30) и преобразуем с учетом (34.27'),

(34.28) и (34.28') выражение под знаком суммы следующим образом:

$$\begin{aligned} & \frac{-ik^2}{4\pi\hbar} \{ -(\hat{A}_{k\lambda}\hat{A}_{k\lambda}^\dagger + \hat{A}_{k\lambda}^\dagger\hat{A}_{k\lambda})\hat{A}_{k'\lambda'} + \hat{A}_{k'\lambda'}(\hat{A}_{k\lambda}\hat{A}_{k\lambda}^\dagger + \\ & + \hat{A}_{k\lambda}^\dagger\hat{A}_{k\lambda}) \} = \frac{-ik^2}{4\pi\hbar} \{ \hat{A}_{k\lambda}(-\hat{A}_{k\lambda}^\dagger\hat{A}_{k'\lambda'} + \hat{A}_{k'\lambda'}\hat{A}_{k\lambda}^\dagger) - \\ & - (\hat{A}_{k\lambda}\hat{A}_{k'\lambda'} - \hat{A}_{k'\lambda'}\hat{A}_{k\lambda})\hat{A}_{k\lambda}^\dagger + (\hat{A}_{k'\lambda'}\hat{A}_{k\lambda}^\dagger - \hat{A}_{k\lambda}^\dagger\hat{A}_{k'\lambda'})\hat{A}_{k\lambda} + \\ & + \hat{A}_{k\lambda}^\dagger(\hat{A}_{k'\lambda'}\hat{A}_{k\lambda} - \hat{A}_{k\lambda}\hat{A}_{k'\lambda'}) \} = \frac{-ik^2}{4\pi\hbar} \cdot 2\hat{A}_{k\lambda}b^2\delta_{kk'}\delta_{\lambda\lambda'}. \end{aligned}$$

Учитывая полученный результат, из (34.30) имеем

$$-ick'\hat{A}_{k'\lambda'} = \frac{-ik'^2b^2}{2\pi\hbar}\hat{A}_{k'\lambda'},$$

откуда вытекает

$$b = \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{k}}; \quad \hat{A}_{k\lambda} = \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{k}}\hat{c}_{k\lambda}. \quad (34.30')$$

Аналогично получаем соотношение

$$\hat{A}_{k\lambda}^\dagger = \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{k}}\hat{c}_{k\lambda}^\dagger. \quad (34.30'')$$

С учетом (34.30'), (34.30'') и $ck = \omega_k$ оператор $\hat{H}$ из (34.27) запишем так:

$$\hat{H} = \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 \frac{\hbar\omega_k}{2} (\hat{c}_{k\lambda}\hat{c}_{k\lambda}^\dagger + \hat{c}_{k\lambda}^\dagger\hat{c}_{k\lambda}). \quad (34.31)$$

Действие же оператора $\hat{H}$ на $f(\dots, N_{k\lambda}, \dots, N_{k'\lambda'}, \dots)$ — волновую функцию от числа фотонов, находящихся в различных состояниях, приводит согласно (34.28) к нахождению собственного значения оператора $\hat{H}$, равного

$$H' = \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 \frac{\hbar\omega_k}{2} (2N_{k\lambda} + 1), \quad (34.32)$$

где $N_{k\lambda}$ — все возможные натуральные числа. Таким образом, полная энергия электромагнитного поля равна сумме энергий отдельных частиц — фотонов. Аналогично кван-

туется импульс электромагнитного поля, равный согласно классической электродинамике

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi c} \int (\vec{\mathcal{E}} \times \vec{H}) dv = - \frac{1}{4\pi c^2} \int \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \text{rot } \mathbf{A} \right) dv. \quad (34.33)$$

Подставляя (34.25) в (34.33) и переходя к представлению чисел заполнения $N_{k\lambda}$, $N_{k'\lambda'}$, ..., в котором импульс $\mathbf{P}$ становится оператором, после вычислений с учетом (34.26'), (34.30') и (34.30'') получаем

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \frac{\hbar \mathbf{k}}{2} (\hat{c}_{k\lambda} \hat{c}_{k\lambda}^+ + \hat{c}_{k\lambda}^+ \hat{c}_{k\lambda}). \quad (34.33')$$

Собственные же значения оператора $\hat{\mathbf{P}}$, получаемые при действии его на функцию $f(\dots, N_{k\lambda}, \dots, N_{k'\lambda'}, \dots)$, с учетом (34.28) равны

$$\mathbf{P}' = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \frac{\hbar \mathbf{k}}{2} (2N_{k\lambda} + 1) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 N_{k\lambda} \hbar \mathbf{k}. \quad (34.34)$$

Здесь принимаем во внимание, что $\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^2 \hbar \mathbf{k} = 0$, так

как при суммировании по всем значениям $\mathbf{k}$ каждому вектору $\mathbf{k}$ соответствует и вектор $-\mathbf{k}$.

Таким образом, энергия и импульс электромагнитного поля равны сумме энергий и импульсов отдельных частиц — фотонов. Получен результат, который указывает на корпускулярные свойства поля, а мы исходили из волновых свойств этого поля (см. (34.24)).

Если возьмем одно из слагаемых суммы (34.32), то увидим аналогию с энергией квантового осциллятора, равной $(\hbar\omega/2)(2n+1)$ при $\omega_k = \omega$ (см. § 11). Суммы (34.32) и (34.34) указывают, что электромагнитное поле эквивалентно бесконечному числу гармонических осцилляторов (так как k_x , k_y и k_z принимают бесконечное число значений). Остановимся на этой эквивалентности несколько подробнее.

Введем новые операторы $\hat{p}_{k\lambda}$ и $\hat{q}_{k\lambda}$, связанные с $\hat{c}_{k\lambda}$ и $\hat{c}_{k\lambda}^+$ соотношениями

$$\begin{aligned}\hat{c}_{k\lambda} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega}} (\omega \hat{q}_{k\lambda} + i \hat{p}_{k\lambda}); \\ \hat{c}_{k\lambda}^{\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega}} (\omega \hat{q}_{k\lambda} - i \hat{p}_{k\lambda}).\end{aligned}\quad (34.35)$$

Подставляя (34.35) в (34.28), получаем

$$H = \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 \left(\frac{\hat{p}_{k\lambda}^2}{2} + \frac{\omega^2 \hat{q}_{k\lambda}^2}{2} \right). \quad (34.36)$$

Причем нетрудно показать с помощью (34.35) и (34.28') что операторы $\hat{p}_{k\lambda}$ и $\hat{q}_{k\lambda}$ удовлетворяют коммутативным соотношениям для канонически сопряженных операторов

$$[\hat{p}_{k\lambda'}, \hat{q}_{k\lambda}] = \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (34.37)$$

Формула (34.36) показывает, что действительно свободное электромагнитное поле можно рассматривать как механическую систему с бесконечным числом степеней свободы, эквивалентную системе, состоящей из бесконечного числа линейных квантовых гармонических осцилляторов.

Из соотношения (34.32) видно, что если даже число фотонов любого сорта $N_{k\lambda} = 0$, то и тогда энергия поля не равна нулю. Электромагнитное поле находится в этом случае в состоянии так называемого электромагнитного вакуума, т. е. фотонов нет, а поле есть. Этому полю отвечает бесконечная сумма энергий нулевых колебаний поля, бесконечно большая нулевая энергия. Хотя наличие бесконечной нулевой энергии поля приводит в теории к расходимости некоторых выражений, все же в квантовой электродинамике существуют методы, позволяющие выделить из этих выражений конечные величины, имеющие физический смысл и подтверждающиеся экспериментальными данными.

34.3. Квантование свободного электронно-позитронного поля

Рассмотрим свободное электронно-позитронное поле. Считаем, что оно задается волновыми функциями ψ и $\bar{\psi}$, удовлетворяющими уравнениям Дирака для свободного релятивистского электрона:

$$(\gamma_k \nabla_k + m_0) \psi = 0; \quad (34.38)$$

$$\nabla_k \bar{\psi} \gamma_k - m_0 \psi = 0. \quad (34.39)$$

Здесь учтено, что $\kappa = m_0 c / \hbar \equiv m_0^*$, функция же $\bar{\psi} = -i\psi^+$ (определение функции $\psi^+ = i\psi^* \gamma_4$ дается в 24.4). Решения уравнения (34.38), отвечающие положительному значению энергии $\varepsilon = \sqrt{p^2 + m_0^2}$, обозначим через $\psi^{(+)}$ (не отождествлять $\psi^{(+)}$ с ψ^+ !); будем говорить о них, как о решениях с положительной частотой. Решения, отвечающие отрицательному значению энергии $-\varepsilon = -\sqrt{p^2 + m_0^2}$, обозначим через $\psi^{(-)}$ (будем говорить о них, как о решениях с отрицательной частотой). Можно сказать, что функция $\psi^{(-)}$ описывает позитрон. Она не совпадает с волновой функцией позитрона, но между ними имеется тесная связь (см. 25.1):

$$-i\alpha_4 \alpha_2 \psi^{(-)*} = \psi^{(+)},$$

где $\psi^{(n)}$ — волновая функция позитрона; α_1, α_2 — матрицы Дирака (см. 25.1), а матрица $-i\alpha_4 \alpha_2$ называется *матрицей зарядового сопряжения* **).

Покажем, что поле, задаваемое уравнениями (34.38) и (34.39), эквивалентно некоторой совокупности электронов и позитронов. С этой целью представим вначале ψ в виде разложения в ряд Фурье по волнам де Бройля типа $e^{ipx} \equiv e^{i(p\mathbf{r} - \varepsilon t)}$ и $e^{-ipx} \equiv e^{-i(p\mathbf{r} - \varepsilon t)}$, нормированным по кубу периодичности L^3 (см. 5.4). Тогда согласно (5.30) и (5.31) чем больше L (ребро куба), тем меньше отличается ряд от интеграла Фурье. Если через $u_l^\lambda(\mathbf{p})$ и $v_l^\lambda(\mathbf{p})$, $l=1, 2, 3, 4$, обозначим ортонормированные биспиноры, являющиеся амплитудами волн де Бройля $e^{\pm ipx}$, которые удовлетворяют уравнениям Дирака для свободного электрона (см. 26.1 и [7]) с определенными импульсом $\mathbf{p}$, проекцией спина на направление импульса λ , $\lambda = \pm 1, 2$, знаком энергии ($u_l^\lambda(\mathbf{p})$ в случае $E > 0$ и $v_l^\lambda(\mathbf{p})$ в случае $E < 0$) и с условиями нормировки

$$\sum_{l=1}^4 |u_l^\lambda(\mathbf{p})|^2 = 1; \quad \sum_{l=1}^4 |v_l^\lambda(\mathbf{p})|^2 = 1, \quad (34.40)$$

то указанное разложение в ряд Фурье функции ψ_i (компоненты ψ) будет иметь вид

*) Напомним, что как в настоящем пункте, так и в следующем согласно [7] используется система единиц, в которой $\hbar = c = 1$.

**) Здесь $\psi^{(-)*}$ берется в виде матрицы-столбца.

$$= \sum_p \sum_{\lambda=1}^2 \frac{1}{V L^3} [a_{\lambda}(p) u_{\lambda}^{\dagger}(p) e^{ipx} + b_{\lambda}^{\dagger}(p) v_{\lambda}^{\dagger}(p) e^{-ipx}], \quad (34.41)$$

е $a_{\lambda}(p)$, $b_{\lambda}^{\dagger}(p)$ — коэффициенты в разложении Фурье. суммирование производится по двум проекциям спина $\lambda=1, 2$ (аналогично суммированию по поляризациям в 1.2). Таким же образом представляются в виде рядов Фурье и компоненты $\bar{\psi}_i$ функции $\bar{\psi}$. Перейдем к представлению чисел заполнения с использованием формализма, изложенного в 33.1, и заменим коэффициенты $a_{\lambda}(p)$, $a_{\lambda}^{\dagger}(p)$, $b_{\lambda}(p)$, $b_{\lambda}^{\dagger}(p)$ операторами рождения и уничтожения. Тензор энергии-импульса для электронно-позитронного поля возьмем в виде (см. [7])

$$T_{im} = \frac{1}{2} \{ \bar{\psi} \gamma_m \nabla_i \psi - (\nabla_i \bar{\psi}) \gamma_m \psi \}. \quad (34.42)$$

Выбор тензора неоднозначен. Он устанавливается (см. [7]) исходя из функции Лагранжа, а выбор функции Лагранжа определяется получением из нее уравнений Лагранжа (волновых уравнений (34.38) и (34.39)). Функция Гамильтона и импульс электронно-позитронного поля тогда соответственно равны

$$H \equiv E = - \int T_{44} dv; \quad (34.43)$$

$$P_{\alpha} = \frac{1}{i} \int T_{4\alpha} dv. \quad (34.44)$$

Напомним из релятивистской теории электрона (см. 24.4) формулу для плотности вероятности: $\rho = -i\bar{\psi}^+ \gamma_4 \psi$. Тогда плотность заряда электронного облака будет $\rho_e = e\bar{\psi} \gamma_4 \psi$, $e < 0$. Можем найти полный заряд поля:

$$Q = \int e \bar{\psi} \gamma_4 \psi dv, \quad (34.45)$$

где $\bar{\psi} = -i\psi^+$. После подстановки в (34.43) — (34.45) функций ψ и $\bar{\psi}$, задаваемых (34.41), вычисления интегралов и перехода к представлению чисел заполнения с заменой коэффициентов Фурье в (34.41) соответствующими операторами величины H , P_{α} и Q будут задаваться с учетом (33.11') формулами (см. подробнее в [7])

$$\hat{H} \equiv \hat{E} = \sum_p \sum_{\lambda=1}^2 \varepsilon (\hat{a}_{\lambda}^{\dagger}(p) \hat{a}_{\lambda}(p) + \hat{b}_{\lambda}(p) \hat{b}_{\lambda}^{\dagger}(p)); \quad (34.46)$$

$$\hat{P} = \sum_p \sum_{\lambda=1}^2 p (\hat{a}_{\lambda}^{+}(p) \hat{a}_{\lambda}(p) + \hat{b}_{\lambda}(p) \hat{b}_{\lambda}^{+}(p)); \quad (34.4)$$

$$\hat{Q} = \sum_p \sum_{\lambda=1}^2 e (\hat{a}_{\lambda}^{+}(p) \hat{a}_{\lambda}(p) - \hat{b}_{\lambda}(p) \hat{b}_{\lambda}^{+}(p)), \quad (34.4)$$

где ϵ — энергия, равная $\sqrt{p^2 + m_0^2}$; p — импульс. Необходимо найти собственные значения операторов (34.46)–(34.48). Здесь поле квантуется иначе, чем электромагнитное. Операторы $a_{\lambda}(p)$, $b_{\lambda}(p)$ подчиняются для электронно-позитронного поля антикоммутиративным соотношениям $\hat{a}_{\lambda}(p)\hat{a}_{\lambda'}^{+}(p) + \hat{a}_{\lambda'}^{+}(p)\hat{a}_{\lambda}(p) = \delta_{p p'} \cdot \delta_{\lambda \lambda'}$ (аналогичным соотношениям подчиняются матрицы Дирака) они антикоммутируют между собой (см. также (33.15) и (33.15')). Результаты квантования с использованием (33.15) и (33.15') следующие:

$$H' = \sum_p \sum_{\lambda=1}^2 \epsilon (N_{p\lambda}^{(+)} + N_{p\lambda}^{(-)} - 1); \quad (34.49)$$

$$P' = \sum_p \sum_{\lambda=1}^2 p (N_{p\lambda}^{(+)} + N_{p\lambda}^{(-)}); \quad (34.50)$$

$$Q' = \sum_p \sum_{\lambda=1}^2 e (N_{p\lambda}^{(+)} - N_{p\lambda}^{(-)} + 1). \quad (34.51)$$

Полученные соотношения (34.49)–(34.51) интерпретируются так.

Энергия свободного электронно-позитронного поля состоит из энергии электронов и позитронов, причем $N_{p\lambda}^{(+)}=0,1$ — числа электронов, $N_{p\lambda}^{(-)}=0,1$ — числа позитронов. Наличие « $\mp$ » в скобках в (34.49) и (34.51) дает основание для вывода: если свободное электронно-позитронное поле таково, что сопоставляемые ему электроны и позитроны отсутствуют, то его энергия и заряд все же не равны нулю. Они будут задаваться соответственно следующими формулами:

$$H' = -\Sigma \Sigma \epsilon; \quad Q' = \Sigma \Sigma e. \quad (34.52)$$

Такое свободное электронно-позитронное поле называется «электронно-позитронным вакуумом». В (34.52) H' — энергия «электронно-позитронного вакуума», а Q' —

его заряд. Обратим внимание на заряд Q' , задаваемый (34.51). Перед $N_{\beta\alpha}^{(-)}$ стоит минус потому, что заряд электрона отличается по знаку от заряда позитрона. Бесконечно большой заряд электронно-позитронного вакуума отрицателен (e — отрицательно). Электронно-позитронный вакуум играет большую роль в квантовой электродинамике. С учетом различных взаимодействий с этим вакуумом рассчитаны и подтверждены экспериментально различные поправки, в частности, к уровням атомных электронов и собственному магнитному моменту электрона (см. ниже).

34.4. Основные уравнения квантовой электродинамики

Основные уравнения квантовой электродинамики описывают взаимодействия электронно-позитронных и электромагнитных полей. Основных уравнений три. Первые два — уравнения Дирака для функций ψ и $\bar{\psi}$ при наличии внешнего поля. Будем исходить из уравнения Дирака (25.2):

$$\left\{ \gamma_k \left(p_k - \frac{e}{c} A_k \right) - im_0 c \right\} \psi = 0, \quad (34.53)$$

где A_k — четырехмерный вектор-потенциал электромагнитного поля. После преобразования с учетом системы единиц, в которой $c = 1$, $\hbar = 1$, $p_k = -i\hbar \nabla_k = -i \nabla_k$, уравнение (34.53) можно записать так:

$$(\gamma_k \nabla_k + m_0) \psi = ie \gamma_k A_k \psi. \quad (34.53')$$

Уравнение Дирака для функции $\bar{\psi}$ аналогично (см. 34.3):

$$\nabla_k \bar{\psi} \gamma_k - m_0 \bar{\psi} = -ie A_k \bar{\psi} \gamma_k. \quad (34.54)$$

Третье основное уравнение — это уравнение для четырехмерного вектора-потенциала A_k . Для свободного поля имеет место $\square A_k = 0$. Это уравнение изменится, если учесть его взаимодействие с электронно-позитронным полем. Им будет четырехмерное уравнение Пуассона

$$\square A_k = -e \bar{\psi} \gamma_k \psi, \quad (34.55)$$

где по аналогии с соответствующим уравнением классической электродинамики $\square A_k = -j_k$ в качестве четырехмерного вектора плотности тока берется четырехмер-

ный вектор плотности тока электронно-позитронного поля (см. 24.4 и 34.3).

В общем случае уравнения (34.53) — (34.55) решаются тогда, когда входящие в них поля квантованы, т. е. в представлении чисел заполнения состояний с введением операторов $\hat{a}_\lambda^+(p)$, $\hat{a}_\lambda(p)$, $\hat{b}_\lambda^+(p)$, $\hat{b}_\lambda(p)$ и $\hat{c}_{k\lambda}^+$, $\hat{c}_{k\lambda}$.

Тогда функции ψ , $\bar{\psi}$ и A_λ становятся операторами и указанные уравнения превращаются, по сути дела, в *операторные равенства*, действующие на волновую функцию, аргументами которой являются числа заполнения состояний, т. е. на $f(N_1, \dots, N_i, \dots, N_{k_i}, \dots)$ (см. 33.2). В частных случаях уравнения (34.53) — (34.55) решаются и в предположении, что одно из входящих в них поле квантовано.

При решении уравнений (34.53) — (34.55) используется теория возмущений, в которой в качестве параметра малости берется параметр $\sqrt{\alpha} \simeq 1/\sqrt{137}$ (α — постоянная тонкой структуры *). Так как параметр малости $\sqrt{\alpha}$ входит лишь в выражения, стоящие по правой стороне основных уравнений (34.53'), (34.54) и (34.55), то эти выражения и берутся в качестве операторов возмущения.

При решении различных задач большую роль играют поля электромагнитного и электронно-позитронного вакуумов (см. 34.2 и 34.3). Так, например, учет взаимодействия атомного электрона с этими полями позволяет объяснить известное нам уже явление лэмбовского сдвига. Квантовоэлектродинамический расчет этого сдвига между уровнями $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ атома водорода дает $1057,13 \pm 0,13$ МГц. Экспериментальное же его значение $1057,77 \pm 0,10$ МГц. Как видим, совпадение теории с экспериментом неплохое. Упрощенный расчет этого сдвига приведен в 34.6.

Наличие у атомного электрона и аномального собственного магнитного момента (см. 27.4) также было объяснено взаимодействием электрона с вакуумным полем — с полем электронно-позитронного вакуума. Квантовоэлектродинамический расчет поправки $\mu^{an} = -\mu_0\delta$ дает значение $\delta = (\alpha/2\pi) - 0,328(\alpha^2/\pi^2)$.

Один из случаев взаимодействия электронно-позитронного вакуума с постоянным достаточно сильным

* Согласно (26.32) постоянная тонкой структуры $\alpha = e^2/\hbar c$. В системе единиц, в которой $\hbar = c = 1$, это равенство примет вид $\alpha = e^2$. Постоянная α играет роль меры интенсивности электромагнитных взаимодействий (универсальная константа).

электрическим полем, которое приводит к образованию электронно-позитронных пар, рассматривается в работе [49], посвященной квантовым процессам в черных дырах. Предполагается, что это поле создается в конденсаторе с энергией E_0 . Если в статическом электрическом поле возникает электронно-позитронная пара и расстояние между электроном и позитроном равно l , то согласно закону сохранения энергии должно соблюдаться равенство $E_0 + 2m_0c^2 = e\mathcal{E}l$, где e — абсолютная величина заряда электрона; $\mathcal{E}$ — напряженность поля. Из этого равенства следует, что электрон и позитрон должны находиться на расстоянии $l > l_0 = 2m_0c^2/e\mathcal{E}$. Согласно квантовой электродинамике при образовании электронно-позитронной пары расстояние между электроном и позитроном равно по порядку комптоновской длине волны $\hbar/m_0c = \lambda_c$. Поэтому должно соблюдаться неравенство $\lambda_c > l_0$, а значит, $\lambda_c > 2m_0c^2/e\mathcal{E}$, откуда получаем $\mathcal{E} > 2m_0c^3/e\hbar \simeq 10^{15}$ В/см. Статические электрические поля с такой напряженностью недостижимы. Однако электронно-позитронные пары могут появиться в реальных полях из-за туннельного эффекта. Если через x обозначим расстояние между электроном и позитроном, то энергия системы, состоящей из конденсатора и электронно-позитронной пары, будет иметь вид $E = E_0 + 2m_0c^2 - e\mathcal{E}x$ и потенциальный барьер, препятствующий образованию электронно-позитронной пары, становится преодолимым. Расчет коэффициента прозрачности методом квазиклассического приближения согласно [49] дает

$$D = e^{-\pi m_0^2 c^3 / e \hbar \mathcal{E}}. \quad (34.55')$$

В результате точного расчета, выполненного методами квантовой электродинамики, для вероятности образования электронно-позитронных пар в статическом электрическом поле получено выражение [52]

$$w = \frac{(e\mathcal{E})^2}{\pi^2 \hbar^2 c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\pi m_0^2 c^3 / e \hbar \mathcal{E}}. \quad (34.55'')$$

Взаимодействием поля электромагнитного вакуума с оптическим электроном в атоме объясняются спонтанные переходы этого электрона. Поскольку квантовоэлектродинамический расчет вероятностей спонтанных дипольных электрических переходов оптического электрона в атоме сравнительно несложен, проведем его полностью.

34.5. Вероятность спонтанных дипольных электрических переходов

Выведем формулу для вероятности спонтанных дипольных электрических переходов оптического электрона в атоме, рассматривая их как переходы, вынужденные взаимодействием электрона с полем электромагнитного вакуума (см. 34.2). Оператор этого взаимодействия в системе единиц Гаусса согласно (17.10) запишем в виде

$$W(r, t) = (-e/m_0 c) A_{\text{в}} p, \quad (34.56)$$

где $A_{\text{в}}$ — вектор-потенциал поля электромагнитного вакуума; p — импульс электрона. Так как любой вектор-потенциал с учетом наложения на него условия Лоренца при скалярном потенциале $\phi = 0$ можно представить в виде разложения по плоским поперечным волнам (см. 34.2), то нет оснований для того, чтобы этого нельзя было сделать и в отношении вектора-потенциала $A_{\text{в}}$. Поэтому, налагая на $A_{\text{в}}$ условие Лоренца, представим этот вектор-потенциал в виде разложения в ряд Фурье по плоским поперечным волнам (аналогично разложению (34.25)) и сразу же перейдем к представлению чисел заполнения с заменой коэффициентов Фурье соответствующими операторами (см. 34.2). Получим

$$A_{\text{в}} = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{k}} e_{k\lambda} (\hat{c}_{k\lambda} e^{-i(\omega t - k r)} + \hat{c}_{k\lambda}^{\dagger} e^{i(\omega t - k r)}), \quad (34.57)$$

где k — волновые векторы, принимающие дискретные значения согласно формулам (34.15); $e_{k\lambda}$ — единичные векторы поляризации, удовлетворяющие соотношениям $(e_{k1}, e_{k2}) = 0$, а $\hat{c}_{k\lambda}^{\dagger}$ и $\hat{c}_{k\lambda}$ — операторы рождения и уничтожения фотонов соответственно, действующие на функцию чисел заполнения фотонных состояний $f(\dots, N_{k\lambda}, \dots, N_{k'\lambda'}, \dots)^*$. Электромагнитному вакууму соответствует функция $f(0, \dots, 0_{k\lambda}, \dots, 0_{k'\lambda'}, \dots)$ (электромагнитное поле в отсутствие фотонов). Так как $\hat{c}_{k\lambda}^{\dagger}$ — операторы

*) Введение константы $\sqrt{2\pi c \hbar / k}$ в (34.57) обусловлено использованием соотношений (34.30') и (34.30'').

уничтожения фотонов, то действие их на функцию $f(0, \dots, 0_{k\lambda}, \dots, 0_{k'\lambda'}, \dots)$ даст в результате нуль (см. 34.2 и (33.14)). Действие же операторов $\hat{c}_{k\lambda}^+$ на $f(0, \dots, 0_{k\lambda}, \dots, 0_{k'\lambda'}, \dots)$ согласно формуле

$$\hat{c}_{k\lambda}^+ f(0, \dots, N_{k\lambda}, \dots) = \sqrt{N_{k\lambda} + 1} f(0, \dots, N_{k\lambda} + 1, \dots)$$

равно $\hat{c}_{k\lambda}^+ f(0, \dots, 0_{k\lambda}, \dots) = 1 \cdot f(0, \dots, 1_{k\lambda}, \dots)$, т. е. отлично от нуля. Следовательно, в нашем случае $\hat{A}_B$ примет вид

$$\hat{A}_B = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{k}} \hat{c}_{k\lambda}^+ e_{k\lambda} e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}. \quad (34.58)$$

Подставляя (34.58) в (34.56), получаем

$$\hat{W}(\mathbf{r}, t) = \frac{-e}{m_0 c \sqrt{L^3}} \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{k}} (\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \mathbf{p}) \hat{c}_{k\lambda}^+ e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}. \quad (34.59)$$

Формулой (34.59) задается оператор взаимодействия электрона с квантованным электромагнитным полем. Найдём амплитуду вероятности перехода электрона из состояния m в состояние n согласно (16.9):

$$\hat{c}_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}_{nm}(t') e^{-i\omega_{mn}t'} dt'. \quad (34.60)$$

Полагая в случае дипольных электрических переходов $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \simeq 1$ (см. 17.2), после расчёта $\hat{c}_n^{(1)}(t)$ по формуле (34.60) имеем

$$\begin{aligned} \hat{c}_n^{(1)}(t) &= \frac{e}{m_0 c \sqrt{L^3}} \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{k}} (\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \mathbf{p}_{nm}) \times \\ &\times \frac{e^{i(\omega - \omega_{mn})t} - 1}{i(\omega - \omega_{mn})} \hat{c}_{k\lambda}^+. \end{aligned} \quad (34.61)$$

Расчёт вероятности перехода электрона из состояния m в состояние n в 1 с с учетом того, что действие операторов $\hat{c}_{k'\lambda'} \hat{c}_{k\lambda}^+$ на функцию $f(0, \dots, 0_{k\lambda}, \dots, 0_{k'\lambda'}, \dots)$ сводится к умножению ее на единицу, если $k = k'$, $\lambda =$

$= \lambda'$, и на нуль, если $k \neq k'$, $\lambda \neq \lambda'$, даст следующий результат:

$$A_{nm} = \frac{d|\hat{c}_n^{(1)}(t)|^2}{dt} = \frac{2e^2}{\hbar^2 m_0^2 c^2} \frac{1}{L^3} \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 \frac{2\pi c \hbar}{k} \times \\ \times \frac{\sin(\omega - \omega_{mn})t}{(\omega - \omega_{mn})} |(\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \mathbf{p}_{nm})|^2. \quad (34.62)$$

Заменим в (34.62) суммирование по k интегрированием согласно правилу

$$\frac{1}{L^3} \sum_k \rightarrow \frac{1}{8\pi^3 c^3} \iint \omega^2 d\omega d\Omega, \quad (34.63)$$

а перед этим выберем определенное направление плоских волн, полагая $k = nk$, где $\mathbf{n}$ — единичный вектор (см. 17.2). Поскольку выбор взаимно перпендикулярных единичных векторов поляризации $\mathbf{e}_{k\lambda}$ плоских волн был произвольным, выберем их так, чтобы вектор $\mathbf{e}_{k1}$ лежал в плоскости векторов $\mathbf{n}$ и $\mathbf{p}_{nm}$, а вектор $\mathbf{e}_{k2}$ был перпендикулярен к этой плоскости. Волны с поляризацией, задаваемой вектором $\mathbf{e}_{k2}$, не будут давать вклада в вероятность A_{nm} из-за $\mathbf{e}_{k2} \cdot \mathbf{p}_{nm} = 0$. Если обозначим угол между векторами $\mathbf{e}_{k1}$ и $\mathbf{p}_{nm}$ через φ_{nm} (см. рис. 37, с заменой вектора $\mathbf{d}_{nm} \rightarrow \mathbf{p}_{nm}$), то $(\mathbf{e}_{k1} \cdot \mathbf{p}_{nm})^2 = \cos^2 \varphi_{nm} |\mathbf{p}_{nm}|^2 = \sin^2 \vartheta |\mathbf{p}_{nm}|^2$, где ϑ — угол между векторами $\mathbf{p}_{nm}$ и $\mathbf{n}$. Если теперь учесть, что согласно (5.19') $\{\sin(\omega - \omega_{mn})t\}/(\omega - \omega_{mn}) \simeq \pi \delta(\omega - \omega_{mn})$ при $t \rightarrow \infty$, то дальнейший расчет A_{nm} даст

$$A_{nm} = \frac{2e^2 |\mathbf{p}_{nm}|^2 \pi \cdot 2\pi c^2 \hbar \omega_{mn}}{8\pi^2 c^2 m_0^2 \hbar^2 c^2} \int_{4\pi} \sin^2 \vartheta d\Omega = \\ = \frac{4e^2 |\mathbf{p}_{nm}|^2 \omega_{mn}}{3 \hbar c^2 m_0^2}. \quad (34.64)$$

Так как согласно (17.17) $\mathbf{p}_{nm} = im_0 \omega_{mn} \mathbf{r}_{nm}$, то окончательно для вероятности спонтанного дипольного электрического перехода оптического электрона в атоме получим формулу

$$A_{nm} = \frac{4e^2 m_0^2 \omega_{mn}^3 |\mathbf{r}_{nm}|^2}{3 \hbar c^2 m_0^2} = \frac{4\omega_{mn}^3 |\mathbf{d}_{nm}|^2}{3 \hbar c^3}, \quad (34.65)$$

совпадающую с формулой (18.3), полученной полуфеноменологическим методом.

34.6. Лэмбовский сдвиг энергетических уровней электрона в атоме водорода

Вычислим упрощенным полуклассическим методом (по Вельтону) сдвиг энергетических уровней s -электрона в атоме водорода, обусловленный взаимодействием электрона с электромагнитным вакуумом. Обозначим электрический вектор вакуумного поля, энергия которого равна согласно (34.32)

$$H_a' = \sum_k \sum_{\lambda=1}^2 \frac{\hbar \omega_k}{2} = \sum_k \hbar \omega_k, \quad (34.66)$$

через

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \sum_k \vec{\mathcal{E}}(\omega_k) \cos \omega_k t, \quad (34.67)$$

где частоты ω_k соответствуют волновым векторам k , задаваемым (34.15) и полученным в предположении, что каждая плоская волна, входящая в сумму (34.67), нормирована по кубу периодичности.

Напишем классическое уравнение движения для электрона

$$m_0 \ddot{\mathbf{r}} = \sum_k e \vec{\mathcal{E}}(\omega_k) \cos \omega_k t, \quad (34.68)$$

где m_0 и e — масса и заряд электрона. Интегрируя это дифференциальное уравнение, имеем

$$\mathbf{r} = -\frac{e}{m_0} \sum_k \vec{\mathcal{E}}(\omega_k) \frac{\cos(\omega_k t)}{\omega_k^2}. \quad (34.69)$$

Результат интегрирования (34.69) может быть интерпретирован так: под влиянием вакуумного поля электрон совершает вынужденные колебания, образующиеся в результате суммы гармонических колебаний, задаваемых (34.69). Назовем эти колебания вакуумными. Исходя из (34.69), рассчитаем средний квадрат отклонения координаты электрона. С учетом равенств $\cos \omega_k t \cos \omega_k t = 0$, $\overline{\cos \omega_k t} = 0$ получим

$$\overline{(\Delta \mathbf{r})^2} = \overline{(\mathbf{r})^2} = \frac{e^2}{2m_0} \sum_k \frac{\vec{\mathcal{E}}^2(\omega_k)}{\omega_k^4}. \quad (34.70)$$

В формуле (34.70) произведем замену суммирования на интегрирование по формуле (34.63) с использованием соотношений (34.66) и

$$\frac{L^3 \vec{G}^2(\omega_k)}{8\pi} = \hbar \omega_k. \quad (34.71)$$

После простых преобразований имеем

$$\overline{(r)^2} = 2 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \left(\frac{\hbar}{m_0 c} \right)^2 \int \frac{d\omega}{\omega} = 2\alpha \lambda_c^2 \int \frac{d\omega}{\omega}, \quad (34.72)$$

где α — постоянная тонкой структуры; λ_c — комптоновская длина волны (см. 1.2). Из расходящегося в общем случае интеграла в (34.72) выделяем конечные пределы интегрирования, заключающие в себе весь диапазон наблюдаемых частот: от фиксированной частоты, равной отношению $|E_n|/\hbar = m_0 e^4 / 2\hbar n^2$, где квантовое число $n = 1, 2, \dots$; E_n — соответствующий энергетический уровень электрона, до максимальной частоты, определяемой его энергией покоя, а именно: $\omega_{\max} = m_0 c^2 / \hbar$. В результате интегрирования по ω в (34.72) имеем

$$\overline{(\Delta r)^2} = \frac{2}{\pi} \alpha \lambda_c^2 \ln \frac{2n^2}{\alpha^2}. \quad (34.73)$$

Неопределенность положения электрона в вакууме ведет к неопределенности энергии взаимодействия его с внешним невакуумным полем, задаваемым $\varphi(r)$ — потенциалом электрического поля точечного ядра. Без учета вакуумной поправки энергию взаимодействия электрона с этим полем задаем

$$U(r) = e\varphi(r). \quad (34.74)$$

Чтобы учесть вакуумную поправку, разложим вначале $U(r + \Delta r)$ в ряд Тейлора в фиксированной точке r :

$$U' \equiv U(r + \Delta r) = e \left\{ 1 + (\Delta r) \vec{\nabla} + \frac{1}{2} ((\Delta r) \vec{\nabla})^2 + \dots \right\} \varphi(r). \quad (34.75)$$

Переходя к среднему значению $\overline{U'}$, имеем

$$\overline{U'} \equiv \overline{U(r + \Delta r)} = e \left\{ 1 + \frac{1}{6} \overline{(\Delta r)^2 \vec{\nabla}^2} + \dots \right\} \varphi(r).$$

Дополнительная энергия взаимодействия, возникаю-

шая из-за вакуумных колебаний электрона, с внешним полем $\phi(r)$ и с учетом того, что $\nabla^2\phi = 4\pi e\delta(r)$, где $-e$ — заряд ядра, равна

$$\begin{aligned}\Delta U &= \overline{U' - U} = \frac{e}{6} \overline{(\Delta r)^2} \nabla^2 \phi(r) = \\ &= \frac{2e^2}{3} \alpha \lambda_c^2 \ln \frac{2n^2}{\alpha^2} \delta(r).\end{aligned}\quad (34.76)$$

Формула для $\Delta U \equiv \widehat{\Delta U}$ получена полуклассическим методом. Найдем теперь среднее значение $\widehat{\Delta U}$ для электрона, находящегося в s -состоянии с определенным значением квантового числа n . Для этого следует рассчитать интеграл

$$\begin{aligned}\widehat{\Delta U} &= \int (U' - U) |\psi(r)|^2 dv = \\ &= \frac{4}{3} e^2 \alpha (\lambda_c)^2 |\psi(0)|^2 \ln \frac{2n^2}{\alpha^2}.\end{aligned}\quad (34.77)$$

Если учесть, что для атома водорода

$$|\psi(0)|^2 = 1/\pi n^3 a^3, \quad (34.78)$$

то для сдвига энергетических уровней электрона получим

$$\Delta E_{ns} = \frac{8}{3\pi} \alpha^2 \frac{R_\infty \hbar}{n^3} \ln \frac{2n^2}{\alpha^2}. \quad (34.79)$$

Для $2^2S_{1/2}$ -состояния электрона, т. е. для $n = 2$, численное значение сдвига уровня в частотных единицах равно

$$\Delta E_{2s} = 17,8 R_\infty = 1040 \text{ МГц}. \quad (34.80)$$

Упрощенный расчет для сдвига уровней ΔE_{ns} , обусловленного взаимодействием электрона с электронно-позитронным вакуумом, отсутствует. Точный же расчет его методами квантовой электродинамики дает для $\widehat{\Delta U^{(3..n)}}$ значительно меньшую величину:

$$\widehat{\Delta U^{(3..n)}} = -\frac{4}{15} e^2 \alpha (\lambda_c)^2 \delta(r). \quad (34.81)$$

Результат сравнения ΔE_{2s} , задаваемого (34.80), с точным значением, приведенным в 34.4, удовлетворителен.

34.7. К теории β -распада. Несохранение пространственной четности

Как указывалось в 24.7, в теории β -распада в качестве плотности энергии слабого взаимодействия между частицами используется выражение (24.61). Соответствующий оператор $\hat{h}$ согласно (33.20) с учетом двух типов распада $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ и $p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$ запишем в виде

$$\hat{h} = G \sum_{m=1}^2 C_m \{ (\hat{\bar{\Psi}}_p \hat{\Gamma}_m \hat{\Psi}_n) (\hat{\bar{\Psi}}_e \hat{\Gamma}_m \hat{\Psi}_{\bar{\nu}_e}) + \\ + (\hat{\bar{\Psi}}_n \hat{\Gamma}_m \hat{\Psi}_p) (\hat{\bar{\Psi}}_{\nu_e} \hat{\Gamma}_m \hat{\Psi}_{e^-}) \}, \quad (34.82)$$

где G — константа слабого взаимодействия, равная $G = (1,415 \pm 0,004) \cdot 10^{-49}$ эрг $\cdot$ см³; $\hat{\Gamma}_1 \equiv \hat{\Gamma}_V$, $\hat{\Gamma}_2 \equiv \hat{\Gamma}_A$ (см. таблицу в 24.7); $C_1 \equiv C_V$ и $C_2 \equiv C_A$ — постоянные, определяющие вклад в $\hat{h}$ векторного и аксиального взаимодействий, причем для лучшего согласия теории с экспериментом предполагается, что C_A противоположно по знаку C_V (поэтому взаимодействие, задаваемое (34.82), часто называют «V—A»-взаимодействием). Из (34.82) видно, что второе слагаемое в фигурных скобках является оператором, эрмитово сопряженным к первому, так что $\hat{h}$ — самосопряженный оператор (в дальнейшем второе слагаемое будем обозначать кратко через «э. с.»). Входящие в (34.82) операторы типа $\hat{\bar{\Psi}}_p$, $\hat{\bar{\Psi}}_{e^-}$, ... отличаются от функций $\bar{\psi}_p$, $\bar{\psi}_{e^-}$, ... тем (см. (33.18)), что они содержат операторы рождения и уничтожения соответствующих частиц. Итак, $\hat{\bar{\Psi}}_p = \hat{a}_p^+ \bar{\psi}_p$, $\hat{\bar{\Psi}}_{e^-} = \hat{a}_{e^-} \bar{\psi}_{e^-}$, ..., где $\hat{a}_p^+$ — оператор рождения протона; $\hat{a}_{e^-}$ — оператор уничтожения электрона и т. д. Следует при этом отметить, что действие оператора уничтожения частицы на соответствующую волновую функцию чисел заполнения состояний эквивалентно действию оператора рождения античастицы на эту же функцию. Оператор полной энергии слабого взаимодействия равен $\hat{H} = \int \hat{h} dV$, где все функции $\bar{\psi}_p$, $\bar{\psi}_{e^-}$, ... берутся в одной и той же точке пространства и интегрирование

производится по всему пространству (четырефермионное локальное взаимодействие Ферми). Используя (34.82), в результате действия операторов рождения и уничтожения на соответствующие функции чисел заполнения состояний и с учетом того, что спектры энергий частиц $e^\pm$, $\bar{\nu}_e$ и ν_e сплошные, для вероятности β -распада согласно (16.21) получаем выражение

$$p_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{fi}|^2 \rho(E), \quad (34.83)$$

где

$$H_{fi} = G \int \left\{ \sum_{m=1}^2 C_m (\bar{\psi}_p \hat{\Gamma}_m \psi_n) (\bar{\psi}_e \hat{\Gamma}_m \psi_{\bar{\nu}_e}) + \text{э. с.} \right\} dv, \quad (34.84)$$

а $\rho(E) = dN/dE$ — плотность конечных состояний, приходящихся на единичный интервал энергий (см. 16.2).

Предположим, что испускаемые ядром электроны (позитроны) и электронные антинейтрино (нейтрино) свободны. Тогда они описываются волнами де Бройля, которые, например, для электрона и антинейтрино можно записать в виде (при $t = 0$)

$$\psi_{e^-} = u_{e^-} e^{(i/\hbar)(p_{e^-} r)}; \quad \psi_{\bar{\nu}_e} = u_{\bar{\nu}_e} e^{(i/\hbar)(p_{\bar{\nu}_e} r)}, \quad (34.85)$$

где u_{e^-} , $u_{\bar{\nu}_e}$ — амплитуды волн (биспиноры); p_{e^-} , $p_{\bar{\nu}_e}$ — импульсы частиц. Учитывая, что испускание антинейтрино эквивалентно поглощению нейтрино (знак у показателя степени выражения для $\psi_{\bar{\nu}_e}$ должен быть изменен на обратный), матричный элемент $(\bar{\psi}_e \hat{\Gamma}_m \psi_{\bar{\nu}_e})$ в (34.84), разлагая экспоненту в ряд, можно записать в виде

$$(\bar{\psi}_e \hat{\Gamma}_m \psi_{\bar{\nu}_e}) = (\bar{u}_{e^-} \hat{\Gamma}_m u_{\bar{\nu}_e}) \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} (p_{e^-} + p_{\bar{\nu}_e}) r + \dots \right\}. \quad (34.86)$$

β -Переходы, вероятности которых вычисляются по формуле (34.83) с учетом лишь первого члена ряда в (34.86), называются *разрешенными*, а с учетом второго или остальных членов этого ряда, — *запрещенными*. Уделим внимание лишь разрешенным β -переходам.

Рассмотрим вопрос о распределении испускаемых при β -распаде свободных электронов по энергиям. С этой целью сначала определим величину $\rho(E) = dN/dE$. Обозна-

чим полную энергию электрона и электронного антинейтрино через $E_0 = E_e + E_{\bar{\nu}_e}$, откуда следует $dE_e = -dE_{\bar{\nu}_e} \equiv dE$ (в дальнейшем для простоты изменим обозначение $e^- \rightarrow e$, $\bar{\nu}_e \rightarrow \nu$). Так как $dN_e = (L/2\pi\hbar)^3 4\pi p_e^2 dp_e$, $dN_{\bar{\nu}} = (L/2\pi\hbar)^3 4\pi p_{\bar{\nu}}^2 dp_{\bar{\nu}}$ (см. 16.2), то

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{dN_e dN_{\bar{\nu}}}{dE} = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^6 \frac{16\pi^2 p_e^2 p_{\bar{\nu}}^2 dp_e dp_{\bar{\nu}}}{dE}. \quad (34.8)$$

Полагая массу покоя антинейтрино равной нулю, одной стороны, получаем

$$E_{\bar{\nu}} = cp_{\bar{\nu}}; \quad dE_{\bar{\nu}} = cp_{\bar{\nu}}, \quad (34.88)$$

а с другой стороны, поскольку $E_e = c\sqrt{p_e^2 + m_0^2 c^2}$, имеем место

$$E_e dE_e = c^2 p_e dp_e. \quad (34.89)$$

Подставляя (34.88), (34.89) в (34.87) и используя (34.83), получаем

$$\rho(E) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^6 \frac{16\pi^2 p_e p_{\bar{\nu}} E_e E_{\bar{\nu}} dE_{\bar{\nu}}}{c^3}; \quad (34.90)$$

$$\begin{aligned} \frac{dp_{fi}}{dE} &= \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^6 \frac{16\pi^2}{c^3} (E_e^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} \times \\ &\times E_e (E_0 - E_e)^2 \frac{2\pi}{\hbar} |H_{fi}|^2. \end{aligned} \quad (34.91)$$

Введем обозначение $E_e/m_0 c^2 = \varepsilon$. Тогда последнее выражение после упрощений примет вид

$$\begin{aligned} \frac{dp_{fi}}{dE} &= \frac{m_0^4 c^3 L^6}{2\pi^3 \hbar^7} (\varepsilon^2 - 1)^{1/2} \varepsilon (\varepsilon_0 - \varepsilon)^2 |H_{fi}|^2 = \\ &= C^2 (\varepsilon^2 - 1)^{1/2} \varepsilon (\varepsilon_0 - \varepsilon)^2. \end{aligned} \quad (34.92)$$

Формула (34.92) и дает искомое распределение испускаемых электронов по энергиям. Для учета взаимодействия электронов с кулоновским полем ядра правую часть (34.92) надо умножить на поправочную функцию $F(Z, \varepsilon)$ (функцию Ферми). В нерелятивистском приближении она равна:

$$F(Z, \varepsilon) = \frac{2\pi\eta}{1 - e^{-2\pi\eta}}; \quad \eta = \mp \frac{Ze^2}{\hbar v}, \quad (34.93)$$

причем η надо брать со знаком «+» для электронов и со знаком «-» для позитронов. Сравнение результатов

изложенной теории с экспериментом производится следующим образом. Интенсивность испускания электронов в зависимости от их энергии $I(\epsilon)$ определяется из эксперимента. На основании формулы (34.92) с учетом (34.93) можно написать

$$f(\epsilon) = \sqrt{\frac{I(\epsilon)}{F(Z, \epsilon) \epsilon (\epsilon^2 - 1)^{1/2}}} = C(\epsilon_0 - \epsilon). \quad (34.94)$$

Из (34.94) видно, что график функции $f(\epsilon)$ (график Кюри) должен иметь вид прямой, что в случае разрешенных β -переходов и подтверждается на опыте.

Остановимся теперь несколько подробнее на матричном элементе H_{fi} . Произведения билинейных форм под знаками интегралов в H_{fi} являются четырехмерными скалярами. Отсюда следует, что при β -распаде начальное и конечное состояния системы должны быть одинаковой пространственной *) четности (сохранение четности). Опыты же, проведенные в 1956 г. при β -распаде ядер ^{60}Co , обладающих спинами определенного направления (ориентированных ядер), впервые показали, что четность при β -распаде не сохраняется. Установлено, что, например, в случае распада типа $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ в направлении, противоположном спинам ядер, вылетает значительно больше электронов, чем в направлении этих спинов. Если бы четность сохранялась, то в обоих указанных направлениях числа вылетающих электронов были бы одинаковыми. На несохранение четности при β -распаде указывает и тот факт, что испускаемые ядром электроны (позитроны) и электронные нейтрино (антинейтрино) обладают определенными знаками поляризации (спины электронов и электронных нейтрино направлены против их импульсов, а спины позитронов и электронных антинейтрино — в направлении их импульсов). В дальнейшем многочисленные опыты показали, что несохранение четности имеет место и при других распадах элементарных частиц, вызываемых слабыми взаимодействиями (например, при распаде $\mu^- \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu$, где μ^- — мюон с отрицательным зарядом; ν_μ — мюонное нейтрино).

В предположении нулевой массы покоя электронного нейтрино явление несохранения четности при β -распаде хорошо описывается «V—A»-взаимодействием, если с учетом явного вида операторов Γ_A , Γ_V (см. таблицу в 24.7)

*) В дальнейшем слово «пространственной» будем опускать.

и равенства $\hat{\Gamma}_A = \gamma_5 \gamma_k = -\gamma_k \gamma_5$ в качестве матричного элемента H_{fi} взять следующее выражение:

$$H_{fi} = \frac{G}{\sqrt{2}} \int \{ (\bar{\psi}_p \gamma_k (1 + \lambda \gamma_5) \psi_n) \times \\ \times (\bar{\psi}_e \gamma_k (1 + \gamma_5) \psi_{\nu_e}) + \text{э. с.} \} dv, \quad (34.95)$$

где константа $\lambda = 1,25 \pm 0,04$ определяется из экспериментальных данных при наилучшем согласии их с результатами теории. Уделим внимание оператору $(1 + \gamma_5)$ в (34.95). Покажем, что при нулевой массе покоя электронного нейтрино оператор $(1 + \gamma_5)$, где $\gamma_5 = \begin{pmatrix} 0 & -I \\ I & 0 \end{pmatrix}$, выделяет из волновой функции нейтрино ψ_{ν_e} лишь ту ее часть, которая является собственной функцией оператора проекции спина на направление импульса с собственным значением, равным $-\hbar/2$ (в этом случае говорят, что электронное нейтрино обладает левой спиральностью). Предположим, что волновая функция свободного электронного нейтрино $\psi_{\nu_e} = \begin{pmatrix} \Psi \\ \chi \end{pmatrix}$ удовлетворяет системе уравнений (27.4) и (27.5) при $A = \varphi = m_0 = 0$, т. е. имеет место

$$c(\sigma p)\chi = E\Psi; \quad c(\sigma p)\Psi = E\chi, \quad (34.96)$$

где p — импульс электронного нейтрино; $\sigma(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ — матрицы Паули; энергия $E = cp$. Действуя на функцию ψ_{ν_e} оператором $(1 + \gamma_5)$, получаем

$$(1 + \gamma_5) \psi_{\nu_e} = (1 + \gamma_5) \begin{pmatrix} \Psi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi - \chi \\ \chi - \Psi \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \Phi \\ -\Phi \end{pmatrix}, \quad (34.97)$$

где $\begin{pmatrix} \Psi \\ \chi \end{pmatrix}$ — двухкомпонентная волновая функция нейтрино.

Подставляя (34.97) в (34.96), направляя ось O_z вдоль импульса p и разделяя правые и левые стороны уравнений (34.96) на E , имеем

$$-\sigma_z \Phi = \Phi; \quad \sigma_z \Phi = -\Phi, \quad (34.98)$$

откуда видно, что Φ является собственной функцией оператора σ_z и оператора проекции спина $s_z = (\hbar/2)\sigma_z$, при-

надлежащих соответствующим собственным значениям $\sigma'_z = -1$ и $s'_z = -\hbar/2$, т. е. направление спина электронного нейтрино противоположно направлению импульса (одна из указанных выше закономерностей, обнаруженных на опыте). Аналогично доказывается, что функция $(1 + \gamma_5)\Psi_{\bar{\nu}_e}$ описывает состояние электронного антинейтрино со спином, направленным вдоль его импульса.

В дальнейшем оказалось, что в теории слабых взаимодействий целесообразно ввести понятие «токов». Токами называются операторы $\hat{j}_k$ и $\hat{j}_k^+$, с помощью которых можно записать выражение для оператора (34.82) с учетом (34.95) и равенства $\hat{\Psi}^+ = i\hat{\bar{\Psi}}$ в несколько обобщенном виде:

$$\hat{j}_1 = \frac{G}{\sqrt{2}} \hat{j}_k^+ \hat{j}_k, \quad (34.99)$$

где

$$\hat{j}_k = (\hat{\Psi}_p^+ \gamma_k (1 + \lambda \gamma_5) \hat{\Psi}_n) + (\hat{\Psi}_e^+ \gamma_k (1 + \gamma_5) \hat{\Psi}_{\bar{\nu}_e}); \quad (34.100)$$

$\hat{j}_k^+$ — оператор, эрмитово сопряженный к $\hat{j}_k$ *). Из (34.99) и (34.100) видно, что в эти выражения входят лишние («диагональные») члены по сравнению с теми, с помощью которых описывается явление β -распада:

$$(\hat{\Psi}_e^+ \gamma_k (1 + \gamma_5) \hat{\Psi}_{\bar{\nu}_e})^+ (\hat{\Psi}_e^+ \gamma_k (1 + \gamma_5) \hat{\Psi}_{\bar{\nu}_e});$$

$$(\hat{\Psi}_p^+ \gamma_k (1 + \lambda \gamma_5) \hat{\Psi}_n)^+ (\hat{\Psi}_p^+ \gamma_k (1 + \lambda \gamma_5) \hat{\Psi}_n).$$

Первый из них используется для описания обнаруженного на опыте упругого рассеяния электронных антинейтрино на электронах, а учет второго приводит к эффектам несохранения четности в ядерных реакциях (такие эффекты были впервые обнаружены при захвате нейтрино ядрами в экспериментах, проведенных в СССР).

Токи, задаваемые (34.100), называются *заряженными*, так как они используются для описания перехода одной микрочастицы в другую с изменением электрического заряда частиц. Возник вопрос, не существует ли такой тип слабых взаимодействий, когда токи в (34.99) *нейтраль-*

*) Как видно из (34.100), понятие тока $\hat{j}_k$ является некоторым обобщением плотности тока вероятности, задаваемой формулой (24.42).

ны, т. е. когда они относятся к переходам одной частицы в другую без изменения электрического заряда. К процессам, описываемым нейтральными токами, можно отнести, например, известные случаи рассеяния типа $\nu_\mu + e^- \rightarrow \nu_\mu + e^-$; $\nu_\mu + p \rightarrow \nu_\mu + p$ и другие, которые были обнаружены на опыте. Установленная затем аналогия между нейтральными токами при слабых взаимодействиях и электрическими токами в электромагнитных взаимодействиях сыграла большую роль в объединении слабых и электромагнитных взаимодействий, к построению так называемых электрослабых взаимодействий.

ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

§ 35. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛЕ.

МАЛЫЕ КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ

Квантовая теория твердого тела относится к области теории многих частиц в квантовой механике. Рассматривая твердое тело как квантовомеханическую систему, состоящую из электронов и ядер, можно написать следующее уравнение Шредингера для стационарных состояний (с оператором H , устанавливаемым согласно первой основной аксиоме, см. 4.1):

$$H\Psi' = \left\{ \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right) + \sum_\alpha \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \right. \\ \left. + V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) + V'(R_1, R_2, \dots) \right\} \Psi' = E' \Psi', \quad (35.1)$$

где в операторе Гамильтона H первый и второй члены представляют собой суммы операторов кинетических энергий электронов и ядер, остальные члены — потенциальные энергии взаимодействия между электронами, электронами и ядрами и между самими ядрами; M_α — масса ядра α ; E' — полная энергия системы; Ψ' — ее волновая функция; $r_1, r_2, \dots$ и $R_1, R_2, \dots$ — радиусы-векторы электронов и ядер соответственно. Взаимодействиями более высокого порядка малости, такими как спин-орбитальные, спин-спиновые, и различными другими пренебрегаем. Решение уравнения (35.1) весьма сложно. Первым шагом в его упрощении является использование так называемого адиабатического приближения, согласно которому волновую функцию Ψ можно представить в виде

$$\Psi'(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = \chi(R_1, R_2, \dots) \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots). \quad (35.2)$$

Тогда уравнение (35.1) распадается на два уравнения:

$$\left\{ \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{r_{ij}} + V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \right\} \Psi = \\ = E(R_1, R_2, \dots) \Psi; \quad (35.3)$$

$$\left\{ \sum_{\alpha} \left(\frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) + V'(R_1, R_2, \dots) + E(R_1, R_2, \dots) \right\} \chi = E'' \chi. \quad (35.4)$$

Уравнение (35.3) решается при фиксированных положениях ядер (адиабатическое приближение), поэтому $E(R_1, R_2, \dots)$ и $\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots)$ зависят от координат ядер как от параметров (с аналогичным случаем мы встречались, когда рассматривали электронное движение в молекуле водорода). Волновая функция ядер χ находится после решения уравнения (35.3). Применение адиабатического приближения обосновано в том случае, когда ядра движутся значительно медленнее, чем электроны, что обычно ввиду отношения масс $M_{\alpha}/m_0 \geq 1838$ и имеет место (см. 32.1). Нас будут интересовать главным образом энергетические уровни и состояния электронов, поэтому остановимся на уравнении (35.3). Это уравнение можно решать методом самосогласованного поля Хартри — Фока, с которым уже познакомились (см. 31.3). Но и эта задача также сложная. В дальнейшем предположим, что процедура нахождения эффективного потенциала самосогласованного поля Хартри — Фока проделана и решение уравнения (35.3) сведено к решению одноэлектронных волновых уравнений типа

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(r) \right) \psi = E \psi, \quad (35.5)$$

где $V(r)$ — *эффективная* потенциальная энергия электрона (в дальнейшем будем называть ее просто потенциалом); ψ — одноэлектронная волновая функция. Выразим функцию Ψ через одноэлектронные волновые функции с помощью детерминанта (28.23). Рассмотрим твердое тело, обладающее кристаллической структурой.

35.1. Движение электрона в периодическом поле. Зоны Бриллюэна

Уравнением Шредингера для электрона в кристалле будем считать уравнение (35.5). Характерным для кристалла является то, что структура его (кристаллическая

решетка) может быть описана повторением какой-то одной его элементарной ячейки. Отсюда вытекает и периодичность его свойств, в частности, поля кристалла. Если через $\mathbf{n}$ обозначим так называемый вектор решетки, равный

$$\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (35.6)$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — базисные векторы кристаллической решетки (на рис. 50 представлена одна ячейка в кристалле

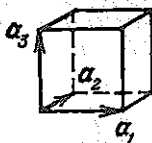


Рис. 50

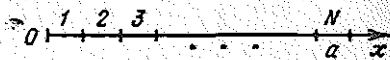


Рис. 51

кубической системы); n_1, n_2, n_3 — любые целые числа, то периодичность поля кристалла означает, что

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = V(\mathbf{r}). \quad (35.7)$$

Аналогичным свойством должна обладать и вероятность обнаружить один и тот же электрон в какой-либо определенной точке ячейки:

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{n})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (35.8)$$

Введем оператор трансляции T_n согласно определению:

$$T_n \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{n}). \quad (35.9)$$

Легко видеть из (35.9), что оператор T_n коммутирует с оператором $H = (-\hbar^2/2m_0)\Delta + V(\mathbf{r})$, т. е. имеет место

$$T_n H = H T_n. \quad (35.10)$$

Из (35.10) следует, что операторы H и T_n обладают общими собственными функциями:

$$H \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}); \quad (35.11)$$

$$T_n \psi(\mathbf{r}) = t_n \psi(\mathbf{r}), \quad (35.11')$$

где E и t_n — собственные значения этих операторов. Подставляя (35.9) в (35.8) и учитывая (35.11'), получаем

$$|t_n|^2 = 1. \quad (35.12)$$

Поскольку оператор T_n не является эрмитовым, что очевидно, так как

$$\int (T_n \psi)^* \psi dv \neq \int \psi^* (T_n \psi) dv, \quad (35.13)$$

то собственное значение оператора T_n равно, вообще говоря, комплексному числу, которое можно, имея в виду (35.12), записать так:

$$t_n = e^{i k n}, \quad (35.14)$$

где k — некоторый вектор. Определение вектора k неоднозначно. Если вместо него возьмем вектор

$$k' = k + g \quad (35.15)$$

и потребуем выполнения равенства

$$e^{-i g n} \equiv e^{-i 2 \pi v}, \quad (35.16)$$

где v — целое число, то t_n не изменится. Из (35.16) найдем вектор g . Определим вектор обратной решетки:

$$\tau = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3, \quad (35.17)$$

где m_1, m_2 и m_3 — целые числа; b_1, b_2, b_3 — базисные векторы, заданные соотношениями (см. (35.6))

$$b_i a_j = \delta_{ij}. \quad (35.18)$$

Тогда легко видеть из (35.15) — (35.18), что

$$g = 2\pi\tau. \quad (35.19)$$

Выясним физический смысл векторов k и g на примере одномерной кристаллической решетки при некотором упрощающем предположении о потенциале V в уравнении (35.5).

Предположим, что имеем дело с одномерным кристаллом, обладающим достаточно большим числом кристаллических ячеек N (рис. 51). Ширина ячейки a . Уравнение Шредингера (35.5) для этого случая примет вид

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = E \psi(x). \quad (35.20)$$

Допустим, что $V(x)$ мало (слабая связь), и можем решить уравнение (35.20) методом теории возмущений. Тогда (35.20) в нулевом приближении имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} \psi^{(0)}(x) = E^{(0)} \psi^{(0)}(x). \quad (35.21)$$

Решением уравнения (35.21) будет пространственная часть волны де Бройля, распространяющейся вдоль оси x . Нормируя ее по всей длине кристалла как по отрезку периодичности $L = Na$, получаем

$$\psi^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{(i/\hbar) p x} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i k x}, \quad (35.22)$$

где k должно принимать значения (см. 5.4)

$$k_i = \frac{2\pi}{L} v_i \equiv \frac{2\pi}{a} \frac{v_i}{N}; \quad (35.23)$$

v_i — целое число. Если N достаточно велико, числа k_i меняются почти непрерывно и энергию $E^{(0)}$ можно положить равной

$$E^{(0)}(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_0, \quad (35.24)$$

т. е. считать почти непрерывной функцией импульса (непрерывный энергетический спектр). Величина $k/2\pi$ имеет смысл волнового числа в волне де Бройля. Если импульс частицы измерять в единицах $\hbar$, то численно $p = k$ и k можно называть также импульсом. Теперь учтем, что k неоднозначно согласно соотношениям (35.15) и (35.19). В нашем случае эти соотношения примут вид

$$k' = k - g; \quad g = 2\pi\tau = (2\pi/a)m, \quad (35.25)$$

где $m = \pm 1, \pm 2, \dots$. Естественно потребовать, чтобы неоднозначность при определении k в кристалле не влияла на определение $E_{\{k\}}^{(0)}$ согласно (35.24). Поэтому должно быть

$$E^{(0)}(k') = E^{(0)}(k); \quad k^2 = (k - g)^2, \quad (35.26)$$

откуда

$$k = g/2 = (\pi/a)m. \quad (35.26')$$

Найдем поправки к энергии методом теории возмущений в первом приближении в точках k и $k' = k - g$. Имеем случай вырождения: $E^{(0)}(k') = E_{\{k\}}^{(0)}$, но $\psi_k^{(0)}(x) \neq \psi_{k'}^{(0)}(x)$. Обозначим $\psi_k^{(0)}(x) = \psi_1^{(0)}$, $\psi_{k'}^{(0)}(x) = \psi_2^{(0)}$, и функция $\psi^{(0)}(x)$ — решение в нулевом приближении уравнения (35.21) — имеет вид

$$\psi^{(0)}(x) = c_1 \psi_1^{(0)} + c_2 \psi_2^{(0)}. \quad (35.27)$$

Уравнения для неизвестных c_1 и c_2 и поправок к энергии $E^{(1)}$ согласно общей теории возмущений имеют вид

$$(V_{11} - E^{(1)})c_1 + V_{12}c_2 = 0; \quad V_{21}c_1 + (V_{22} - E^{(1)})c_2 = 0. \quad (35.28)$$

Вследствие условия (35.7), которому должна удовлетворять функция $V(x)$, матричные элементы $V_{11} = V_{22} = 0$ и лишь матричные элементы типа $V_{12} = V_{h, h'=h-g}$ и $V_{21} = V_{h'=h-g, h}$ отличны от нуля. Из (35.28) следует

$$E^{(1)} = \pm V_{h, h-g}. \quad (35.29)$$

Таким образом, для значений импульса $k = (\pi/a)m$ частицы, движущейся в рассматриваемом одномерном кристалле, появляются *разрывы* энергий (см. (35.24)) величиною в $2V_{h, h-g}$ (энергетические «щели»); энергетический спектр частицы состоит из отдельных непрерывных полос, так называемых *энергетических зон*. Можно разбить также всю совокупность значений импульса на зоны:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad (\text{первая зона});$$

$$-\frac{2\pi}{a} \leq k \leq -\frac{\pi}{a} \quad (\text{вторая зона});$$

$$\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{2\pi}{a} \quad (\text{третья зона}) \text{ и т. д.}$$

Эти зоны носят название *зон Бриллюэна*, на границах которых и происходят разрывы энергий (появляются энергетические «щели»). Образование энергетических зон электрона в кристалле покажем также на примере несколько усложненной одномерной модели в кристалле — модели Кронига — Пенни.

35.2. Модель Кронига — Пенни

Допустим, что потенциал поля в одномерном кристалле имеет вид «зубчатой стенки» (рис. 52, а) с перемежающимися потенциальной ямой шириной a и потенциальным барьером шириной b и высотой V_0 . Постоянная такой кристаллической решетки будет задаваться константой $c = a + b$. Сразу же согласно (9.16) можно написать решения уравнения Шредингера для потенциальной ямы и потенциального барьера n -й ячейки:

$$\psi_n^{(a)}(x) = a_n e^{ik_1 x} + b_n e^{-ik_1 x} \quad (35.30)$$

для x , лежащего в пределах $cn \leq x \leq cn + a$, при

$$k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E} \quad (35.31)$$

и

$$\psi_n^{(b)}(x) = a'_n e^{-kx} + b'_n e^{kx} \quad (35.32)$$

для x , лежащего в пределах $cn + a \leq x \leq c(n+1)$, при

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 (V_0 - E)}. \quad (35.33)$$

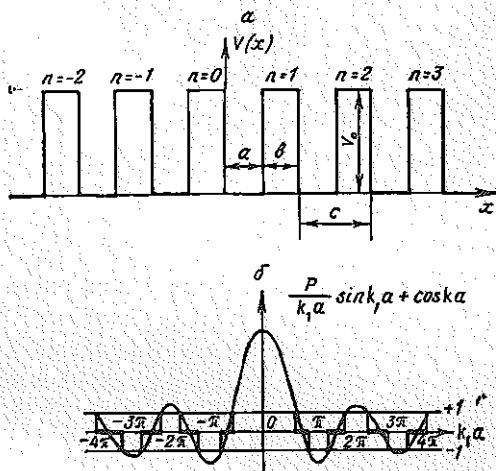


Рис. 52

Верхние индексы a и b в соотношениях (35.30) и (35.32) указывают, к какому участку ячейки приведенные функции относятся.

Найдем решение одномерного уравнения Шредингера, пригодное в любой точке одномерного кристалла в виде

$$\psi(x) = u(x) e^{ik_1 x}, \quad (35.34)$$

где функция $u(x)$ обладает таким же периодом, как и потенциал:

$$u(x + c) = u(x). \quad (35.35)$$

Сравнивая (35.34) с (35.30) и (35.32), $u(x)$ можно представить следующим образом:

$$u(x) = a_n e^{i(k_1 - k)x} + b_n e^{-i(k_1 + k)x}, \quad cn \leq x \leq cn + a; \quad (35.36)$$

$$u(x) = a'_n e^{-(k+ik')x} + b'_n e^{(k-ik')x}, \\ cn + a \leq x \leq c(n+1). \quad (35.37)$$

Напишем условия периодичности для функций $u(x)$ и $du(x)/dx$ в точках cn и $c(n+1)$ и условия непрерывности для функции $\psi(x)$ и ее производной в точке $x = cn + a$:

$$\left. \begin{aligned} a_n e^{i(k_1-k)cn} + b_n e^{-i(k_1+k')cn} - a'_n e^{-(k+ik')c(n+1)} - \\ - b'_n e^{(k-ik')c(n+1)} = 0; \\ i(k_1-k') a_n e^{i(k_1-k')cn} - i(k_1+k') \times \\ \times b_n e^{-i(k_1+k')cn} + a'_n (k+ik') e^{-(k+ik')c(n+1)} - \\ - (k-ik') b'_n e^{(k-ik')c(n+1)} = 0; \\ a_n e^{ik_1(cn+a)} + b_n e^{-ik_1(cn+a)} - a'_n e^{-k(cn+a)} - \\ - b'_n e^{k(cn+a)} = 0; \\ ik_1 a_n e^{ik_1(cn+a)} - ik_1 b_n e^{-ik_1(cn+a)} + \\ + ka'_n e^{-k(cn+a)} - kb'_n e^{k(cn+a)} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (35.38)$$

Система четырех алгебраических уравнений для неизвестных a_n , b_n , a'_n и b'_n является линейной и однородной. Поэтому для того, чтобы она имела ненулевые решения, детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных, должен равняться нулю. Приравняв этот детерминант нулю, после преобразований и вычислений получаем следующую связь между параметром k' и параметрами k_1 и k :

$$\cos k'c = \frac{k^2 - k_1^2}{2kk_1} \sin k_1 a \cdot \text{sh } kb + \cos k_1 a \cdot \text{ch } kb. \quad (35.39)$$

Формулу (35.39) можно упростить, переходя к предельному случаю, когда $V_0 \rightarrow \infty$, а $kb \rightarrow 0$, но так, чтобы величина $P = k^2 ab/2$, пропорциональная площади «зубца» (см. рис. 52, а), осталась неизменной. Поскольку

$$\text{sh } kb = \frac{e^{kb} - e^{-kb}}{2} \simeq \frac{1 + kb \dots - (1 - kb \dots)}{2} = kb; \\ \text{ch } kb \simeq 1,$$

имеем

$$\cos k'c = (P/k_1 a) \sin k_1 a + \cos k_1 a. \quad (35.40)$$

Уравнение (35.40) решается графически. Не будем его

решать, а отметим лишь следующее. Параметр k' — вещественная величина, если правая часть уравнения (35.40) удовлетворяет неравенству

$$\left| \frac{P}{k_1 a} \sin k_1 a + \cos k_1 a \right| \leq 1. \quad (35.41)$$

Величина $(P/k_1 a) \sin k_1 a + \cos k_1 a$ на рис. 52, б графически представлена как функция от аргумента $k_1 a$. Все участки кривой, изображающей эту функцию, удовлетворяющие неравенству (35.41), лежат между прямыми ± 1 , параллельными оси абсцисс. Отсюда следует, что все возможные энергетические уровни электрона в рассматриваемой кристаллической решетке образуют зоны. На рис. 52, б они отмечены жирной чертой (напомним, что $k_1 a = (1/\hbar) \sqrt{2m_0 E} a$).

Волновая функция $\psi(x)$, задаваемая соотношением (35.34), будет полностью определена, если для известного значения параметра k' решена система уравнений (35.38). При вещественном k' с учетом временного множителя $e^{(-i/\hbar)Et}$ волновая функция $\psi(x, t)$ имеет вид волны де Бройля с амплитудой $u(x)$, являющейся периодической функцией от x , и электроны, описываемые этой функцией, будут двигаться свободно. При мнимом k' волновая функция $\psi(x, t)$ — аperiodическая, описывающая несвободное состояние электрона.

35.3. Энергетические зоны электрона при одномерном движении в поле с потенциалом $V[x] = \sum_n U[x - na]$ в приближении сильной связи

Рассмотрим еще один случай образования энергетических зон электронов в кристалле.

Решим уравнение Шредингера

$$H\psi(x) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_0} \psi''(x) + \left(\sum_{n=-1}^N U(x - n'a) \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (35.42)$$

в предположении, что решения $\phi(x - na)$ уравнения

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_0} \phi''(x - na) + U(x - na) \phi(x - na) = \\ = E_0 \phi(x - na) \end{aligned} \quad (35.42')$$

известны (известны E_0 и функции $\phi(x - na)$ для любо-

го n), причем N — число ячеек в одномерном кристалле. Используем метод линейных комбинаций [26]. Найдем так называемую пробную функцию:

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^N A_n \varphi(x - na), \quad (35.43)$$

где коэффициенты A_n неизвестны и подлежат определению.

Подставляя (35.43) в (35.42) и умножая уравнение (35.42) скалярно на функцию $\varphi(x - ma)$, получаем

$$\sum_{n=1}^N A_n (H_{mn} - ES_{mn}) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (35.44)$$

где $S_{mn} = \int \varphi^*(x - ma) \varphi(x - na) dx$ — интегралы перекрытия (ведь функции $\varphi(x - ma)$ и $\varphi(x - na)$ не ортогональны друг к другу, так как они являются решениями уравнений Шредингера (35.42') с различными точками отсчета аргументов потенциальных функций $U(x - na)$ (см. 32.1)), а матричные элементы H_{mn} зависят от разности m и n . Вводя обозначения $S_{mn} = S_{m-n}$, их можно представить с учетом (35.42') так:

$$H_{mn} \equiv H_{m-n} = E_0 S_{m-n} + h_{m-n}, \quad (35.45)$$

где

$$h_{m-n} = \int \varphi^*(x - ma) \sum_{n' \neq n}^N U(x - n'a) \varphi(x - na) dx. \quad (35.46)$$

Как видно из (35.44), нахождение пробной функции $\psi(x)$, задаваемой (35.43), и значения энергии E сводится к решению системы N линейных однородных алгебраических уравнений и алгебраического уравнения степени N относительно E (векового уравнения):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2N} - ES_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \dots & H_{NN} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (35.47)$$

Из-за сложности задачи ограничимся лишь нахождением значения E в так называемом приближении сильной связи [26].

Перепишем вначале уравнение (35.44) с учетом (35.45):

$$\sum_{n=1}^N A_n [h_{m-n} - (E - E_0) S_{m-n}] = 0, \quad m=1, 2, \dots, N. \quad (35.48)$$

Вследствие периодичности $V(x)$ наложим на $\psi(x)$ согласно теореме Блоха (см. 35.4) условие

$$\psi(x + ma) = e^{ikma} \psi(x), \quad (35.49)$$

где k связано с квазиимпульсом электрона p соотношением $p = \hbar k$ (см. 35.2). Это возможно, как следует из (35.43), лишь в том случае, если

$$A_n = A e^{-ikna}. \quad (35.50)$$

Тогда из (35.48) с учетом (35.49) и (35.50) имеем

$$E = E_0 + \frac{\sum_v h_{|v|} e^{ika_v}}{\sum_v S_v e^{ika_v}}, \quad (35.51)$$

где $v = m - n$. Если теперь функции $\phi(x - na)$ значительны лишь в достаточно малых окрестностях точек $x_n = na$, т. е. для точек x , удовлетворяющих неравенству $|x - x_n| \ll a$ (сильная связь), то интегралами перекрытия $S_{v \neq 0}$ можно пренебречь, а в сумме, находящейся в числителе соотношения (35.51), ограничиться лишь двумя первыми членами ($v = 1, 2$). Тогда для энергетического спектра получим

$$E(k) = E_0 + h_0 + 2h_1 \cos ka. \quad (35.51')$$

Таким образом, учет потенциала $V(x) = \sum_{n=1}^N U(x - na)$

при решении уравнения Шредингера в приближении сильной связи ведет к появлению у электрона энергетических зон типа (35.51').

35.4. Структура одноэлектронных волновых функций в трехмерном случае

Вернемся снова к трехмерному случаю — уравнению (35.5). Учитывая то, что функция $\psi(r)$ является собственной функцией операторов T_n и H , записываем ее в виде

$$\psi_{k\lambda}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{k\lambda}(\mathbf{r}), \quad (35.52)$$

где λ — совокупность всех квантовых чисел, устанавливаемых точным решением уравнения (35.5). Утверждение о возможности представления функции $\psi(\mathbf{r})$ в виде (35.52) известно под названием *теоремы Блоха*. Из условия (35.11') следует зависимость

$$u_{k\lambda}(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = u_{k\lambda}(\mathbf{r}). \quad (35.53)$$

Если принять во внимание зависимость волновой функции от времени, ее можно записать так:

$$\psi_{k\lambda}(\mathbf{r}, t) = u_{k\lambda}(\mathbf{r}) e^{-i(E_{\lambda}(\mathbf{k})t/\hbar - \mathbf{k}\mathbf{r})}, \quad (35.54)$$

где $E_{\lambda}(\mathbf{k})$ — энергия электрона. Как видно из (35.54), часть функции $\psi_{k\lambda}(\mathbf{r}, t)$ имеет вид волны де Бройля, поэтому и в трехмерном случае вектор $\mathbf{k}$ можно назвать тоже импульсом, но вследствие того, что он не определяется однозначно и не является собственным значением оператора импульса $-i\hbar\nabla$, более целесообразно назвать его «квазиимпульсом», что обычно и делается. Отметим без доказательства, что и в трехмерном случае значения импульса $\mathbf{k}$ можно также разбить на зоны Бриллюэна, на границах которых происходит разрыв энергий частицы $E_{\lambda}(\mathbf{k})$.

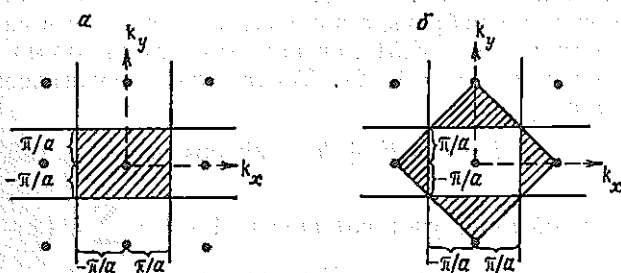


Рис. 53

Первая зона Бриллюэна в кубической кристаллической решетке с шириной ячейки a имеет вид куба с ребром $2\pi/a$. Можно наглядно показать, как строятся зоны Бриллюэна в случае квадратной кристаллической решетки (рис. 53). На рис. 53, а заштрихована первая зона Бриллюэна, на рис. 53, б — вторая.

Подставляя (35.52) в (35.5), получаем уравнение, которому должна удовлетворять функция $u_{k\lambda}(\mathbf{r})$:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + E_{\lambda}(\mathbf{k}) - V(\mathbf{r}) \right\} u_{k\lambda}(\mathbf{r}) = 0. \quad (35.55)$$

Вследствие условия периодичности (35.53) достаточно решить уравнение (35.55) в области одной ячейки, подобрав соответствующие граничные условия для $u_{k\lambda}(\mathbf{r})$ на ее границах.

35.5. Малые колебания атомов

До сих пор рассматривалось движение электронов в периодическом поле кристаллов в предположении неподвижности атомов. На самом же деле атомы движутся. В нулевом приближении эти движения моделируются малыми колебаниями с частотами, сравнимыми со звуковыми. Простоты ради предположим, что в каждой ячейке кристаллической решетки находится один атом, совершающий одномерные колебания, причем все атомы одинаковы. Положение ячейки зададим вектором решетки $\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ (см. (35.6)). Обозначим отклонение атома от положения равновесия в n -й ячейке через X_n . Тогда согласно теории колебаний выражение для полной энергии колеблющихся атомов как суммы их кинетической и потенциальной энергий можно записать в виде [5]

$$H = \sum_n \frac{M}{2} \dot{X}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_n \sum_m C_m X_n X_{n+m}, \quad (35.56)$$

где M — масса атома; C_m — силовые константы. Суммирование в (35.56) производится по всем ячейкам кристалла. Чтобы потенциальная энергия атомов зависела только от относительных расстояний между ними, должно соблюдаться условие $C_m = C_{-m}$.

Очевидно, что классическое уравнение движения для одного n -го атома запишется:

$$M\ddot{X}_n = - \sum_m C_m X_{n+m}. \quad (35.57)$$

Согласно [5] представим решение этого уравнения в виде разложения в ряд Фурье:

$$X_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \{X_q e^{iqn} + X_q^* e^{-iqn}\}, \quad (35.58)$$

где волновые векторы q удовлетворяют условию $-\pi \leq qa_i \leq \pi$, $i = 1, 2, 3$; $X_q = X_q^{(0)} e^{-i\omega_q t}$; $X_q^* = X_q^{(0)*} e^{i\omega_q t}$; ω_q — частота, отвечающая волновому вектору q ; N — число ячеек в кристалле.

Подставляя (35.58) в (35.57), получаем

$$M\omega_q^2 = \sum_m C_m e^{iqm} = C_q, \quad (35.59)$$

где силовая константа C_q рассматривается как результат преобразования Фурье для C_m . Тогда $\omega_q = \sqrt{C_q/M}$.

Подставим теперь (35.58) в (35.56). После преобразований с учетом соотношения

$$\sum_n e^{i(q+q')n} = N\delta_{q, -q'}, \quad (35.60)$$

где $\delta_{q, -q'} = \delta_{q_x, -q'_x} \delta_{q_y, -q'_y} \delta_{q_z, -q'_z}$ — трехмерный символ Кронекера, имеем

$$H = \sum_q (X_q X_q^* + X_q^* X_q) M\omega_q^2. \quad (35.61)$$

Выражение (35.61) представляет собой энергию волнового поля, описывающего колебательные движения атомов кристалла. Покажем, что ее можно представить как сумму энергий так называемых *квазичастиц* (*фононов*). С этой целью используем метод вторичного квантования, осуществим переход к представлению чисел заполнения с одновременным введением операторов рождения и уничтожения $\hat{a}_q^+$ и $\hat{a}_q$ (см. 33.1).

Сначала произведем замену в (35.61) типа

$$X_q \rightarrow \hat{X}_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} \hat{a}_q; \quad X_q^* \rightarrow \hat{X}_q^+ = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} \hat{a}_q^+. \quad (35.62)$$

Тогда после расчетов получим

$$\hat{H} = \sum_q \frac{\hbar\omega_q}{2} (\hat{a}_q \hat{a}_q^+ + \hat{a}_q^+ \hat{a}_q). \quad (35.63)$$

Выбор коэффициентов $\sqrt{\hbar/2M\omega_q}$ в (35.62) обусловлен тем, что производную оператора $\hat{X}_q$ по времени можно записать в двух видах:

$$d\hat{X}_q/dt = -i\omega_q\hat{X}_q; \quad (35.64)$$

$$d\hat{X}_q/dt = [\hat{H}, \hat{X}_q] \equiv -i\omega_q\hat{X}_q \quad (35.65)$$

(см. (34.2)). Собственное значение оператора $\hat{H}$, задаваемого (35.63), в представлении чисел заполнения при предположении, что операторы $\hat{a}_q$ и $\hat{a}_q^+$ подчиняются соотношениям (33.11) и (33.11'), равно

$$H' = \sum_q \frac{\hbar\omega_q}{2} (2n_q + 1), \quad (35.66)$$

где n_q — число упомянутых выше фотонов — квантов поля, обладающих квазимпульсом $\hbar q$ и энергией $\hbar\omega_q$.

Формула (35.66) обобщается на трехмерный случай следующим образом:

$$H' = \sum_q \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\hbar\omega_{q,\alpha}}{2} (2n_{q\alpha} + 1), \quad (35.67)$$

где $\alpha = 1$ соответствует продольным, а $\alpha = 2, 3$ — поперечным колебаниям атомов.

В случае равенства нулю всех $n_{q\alpha}$ (квазичастицы отсутствуют) энергия $H' = \sum_q \sum_{\alpha=1}^3 (\hbar\omega_{q,\alpha}/2)$. Этому значению энергии соответствует самое низкое невозбужденное *вакуумное* состояние поля малых колебаний атомов. Если же $n_{q,\alpha} \neq 0$, то H' — энергия, отвечающая различным низким возбужденным состояниям указанного поля. Как видно из (35.67), любое такое возбужденное состояние можно представить как сумму элементарных возбуждений, каждое из которых характеризуется энергией $\hbar\omega_{q,\alpha}$.

§ 36. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

Квантовая теория твердого тела, основанная на представлении об энергетических зонах электронов в кристалле, называется *зонной теорией*. Можно обосновать качест-

венно образование электронных энергетических зон в общем случае, пользуясь некоторыми представлениями известными из теории атомов и молекулы водорода. Если атомы, образующие кристаллическую решетку, находились бы на достаточно далеком (макроскопическом) расстоянии друг от друга и между собой не взаимодействовали, энергетические уровни электронов были бы дискретны (см. правую сторону рис. 54, а). Небольшой

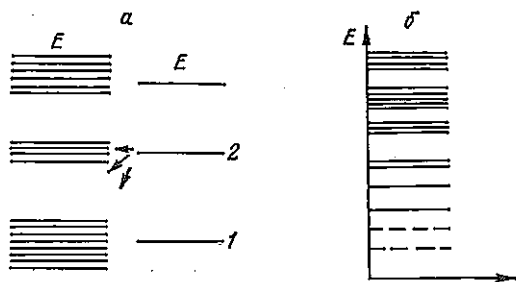


Рис. 54

естественной шириной этих уровней пренебрегаем. Уровни могут быть и вырождены, т. е. одному и тому же уровню принадлежат несколько различных состояний электрона с разными распределениями заряда электронного облака по объему атома. При сближении атомов на расстоянии d порядка межатомных расстояний в кристалле атомы начинают взаимодействовать, у электронов появляются добавочные энергии взаимодействия электронных облаков с полем кристалла и прежние уровни начинают сдвигаться, расщепляться (полностью или частично снимается вырождение) и расширяться. Следует отметить, что в нулевом приближении для каждого электрона в кристалле возникает новый тип вырождения — обменное (с таким вырождением мы встречались в теории атома гелия и молекулы водорода), кратность которого и равна $2N$, где N — число всех атомов в кристалле (множитель 2 появляется из-за наличия двух разных спиновых состояний у электрона). Если учесть различные «обменные» энергии электрона (возникновение их и упомянутое выше обменное вырождение связаны с принципом неразличимости одинаковых частиц), происходит дальнейшее расщепление уровня на $2N$ очень близких подуровней, т. е. превращение атомного энергетического уровня элек-

трона в квазинепрерывную энергетическую зону в кристалле.

Поскольку величина обменного интеграла зависит от степени перекрытия волновых функций электронов, находящихся у различных ядер (см. 32.1), заметное расщепление энергетических уровней на $2N$ подуровней происходит лишь для валентных электронов. Энергетические уровни электронов во внутренних оболочках почти не расщепляются. На рис. 54, б представлена схема дискретных уровней внутренних электронов и энергетические зоны валентных электронов в кристаллах. Из сказанного следует, что в кристалле происходит фактически движение валентных электронов в поле почти неподвижных атомных остатков. Валентные электроны могут перемещаться по всему макроскопическому объему кристалла, переходя от одного атомного остатка к другому по узлам кристаллической решетки. На это указывает и структура одноэлектронной волновой функции (обратите внимание на дебройлевскую часть функции (35.54)).

Переход валентного электрона от одного атомного остатка к другому связан с преодолением некоторого определенного потенциального барьера и всегда может осуществляться из-за туннельного эффекта. Оценка времени этого просачивания электрона дает величину порядка 10^{-15} с. Отсюда на основании известного соотношения неопределенностей $\Delta E \Delta t \simeq \hbar$ можно получить порядок ширины энергетических зон. Итак, $\Delta E \simeq \hbar / \Delta t \simeq 10^{-12}$ эрг $\simeq 1$ эВ (естественная ширина уровня 10^{-7} эВ).

Как уже упоминалось (см. (35.54)), энергия электрона, движущегося в кристалле, определяется совокупностью некоторых квантовых чисел λ и зависит от квазиимпульса k (для различных λ зависимость E_λ от k может быть различной). Было показано в одномерном случае, что квазиимпульс k в конечном кристалле с числом N ячеек меняется все же дискретным образом (см. (35.23)). Так же обстоит дело со значением квазиимпульса k и в трехмерном случае ($k_x = (2\pi/L_1)n_x$, $k_y = (2\pi/L_2)n_y$, $k_z = (2\pi/L_3)n_z$, где n_x , n_y , n_z — целые числа; L_1 , L_2 , L_3 — размеры кристалла). Введем понятие энергии Ферми^{*)}. Это понятие связано с распределением электронов по состояниям по порядку возрастания квазиимпульса (с учетом двух возможных проекций спина электрона) при температуре абсолютного нуля. Максимальная энергия, ко-

^{*)} Аналогично, как в дополнении VII.

торой обладает электрон с наибольшим значением квазиимпульса, и будет называться *энергией (уровнем) Ферми* E_0 (см. 10.7). Если в пространстве квазиимпульсов провести сферу, радиус которой равен этому наибольшему значению квазиимпульса, поверхность такой сферы обычно называют *поверхностью Ферми*.

Пусть уровень Ферми для заданного кристалла попадает в область частично занятой энергетической зоны или в полностью занятую зону, но перекрывающуюся с более высокой и почти свободной энергетической зоной (см. рис. 54, а, где атомный уровень 2 расщепляется на два подуровня, дающих начало двум энергетическим зонам, нижняя из них перекрывается с зоной, возникающей из уровня 1). Тогда в непосредственной близости от уровня E_0 будут находиться незанятые уровни и даже слабое электрическое поле кристалла будет достаточным для перевода большого числа электронов с уровня E_0 и близких к нему уровней на более высокие незанятые уровни. Возникает возможность реализации таких состояний электронов, которые описываются волновым пакетом типа

$$\psi_{\lambda}(k, r, t) = \int_{k_x - \Delta k_x}^{k_x + \Delta k_x} \int_{k_y - \Delta k_y}^{k_y + \Delta k_y} \int_{k_z - \Delta k_z}^{k_z + \Delta k_z} A_k \times \\ \times e^{(-i/\hbar)(E_{\lambda}(k)t + ikr)} dk_x dk_y dk_z. \quad (36.1)$$

Волновая функция, заданная (36.1), описывает локализованную частицу, скорость которой равна групповой скорости пакета. Последняя равна (см. 2.5)

$$v = (1/\hbar) \text{grad}_k E_{\lambda}(k). \quad (36.2)$$

Так возникает ток в кристаллах. Кристаллы, в которых имеются полупустые или пересекающиеся энергетические зоны, причем более высокая зона является полупустой, относят к металлам; зоны такого рода называют зонами *проводимости*. Зонами проводимости первого типа (полупустыми) обладают все щелочные металлы, медь, серебро, алюминий и золото, а зонами второго типа (пересекающимися) — щелочноземельные металлы, олово, мышьяк, сурьма, висмут.

Иными свойствами обладают кристаллы, в которых уровень Ферми попадает в заполненную или почти заполненную энергетическую зону, причем в последней не могут реализоваться состояния, описываемые волновыми

пакетами типа (36.1). Выше этой зоны находится полностью пустая зона. Могут быть два случая: 1) когда эта зона будет отделяться от занятой широкой энергетической щелью (порядка нескольких электрон-вольт и выше), тогда даже при довольно высокой температуре и сильном электрическом поле электроны из заполненной зоны не могут перейти в пустую (или если перейдут, то в очень ограниченном количестве) и такие кристаллы называются *диэлектриками* (изоляторами) (например, алмаз); 2) когда ширина энергетической щели будет меньше одного электрон-вольта, тогда даже при комнатной температуре и сравнительно слабом электрическом поле из заполненной зоны в пустую перейдет достаточное количество электронов, появится ток заметной силы и такие кристаллы называют *полупроводниками* (например, германий).

В заключение рассмотрим два состояния электрона, когда его энергетические уровни будут близки к нижней или верхней границе зоны. Энергия электрона $E_{\lambda}(k)$ в первом случае при фиксированном λ и спиновых состояниях электрона будет мало отличаться от минимальной энергии зоны $E_{\lambda}(k_0)$ и поэтому, разлагая ее в ряд Тейлора, в точке k_0 можно будет ограничиться двумя первыми членами:

$$E_{\lambda}(k) = E_{\lambda}(k_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E_{\lambda}(k)}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{k=k_0} \times \\ \times (k_{i0} - k_i)(k_{j0} - k_j). \quad (36.3)$$

Поскольку в точке $k = k_0$ имеется минимум, в этой точке первые производные равны нулю, а вторые положительны. Обозначим

$$\left(\frac{\partial^2 E_{\lambda}(k)}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{k=k_0} = \frac{\hbar^2}{m_{\lambda; i, j}^*}. \quad (36.4)$$

Тензор (36.4) называется тензором обратных *эффективных масс*. В кристаллах кубической системы соотношение (36.3) можно записать так:

$$E_{\lambda}(k) = E_{\lambda}(k_0) + \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2m^*}, \quad (36.5)$$

причем $m^* > 0$. Величина m^* называется *эффективной массой* электрона в зоне проводимости. Как видно из (36.5) (с точностью до постоянного члена $E_{\lambda}(k_0)$), энергии электронов вблизи нижней границы зоны имеют вид,

аналогичный кинетической энергии свободной частицы с массой m^* .

Перейдем ко второму случаю, когда энергия электронов $E_\lambda(k)$ при фиксированных λ и спиновых состояниях электрона будет находиться вблизи верхней границы зоны с максимальной энергией $E_\lambda(k_0)$. Тогда, разлагая $E_\lambda(k)$ в ряд Тейлора в точке $k = k_0$, получаем

$$E_\lambda(k) = E_\lambda(k_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E_\lambda(k)}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{k=k_0} \times \\ \times (k_{0i} - k_i)(k_{0j} - k_j). \quad (36.6)$$

Здесь так же, как и в первом случае, ввиду максимального значения $E_\lambda(k)$ в точке $k = k_0$ первые производные в этой же точке равны нулю, но зато вторые производные должны быть отрицательными. И здесь можно ввести аналогичное понятие — тензор обратных *эффективных отрицательных масс* посредством равенства

$$\left(\frac{\partial^2 E_\lambda(k)}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{k=k_0} = \frac{\hbar^2}{m'_{\lambda; i, j}}, \quad (36.7)$$

где $m'_{\lambda; i, j} < 0$. Для случая кубической системы получим

$$E_\lambda(k) = E_\lambda(k_0) + \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2m'^*}. \quad (36.8)$$

Поскольку m'^* отрицательно, то никакой аналогии со свободной частицей здесь не будет (свободных частиц с отрицательными массами нет); электроны, находящиеся в почти заполненной зоне, при небольших повышениях температуры и небольших электрических полях тока в кристалле не дадут. Они могут дать ток лишь при заметных повышениях температуры, при которых им сообщаются энергии, достаточные для преодоления энергетической щели и перехода в более высокую пустую зону. Тогда появляются два типа проводимости: *электронная* — за счет электронов, находящихся в почти пустой зоне (о чем мы уже говорили), и так называемая *«дырочная»* — за счет появления достаточного количества «дырок» в почти заполненной зоне. Ведь отсутствие электронов с отрицательными энергиями и зарядами равносильно появлению в кристалле частиц с положительными кинетическими энергиями и зарядами (с теорией «дырок» мы ознакомились при рассмотрении отрицательных уровней энергии, см. 24.6). Проводимости указанных типов обладают полупроводники.

ОБЩИЙ ФОРМАЛИЗМ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

§ 37. ВЕКТОРЫ И СОВЕКТОРЫ СОСТОЯНИЙ

Ради простоты сначала уделим внимание нормированной к единице волновой функции $f(x)$, описывающей состояние частицы, движущейся вдоль оси x . Как известно, в представлении оператора $\hat{L}$, обладающего дискретным спектром собственных значений (см. 6.1), эту функцию можно записать в виде матрицы-столбца (6.2"), состоящего из конечного или бесконечного числа элементов, в зависимости от того, конечным или бесконечным числом собственных значений обладает оператор $\hat{L}$. Если примем формально в качестве ортов соответствующей системы координат в конечномерном или бесконечномерном пространстве совокупность ортонормированных собственных функций $\psi_n(x)$ оператора $\hat{L}$, то c_n можно будет рассматривать как компоненты n -мерного или бесконечномерного вектора в указанных пространствах, а соотношение (6.2), представляющее собой разложение волновой функции $f(x)$ в ряд Фурье по собственным функциям оператора $\hat{L}$, — как разложение этого вектора по ортам. Поскольку волновая функция $f(x)$ описывает состояние частицы, то и указанный выше вектор также должен описывать это состояние и поэтому его целесообразно называть *вектором состояния*. Для обозначения вектора состояния используется «скобочное» обозначение Дирака: $|f\rangle$ (так называемый «кет»-вектор; объяснение этого термина дано ниже).

Случай, когда волновая функция нормирована к δ -функции и описывает состояние частицы с несколькими степенями свободы или системы частиц, рассматриваются ниже.

Аналогично можно ввести понятие матрицы-строки $(c_1^*, c_2^*, \dots, c_i^*, \dots)$ (см. 3.5), где c_i — коэффициенты

в разложении функции $f^*(x)$ в ряд Фурье по функциям $\psi_i^*(x)$, являющимся комплексными сопряжениями собственных функций оператора $\hat{L}$ (см. 6.1). Тогда норму функции $f(x)$ согласно определению (3.10) в представлении оператора $\hat{L}$ запишем в виде $\sum_i |c_i|^2$. Ее можно по-

лучить простым перемножением матрицы-строки $(c_1, c_2, \dots, c_i, \dots)$ на матрицу-столбец (6.2'') (см. 3.5 и 6.1). Появляется целесообразность введения дуального конечномерного или бесконечномерного пространства, в котором вектор записывается в виде матрицы-строки, а его компоненты c_i являются коэффициентами Фурье в разложении $f^*(x)$ по функциям $\psi_i^*(x)$ — ортам соответствующей конечномерной или бесконечномерной системы координат. Для таких векторов также согласно Дираку вводится «скобочное» обозначение: $\langle f|$ (так называемый «бра»-вектор). Норму же тогда (f, f) (см. 3.5) в «скобочных» обозначениях запишем в виде произведения «бра»-вектора на «кет»-вектор ($\langle$ bracket — по-английски скобка):

$$(f, f) = \langle f|f \rangle \equiv \langle f|f \rangle = 1 \text{ или } \langle f|f \rangle = C, \quad (37.1)$$

где C — положительная константа, если функция $f(x)$ не нормирована. Поскольку зная $f^*(x)$, мы также знаем состояние частицы, то соответствующий вектор $\langle f|$ называется *совектором состояния*. В дальнейшем вместо терминов «бра»-вектор и «кет»-вектор будем использовать названия «вектор» и «совектор».

Напомним теперь, что в представлении оператора $\hat{L}$, обладающего дискретным спектром собственных значений, любой оператор $\hat{A}$ принимает вид конечномерной или бесконечномерной матрицы A' (см. 6.2), в зависимости от того, обладает ли оператор $\hat{L}$ конечным или бесконечным числом собственных значений. Равенство $\hat{A}f(x) = \varphi(x)$ в L -представлении переходит в равенство $A'c = b$ (см. (6.22)), где c и b — матрицы-столбцы, в которые превращаются функции $f(x)$ и $\varphi(x)$ в этом представлении или в «скобочном» обозначении $\hat{A}|f\rangle = |\varphi\rangle$ (здесь под $\hat{A}$ подразумевается матричный оператор).

Из вышеизложенного видно, что скалярное произведение двух волновых функций $f(x)$ и $\varphi(x)$, описывающих различные состояния частицы, можно записать в виде произведения совектора $\langle f|$ на вектор $|\varphi\rangle$ (т. е. в виде произведения матрицы-строки на матрицу-столбец, см. (3.12')):

$$(f(x), \varphi(x)) = \langle f|\varphi\rangle. \quad (37.2)$$

Таким образом, скалярное произведение двух векторов состояний $|f\rangle$ и $|\varphi\rangle$ задается (37.2). Оказывается, что введенные нами векторы $|f\rangle$ и совекторы $\langle f|$ ведут себя как векторы и совекторы в пространстве Гильберта. В связи с этим возникает необходимость рассмотреть последнее более подробно.

§ 38. ВЕКТОРЫ И ОПЕРАТОРЫ В ПРОСТРАНСТВЕ ГИЛЬБЕРТА

38.1. Векторы

Линейное пространство Гильберта векторов $|f\rangle, |\psi\rangle, |\varphi\rangle, \dots$ *) задано, если эти векторы обладают следующими основными свойствами.

1. Векторы можно умножать на комплексные числа и складывать, т. е. если $|f\rangle$ и $|\psi\rangle$ являются векторами из H (так в дальнейшем будем кратко обозначать принадлежность математических объектов к пространству Гильберта), то и векторы $a|f\rangle$, где a — комплексное число, и $|f\rangle + |\psi\rangle$ однозначно принадлежат тому же пространству. Операции над векторами подчиняются определенным правилам:

$$\left. \begin{aligned} 1) a(|f\rangle + |\psi\rangle) &= a|f\rangle + a|\psi\rangle \text{ (дистрибутивность);} \\ 2) |f\rangle + |\psi\rangle &= |\psi\rangle + |f\rangle \text{ (коммутативность при сложении);} \\ 3) |f\rangle + (|\psi\rangle + |\varphi\rangle) &= (|f\rangle + |\psi\rangle) + |\varphi\rangle \text{ (ассоциативность);} \\ 4) |af + b\psi\rangle &= a|f\rangle + b|\psi\rangle \text{ (линейность);} \\ 5) a(b|f\rangle) &= (ab)|f\rangle; (a+b)|f\rangle = \\ &= a|f\rangle + b|f\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (38.1)$$

где a и b — комплексные числа.

*) Будем называть элементы гильбертова пространства векторами.

Среди векторов из H существует нулевой вектор $|0\rangle$, для которого имеет место $|0\rangle + |f\rangle = |f\rangle$, и для каждого вектора $|f\rangle$ из H имеется противоположный ему вектор $|-f\rangle$, так что сумма их равна нулевому вектору, т. е.

$$|f\rangle + |-f\rangle = |0\rangle \equiv 0. \quad (38.2)$$

II. *Аксиома.* В линейном бесконечномерном пространстве H для любого целого положительного n существует n линейно независимых векторов $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle$, т. е. таких, для которых равенство

$$c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle + \dots + c_n|\psi_n\rangle = 0 \quad (38.3)$$

возможно лишь в том случае, если все комплексные числа c_i , $i = 1, 2, \dots, n$, равны нулю. В случае конечномерного пространства число n не должно превышать его размерности.

III. Каждому вектору $|f\rangle$ из H соответствует совектор $\langle f|$, принадлежащий к дуальному антилинейному пространству Гильберта H^* . Совекторы подчиняются всей совокупности тех же правил, что и векторы, за исключением правила 4 из (38.1). Последнее принимает вид

$$\langle af + b\psi| = a^*\langle f| + b^*\langle \psi|. \quad (38.4)$$

Свойство совекторов, задаваемое (38.4), называется *антилинейностью*, в связи с чем все пространство совекторов называют *антилинейным*.

IV. В гильбертовом пространстве скалярное произведение вектора $|f\rangle$ на вектор $|\psi\rangle$ определяется как произведение совектора $\langle f|$ на вектор $|\psi\rangle$, т. е. как произведение $\langle f|\psi\rangle$, равное в общем случае комплексному числу, а норма вектора $|f\rangle$ — как произведение $\langle f|f\rangle$, равное вещественному числу $c \geq 0$ в согласии с формулами (37.1) и (37.2). Напомним, что обычно норма $\langle f|f\rangle$ вектора $|f\rangle$ в квантовой механике определяется по-иному (см. (3.10)), чем в математике, где под нормой вектора подразумевается $\sqrt{\langle f|f\rangle}$.

Скалярное произведение векторов подчиняется следующим правилам:

$$\left. \begin{aligned} 1) \langle f|\psi\rangle &= \langle \psi|f\rangle^*; \\ 2) \langle f|\psi + \varphi\rangle &= \langle f|\psi\rangle + \langle f|\varphi\rangle; \\ 3) \langle \psi + \varphi|f\rangle &= \langle \psi|f\rangle + \langle \varphi|f\rangle; \\ 4) \langle f|a\psi\rangle &= a\langle f|\psi\rangle; \\ 5) \langle af|\psi\rangle &= a^*\langle f|\psi\rangle; \\ 6) \langle f|\psi\rangle + \langle \psi|f\rangle &= 2\operatorname{Re}\langle f|\psi\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (38.5)$$

V. Если $\langle f|\psi\rangle = 0$, то векторы $|f\rangle$ и $|\psi\rangle$ называются *ортогональными*. Очевидно, что нулевой вектор ортогонален ко всем остальным векторам из H . Введем обозначение $\langle\psi|\psi\rangle = \|\psi\|$. Если векторы $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle$ попарно ортогональны друг к другу; $\langle\psi_i|\psi_k\rangle = 0, i \neq k$, то норма

$$\begin{aligned} & \|\psi_1 + \psi_2 + \dots + \psi_n\| = \\ & = \langle\psi_1 + \psi_2 + \dots + \psi_n|\psi_1 + \psi_2 + \dots + \psi_n\rangle = \\ & = \|\psi_1\|^2 + \|\psi_2\|^2 + \dots + \|\psi_n\|^2. \end{aligned} \quad (38.6)$$

Покажем, что между векторами $|\psi\rangle$ и $|\varphi\rangle$ имеет место соотношение

$$|\langle\psi|\varphi\rangle| \leq \sqrt{\|\psi\|} \sqrt{\|\varphi\|}, \quad (38.7)$$

называемое неравенством Буняковского — Шварца. С этой целью сначала сделаем следующие преобразования с учетом соотношений (38.6) и правила 6 из (38.5):

$$\langle\varphi - \psi|\varphi - \psi\rangle = \|\varphi\|^2 + \|\psi\|^2 - 2\operatorname{Re}\langle\varphi|\psi\rangle \geq 0,$$

откуда получим

$$\operatorname{Re}\langle\varphi|\psi\rangle \leq 1/2(\|\varphi\| + \|\psi\|). \quad (38.8)$$

Произведем в (38.8) замену $\varphi \rightarrow C\varphi$ и $\psi \rightarrow (1/C)\psi$, где $C = \sqrt{\|\psi\|/\|\varphi\|}$.

Тогда соотношение (38.8) превратится в неравенство

$$\operatorname{Re}\langle\varphi|\psi\rangle \leq \sqrt{\|\varphi\|} \sqrt{\|\psi\|}. \quad (38.9)$$

Теперь заменим в (38.9) φ на $e^{i\alpha}\varphi$, где α — вещественная постоянная, и обозначим $\langle\varphi|\psi\rangle$ как комплексное число через $a + bi$. Учитывая правило 5 из (38.5) и тот факт, что правая сторона (38.9) при указанной замене не изменится, после простого преобразования получаем

$$a \cos \alpha + b \sin \alpha \leq \sqrt{\|\varphi\|} \sqrt{\|\psi\|}. \quad (38.10)$$

Найдем значение α , при котором левая часть (38.10) будет максимальной. С этой целью возьмем производную по α от этой части и приравняем к нулю. Имеем $-a \sin \alpha + b \cos \alpha = 0$, откуда

$$\operatorname{tg} \alpha = b/a; \quad \cos \alpha = a/\sqrt{a^2 + b^2}; \quad \sin \alpha = b/\sqrt{a^2 + b^2}. \quad (38.11)$$

Наконец, подставляя $\cos \alpha$ и $\sin \alpha$, задаваемые (38.11), в левую часть (38.10), получаем $|\langle \varphi | \psi \rangle| \leq \sqrt{\|\varphi\|} \sqrt{\|\psi\|}$, т. е. неравенство (38.7).

Выведем теперь так называемое «правило треугольника». Запишем вначале норму $\|\varphi + \psi\|$ в виде

$$\|\varphi + \psi\| = \langle \varphi + \psi | \varphi + \psi \rangle = \|\varphi\| + \|\psi\| + 2 \operatorname{Re} \langle \varphi | \psi \rangle. \quad (38.12)$$

Тогда с учетом неравенства $\operatorname{Re} \langle \varphi | \psi \rangle \leq |\langle \varphi | \psi \rangle|$ и (38.8) имеем

$$\begin{aligned} \|\varphi + \psi\| &\leq \|\varphi\| + \|\psi\| + 2\sqrt{\|\varphi\|} \sqrt{\|\psi\|} = \\ &= (\sqrt{\|\varphi\|} + \sqrt{\|\psi\|})^2. \end{aligned} \quad (38.12')$$

Извлекая теперь квадратный корень из левой и правой сторон равенства (38.12'), получаем указанное выше «правило треугольника»:

$$\sqrt{\|\varphi + \psi\|} \leq \sqrt{\|\varphi\|} + \sqrt{\|\psi\|}. \quad (38.13)$$

Пусть $|f\rangle$, $|\varphi\rangle$ и $|\psi\rangle$ — какие-либо векторы из $\mathcal{H}$. Применим правило (38.13) к разности векторов $|f\rangle - |\varphi\rangle$, которую можно записать с использованием соотношений (38.2) и правила 3 из (38.1) в следующем виде:

$$|f\rangle - |\varphi\rangle = (|f\rangle - |\psi\rangle) + (|\psi\rangle - |\varphi\rangle).$$

Получим

$$\sqrt{\|f - \varphi\|} \leq \sqrt{\|f - \psi\|} + \sqrt{\|\psi - \varphi\|}. \quad (38.14)$$

VI. 1. *Понятие предела.* Вектор $|f\rangle$ называется пределом последовательности векторов $|f_1\rangle$, $|f_2\rangle$, ..., $|f_n\rangle$, ..., если для любого заданного положительного числа ε существует такое N , что $\sqrt{\|f - f_n\|} \leq \varepsilon$ при $n > N$. Предел $\lim_{n \rightarrow \infty} |f_n\rangle = |f\rangle$ может быть только один.

Для доказательства предположим вначале, что имеются два предела: $|f\rangle$ и $|f'\rangle$. Тогда, используя равенство (38.14), имеем

$$\sqrt{\|f - f'\|} \leq \sqrt{\|f - f_n\|} + \sqrt{\|f_n - f'\|},$$

откуда следует, что в пределе $\sqrt{\|f - f'\|} = 0$, т. е. $|f\rangle = |f'\rangle$.

Последовательность векторов $|f_n\rangle$ сходится в себе, если для произвольно заданного сколь угодно малого по-

положительного числа ε существует такое N , что $\|f_m - f_n\| \leq \varepsilon$ при m и n больше N . Пусть $\lim_{n \rightarrow \infty} \|f_n\| = \|f\|$. Тогда согласно правилу (38.14) напомним

$$\sqrt{\|f_m - f_n\|} \leq \sqrt{\|f_m - f\|} + \sqrt{\|f - f_n\|}. \quad (38.15)$$

При беспредельном возрастании m и n правая часть (38.15) стремится к нулю, следовательно, левая часть (38.15) также беспредельно уменьшается, и сходимость последовательности в себе доказана.

2. *Аксиома полноты гильбертова пространства*: если последовательность векторов $\{f_n\}$ сходится в себе, то существует такой вектор $|f\rangle$ в этом пространстве, что имеет место $\lim_{n \rightarrow \infty} \|f_n\| = \|f\|$.

3. Аналогично изложенному выше можно ввести понятие сходимости ряда

$$S = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle + \dots + |\psi_n\rangle + \dots \quad (38.16)$$

Такой ряд называется сходящимся при $n \rightarrow \infty$, если сумма его первых n членов S_n стремится к пределу S , называемому суммой ряда. Из аксиомы полноты и понятия сходимости в себе последовательности векторов $|\psi_n\rangle$ вытекает необходимое и достаточное условие сходимости ряда (38.16), которое гласит: ряд (38.16) сходится, если для любого заданного положительного малого числа ε существует такое целое число N , что

$$\|\psi_{n+1} + \psi_{n+2} + \dots + \psi_{n+p}\| \leq \varepsilon \quad (38.17)$$

при $n > N$ и $p > 0$.

Если члены ряда (38.16) ортогональны друг к другу, то для сходимости ряда достаточно и необходимо, чтобы сходился ряд, составленный из положительных чисел

$$\sum_{i=1}^{\infty} \|\psi_i\|. \quad \text{Данное утверждение вытекает из соотношения} \quad (38.6).$$

VII. 1. *Ортонормированные системы векторов (базисы)*. Бесконечная последовательность векторов $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle, \dots$ образует ортонормированную систему (базис) в пространстве Гильберта, если

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}. \quad \text{Рассмотрим ряд } \sum_{i=1}^{\infty} c_i |\psi_i\rangle, \text{ где } c_i -$$

комплексные числа. Покажем, что достаточным и необходимым условием сходимости этого ряда есть сходимость ряда $\sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2$. Вначале предположим, что это условие выполнено, т. е. имеет место

$$|f\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |\psi_i\rangle. \quad (38.18)$$

Тогда

$$c_i = \langle \psi_i | f \rangle \quad (38.18')$$

будут коэффициентами Фурье в разложении вектора $|f\rangle$ по ортонормированным векторам $|\psi_i\rangle$. Очевидно, имеет место

$$\left\| f - \sum_{i=1}^n c_i \psi_i \right\| = \|f\| - \sum_{i=1}^n |c_i|^2 \geq 0, \quad (38.19)$$

откуда

$$\sum_{i=1}^n |c_i|^2 \leq \|f\|. \quad (38.19')$$

При $n \rightarrow \infty$ получаем уравнение замкнутости

$$\|f\| = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2. \quad (38.20)$$

Таким образом, из сходимости ряда $\sum_{i=1}^{\infty} c_i |\psi_i\rangle$ вытекает, что он является рядом Фурье для своей суммы $|f\rangle$ и выполняется соотношение (38.19). В этом случае ортонормированная система векторов $|\psi_i\rangle$ является замкнутой и образует базис. Допустим, что $|f'\rangle$ есть некоторый заданный вектор из H . Находим его коэффициенты Фурье $c'_i = \langle \psi_i | f' \rangle$. Тогда из (38.19) получаем неравенство Бесселя

$$\sum_{i=1}^{\infty} |c'_i|^2 \leq \|f'\|. \quad (38.21)$$

2. *Изоморфизм гильбертова пространства.* Пусть последовательность комплексных чисел c_i удовлетворяет условию

$$\sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 < \infty, \quad (38.22)$$

а последовательность ортонормированных векторов $|\psi_i\rangle$ образует базис пространства H . Тогда равенство (38.18) определяет взаимно однозначное соответствие (изоморфизм) между вектором $|f\rangle$ из H и последовательностью чисел c_i .

3. Сепарабельность пространства Гильберта. Множество H' векторов из H повсюду плотно в H , если для любого заданного положительного числа ε и любого вектора $|\varphi\rangle$ из H имеется такой вектор $|\psi\rangle$ из H' , что $\|\varphi - \psi\| \leq \varepsilon$. Векторное пространство H называется сепарабельным пространством, если существует счетное множество векторов H' , повсюду плотное в H .

Аксиома: пространство Гильберта сепарабельно.

Аксиома о сепарабельности пространства H равносильна утверждению, что в нем существует замкнутая счетная система ортонормированных векторов. Эти векторы могут быть взяты в качестве базисных векторов (ортов) в пространстве Гильберта, так что любой вектор $|f\rangle$ из H может быть представлен в форме (38.18), где коэффициенты c_i , задаваемые (38.18'), могут рассматриваться как компоненты вектора $|f\rangle$ (проекции вектора на орты), равные $\langle\psi_i|f\rangle \equiv \langle i|f\rangle$. Формула (38.18) может быть еще записана символически так:

$$|f\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |i\rangle \langle i|f\rangle. \quad (38.23)$$

Все сказанное в пп. V и VI о векторах $|f\rangle$ и $|\psi\rangle$ верно и в отношении совекторов $\langle f|$ и $\langle\psi|$.

38.2. Операторы

Под оператором $\hat{L}$ в гильбертовом пространстве подразумевается правило, путем которого ставится в однозначное соответствие любому вектору $|\psi\rangle$ из H вектор $|\varphi\rangle$ из H *). Определение оператора записывается символически так:

$$\hat{L}|\psi\rangle = |\varphi\rangle. \quad (38.24)$$

Оператор $\hat{L}$ называется линейным, если имеет место равенство

*) Ради простоты будем подразумевать под векторами и совекторами, приводимыми в 38.2, векторы и совекторы состояний.

$$\hat{L}(b|\psi\rangle + c|\varphi\rangle) = b\hat{L}|\psi\rangle + c\hat{L}|\varphi\rangle. \quad (38.25)$$

Оператор $\hat{L}$ равен нулю, если для любого вектора $|\psi\rangle$ из N выполняется равенство $\hat{L}|\psi\rangle = 0$.

1. Оператор $\hat{I}$ является единичным, если имеет место $\hat{I}|\psi\rangle = |\psi\rangle$, где $|\psi\rangle$ — любой вектор из N . Используя (38.23), это равенство можно записать в форме

$$\hat{I}|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |i\rangle \langle i|\psi\rangle, \quad (38.26)$$

откуда

$$\hat{I} = \sum_{i=1}^{\infty} |i\rangle \langle i|. \quad (38.26')$$

Равенство (38.26') называется условием полноты ортонормированного базиса.

Обратим внимание на символы $|\varphi\rangle \langle \psi| = \hat{P}$, являющиеся операторами. Напишем $\hat{P}|\varphi\rangle = |\varphi\rangle \langle \psi|\varphi\rangle$, откуда вытекает, что действие оператора $\hat{P}$ на вектор $|\varphi\rangle$ сводится к умножению его на комплексное число $\langle \psi|\varphi\rangle$. Аналогично, действуя оператором $\hat{P}$ справа на совектор $\langle \psi|$, получаем

$$\langle \psi|\hat{P} = \langle \psi|\varphi\rangle \langle \psi|, \quad (38.27)$$

т. е. тот же совектор, но умноженный на комплексное число $\langle \psi|\varphi\rangle$.

Пусть последовательность векторов $|\psi_i\rangle$ образует полный набор ортонормированных векторов. Тогда действие оператора $\hat{P}_i = |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ на произвольный вектор $|f\rangle$, т. е. $\hat{P}_i|f\rangle = |\psi_i\rangle \langle \psi_i|f\rangle$, сведется к произведению базисного вектора $|\psi_i\rangle$ на i -компоненту вектора $|f\rangle$.

Вводя теперь оператор $\hat{P} = \sum_i \hat{P}_i$ и действуя им на вектор $|f\rangle$, имеем разложение этого вектора по ортонормированным (базисным) векторам:

$$\hat{P}|f\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|f\rangle, \quad (38.27')$$

причем оператор $\hat{P}$ является проективным оператором (см. 3.2).

2. В множестве линейных операторов, действующих на векторы из H , можно ввести понятия суммы и произведения линейных операторов аналогично тому, как это делалось в 3.2. Итак, сумма операторов $\hat{L} + \hat{M}$ определяется

$$(\hat{L} + \hat{M})|\psi\rangle = \hat{L}|\psi\rangle + \hat{M}|\psi\rangle. \quad (38.28)$$

Произведение оператора $\hat{L}$ на число c означает

$$(c\hat{L})|\psi\rangle = c(\hat{L}|\psi\rangle). \quad (38.29)$$

Произведение операторов $\hat{L}$ и $\hat{M}$ определяется правилом

$$(\hat{L}\hat{M})|\psi\rangle = \hat{L}(\hat{M}|\psi\rangle). \quad (38.30)$$

Произведение операторов $\hat{L}\hat{M}$ в общем случае некоммутативно, т. е. $\hat{L}\hat{M} \neq \hat{M}\hat{L}$.

Аналогично вводится понятие оператора в дуальном пространстве Гильберта. Вводится оператор $\hat{L}^+$, действие которого на совектор задается соотношением

$$\langle f| = \langle \psi| \hat{L}^+. \quad (38.31)$$

Оператор $\hat{L}^+$ действует на совектор справа и называется оператором, сопряженным к $\hat{L}$. Умножая (38.24) и (38.31) на векторы $\langle f|$ и $|f\rangle$ соответственно и учитывая правило 1 из (38.1), получаем важное соотношение

$$\langle f|\hat{L}|\psi\rangle = \langle \psi|\hat{L}^+|f\rangle^*, \quad (38.32)$$

которое следует рассматривать как определение оператора $\hat{L}^+$. Нетрудно доказать, что сопряженные операторы подчиняются следующим правилам:

$$\begin{aligned} (c\hat{L})^+ &= c^*\hat{L}^+; \quad (\hat{L} + \hat{M})^+ = \hat{L}^+ + \hat{M}^+; \\ (\hat{L}\hat{M})^+ &= \hat{M}^+\hat{L}^+; \quad (\hat{L}^+)^+ = \hat{L}. \end{aligned} \quad (38.33)$$

Если $\hat{L}^+ = \hat{L}$, то оператор $\hat{L}$ называется самосопряженным. В этом случае (38.32) примет вид

$$\langle f | \hat{L} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{L} | f \rangle^*. \quad (38.34)$$

3. Так же, как в (3.3), вводятся понятия собственных векторов и собственных значений операторов. Если имеет место

$$\hat{L} | \psi \rangle = \lambda | \psi \rangle, \quad (38.35)$$

где λ — число, то $| \psi \rangle$ является собственным вектором, а λ — собственным значением оператора $\hat{L}$. Если одному и тому же собственному значению λ принадлежит m линейно независимых собственных векторов, то оно называется m -кратно вырожденным.

Нетрудно доказать следующие утверждения.

а. Если оператор $\hat{L}$ самосопряженный, то его собственные значения вещественны, а собственные векторы, принадлежащие двум различным собственным значениям, ортогональны.

б. Если оператор $\hat{L}$ обладает дискретным спектром собственных значений, то собственные векторы $| \psi_n \rangle \equiv | n \rangle$ оператора $\hat{L}$, а также любые их линейные комбинации $\sum_n c_n | n \rangle$ будут обладать всеми свойствами векторов из $\mathbf{H}$ и из этих векторов можно построить ортонормированный базис, так что будут правильными соотношения

$$\langle \psi_n | \psi_i \rangle \equiv \langle n | i \rangle = \delta_{ni} \quad (38.36)$$

и условие полноты (38.26'). Вектор состояния $| f \rangle$ в этом базисе задается (38.23).

в. Если операторы $\hat{L}$ и $\hat{M}$ коммутируют, то они обладают полной общей системой собственных векторов.

4. По-иному обстоит дело, если оператор $\hat{L}'$ обладает непрерывным спектром собственных значений λ . Норма соответствующих собственных векторов $\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle \equiv \langle \lambda | \lambda \rangle$ равна бесконечности, и потому векторы $| \lambda \rangle$ не принадлежат уже пространству Гильберта. Оказывается, однако, что из таких векторов можно построить векторы, принадлежащие гильбертову пространству, если

взять вместо $|\lambda\rangle$ следующие собственные дифференциалы (см. 5.1):

$$|\lambda, \Delta\lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Delta\lambda}} \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} |\lambda'\rangle d\lambda', \quad (38.37)$$

которые обладают положительно определенной нормой, стремящейся к конечному пределу при $\Delta\lambda \rightarrow 0$. Этот факт позволил Дираку получить и в случае сплошного спектра собственных значений условие, обобщающее условие ортонормированности собственных векторов (38.36):

$$\langle \lambda' | \lambda'' \rangle = \delta(\lambda' - \lambda''), \quad (38.38)$$

где $\delta(\lambda' - \lambda'')$ является δ -функцией Дирака (см. 5.3)*). Условие полноты (38.26') здесь уже запишем в виде

$$\int |\lambda\rangle \langle \lambda| d\lambda = \hat{I}, \quad (38.39)$$

а разложение вектора определенного состояния $|a\rangle$ в интеграл Фурье по базисным векторам $|\lambda\rangle$, нормированным согласно (38.38), превращается в интеграл

$$|a\rangle = \int |\lambda\rangle \langle \lambda| a \rangle d\lambda, \quad (38.40)$$

где $\langle \lambda| a \rangle = c(\lambda, a)$ — волновая функция в L' -представлении, если оператор $\hat{L}'$ обладает непрерывным спектром собственных значений (сравните со второй формулой из (6.16'')). В скалярном произведении $\langle \lambda| a \rangle$ индекс a указывает на состояние («индекс состояния»), а индекс λ — на представление («индекс представления»).

§ 39. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЕКТОРОВ И ОПЕРАТОРОВ ПРОСТРАНСТВА ГИЛЬБЕРТА В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

В § 37 показано на частных примерах, как можно прийти к понятиям вектора и совектора состояний. Используя теорию векторов и операторов гильбертова пространства, изложенную кратко в § 38, можно дать более общую формулировку основных положений квантовой теории. В большинстве случаев она сводится к заме-

* Векторы такого типа называют *векторами Дирака* или *обобщенными векторами* в обобщенном гильбертовом пространстве (в дальнейшем слово «обобщенные» будем опускать).

не в формулах функций $f, \psi, \varphi, \dots$ и $f^*, \psi^*, \varphi^*, \dots$ на векторы $|f\rangle, |\psi\rangle, |\varphi\rangle, \dots$ и $\langle f|, \langle\psi|, \langle\varphi|, \dots$ соответственно, скалярных произведений различных функций (f, ψ) на $\langle f|\psi\rangle$, к замене обозначений типа (38.36): $f_a(x) \equiv f(x, a) \rightarrow \langle x|a\rangle$ и т. п. Обозначения операторов остаются неизменными. Остановимся на изменениях в формулировках наиболее важных общих положений квантовой теории.

1. Постулат о том, что волновая функция описывает состояние микрочастицы (см. 2.6), будет теперь гласить: любое состояние микрочастицы описывается определенным вектором $|f\rangle$ гильбертова пространства (вектором состояния).

2. Принцип суперпозиции состояний (см. 2.7) переформулируется следующим образом: если какая-либо микрочастица или вообще атомная система может находиться в состояниях, описываемых векторами состояний гильбертова пространства $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$, то она может пребывать и в состоянии, описываемом вектором состояния гильбертова пространства (в дальнейшем слово «гильбертово» будем опускать)

$$|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle + \dots, \quad (39.1)$$

где $c_1, c_2, \dots$ — в общем случае комплексные числа. В сформулированном принципе заключено основное свойство векторов этого пространства (см. начало § 38).

3. Первая основная аксиома квантовой механики (см. § 4, аксиома а)) запишется так: каждой физической величине классической механики сопоставляется в квантовой механике линейный самосопряженный оператор, действующий на векторы состояния. Формулировки аксиом б) и б') не меняются, если под операторами будем подразумевать те операторы, которые действуют на векторы состояния.

4. В формулировке второй основной аксиомы квантовой механики (см. 4.1) следует заменить слова «описываемой волновой функцией ψ » словами «описываемой вектором состояния $|\psi\rangle$ » и равенство $\hat{L}\psi = \lambda\psi$ — на равенство $L|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$, где λ — собственное значение, а $|\psi\rangle$ — собственный вектор оператора $\hat{L}$, сопоставляемого согласно первой основной аксиоме определенной физической величине.

5. Нормировка волновой функции микрочастицы к

единице или к какой-то константе, если эта нормировка возможна, сводится к такой же нормировке соответствующего вектора состояния $|\psi\rangle$ (см. 37.1). Следовательно, вектор состояния, как и волновая функция, определяется с точностью до произвольной постоянной (длина вектора состояния не играет никакой роли, а имеет значение лишь его направление). Необходимо все же отметить, что и после нормировки вектор состояния определяется с точностью до произвольного постоянного фазового множителя. По-иному обстоит дело, если волновая функция не может быть нормирована к константе, например, если эта функция будет собственной функцией оператора $\hat{L}'$ с непрерывным спектром собственных значений. Тогда состояние этой частицы будет описываться не вектором гильбертова пространства, а вектором Дирака, нормируемым к δ -функции (38.38).

6. Волновые функции (см. (6.2'') и 6.2) и операторы в разных представлениях (см. 6.3) — это векторы состояния и действующие на них операторы в разных базисах гильбертова пространства, определяемых собственными векторами операторов $\hat{L}$ и $\hat{L}'$, обладающих спектром дискретных или непрерывных собственных значений. Перевод векторов состояний из одного базиса в другой в указанных двух случаях задается формулами (38.23) и (38.40) соответственно. В первом случае в формуле (38.23) под базисными векторами $|i\rangle$ подразумевают собственные векторы какого-то оператора $\hat{L}$, обладающего дискретными собственными значениями, т. е. если имеет место

$$\hat{L}|i\rangle = \lambda_i|i\rangle. \quad (39.2)$$

Величина $|\langle i|f\rangle|^2$ в формуле (38.23) дает тогда вероятность получить при измерении физической величины L' значение ее, равное λ_i , если вектор состояния частицы равен $|f\rangle$. Во втором случае величина $|\langle \lambda|a\rangle|^2$ в формуле (38.40) есть плотность вероятности получить при измерении физической величины L' значение ее, равное λ , если вектор состояния частицы равен $|a\rangle$. В связи с тем, что при измерении физических величин L или L' частица переходит в состояния, описываемые одним из собственных векторов операторов $\hat{L}$ или $\hat{L}'$, т. е. в определенные состояния $|i\rangle$ или $|\lambda\rangle$, то величины $|\langle i|f\rangle|^2$

и $|\langle \lambda | a \rangle|^2$ могут рассматриваться как вероятность и плотность вероятности перехода при измерении физических величин L и L' из состояния $|f\rangle$ в состояние $|i\rangle$ и из состояния $|a\rangle$ в состояние $|\lambda\rangle$ соответственно.

На основании вышеизложенного нетрудно получить выражения для среднего значения физической величины L в «скобочном» обозначении:

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \sum_i \lambda_i |\langle i | f \rangle|^2 = \sum_i \lambda_i \langle i | f \rangle^* \langle i | f \rangle = \\ &= \sum_i \lambda_i \langle f | i \rangle \langle i | f \rangle = \sum_i \langle f | L | i \rangle \langle i | f \rangle = \\ &= \langle f | L | f \rangle. \end{aligned} \quad (39.3)$$

Здесь при преобразованиях использовались правило 1 из (38.5), формулы (38.26') и (39.2). Аналогично находится выражение для среднего значения $\langle L' \rangle$, и оно имеет тот же вид, что и (39.3):

$$\langle L' \rangle = \int \lambda |\langle \lambda | a \rangle|^2 d\lambda = \langle a | \hat{L}' | a \rangle. \quad (39.3')$$

7. Рассмотрим кратко три конкретных представления векторов состояний: координатное, энергетическое (при дискретном спектре энергии) и импульсное.

Координатное представление. Согласно (38.40) в координатном представлении вектор состояния $|a\rangle$ запишем в виде

$$\langle x | a \rangle = f_a(x), \quad (39.4)$$

где $f_a(x)$ — нормированная волновая функция, описывающая a -состояние микрочастицы. Совокупность непрерывно меняющихся значений $\langle x | a \rangle$ представляет собой совокупность непрерывно меняющихся проекций вектора состояния $|a\rangle$ на полную систему непрерывно меняющихся базисных векторов $|x\rangle$. Таким образом, в координатном представлении вектор $|a\rangle$ имеет бесчисленное непрерывное множество компонент. Запишем условия ортонормированности и полноты базиса:

$$\langle x' | x'' \rangle = \delta(x' - x''), \quad (39.5)$$

$$\int |x\rangle \langle x| dx = 1. \quad (39.6)$$

Произвольный оператор $\hat{L}$ может быть записан в этом представлении как непрерывная матрица с элементами

$$L_{xx''} = \langle x' | L | x'' \rangle, \quad (39.7)$$

действие которой на $f_a(x)$ может быть представлено в форме

$$\varphi(x) = \int L_{xx'} f_a(x') dx' \quad (39.8)$$

или в «скобочном» обозначении

$$|\varphi\rangle = \int \langle x | L | x' \rangle \langle x' | a \rangle dx'. \quad (39.9)$$

Непрерывная матрица от оператора координаты $\hat{x}$ согласно общей теории должна быть диагональна:

$$\hat{x}_{x'x''} = x' \delta(x' - x''), \quad (39.10)$$

и, конечно, действие ее на волновую функцию приведет к умножению $f_a(x)$ на x . В самом деле,

$$\varphi(x) = \int x' \delta(x - x') f_a(x') dx' = x f_a(x). \quad (39.11)$$

Энергетическое представление. Предполагается, что оператор полной энергии микрочастицы обладает дискретным спектром собственных значений, т. е. имеет место

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (39.12)$$

где $|n\rangle$ — собственные векторы оператора $\hat{H}$; E_n — его собственные значения. Тогда перевод вектора состояния $|a\rangle$ в энергетическое представление осуществляется с помощью формулы (38.23) и замены λ_n на E_n . Получим

$$|a\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|a\rangle \equiv \sum_n |E_n\rangle \langle E_n|a\rangle, \quad (39.13)$$

где совокупность комплексных чисел $\langle E_n|a\rangle$ определяет вектор состояния $|a\rangle$ в энергетическом представлении.

Импульсное представление. Задан вектор состояния микрочастицы $|a\rangle$ в координатном представлении, причем согласно (39.4) $\langle x|a\rangle \equiv f_a(x)$. Перевести его в импульсное представление. Поскольку оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar(d/dx)$ обладает непрерывным спектром собственных значений p , то имеет место

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle, \quad (39.14)$$

где $|p\rangle$ — собственный вектор оператора $\hat{p}$. Тогда с учетом (38.38—38.40) с заменой $\lambda \rightarrow p$ можно написать

$$|a\rangle = \int |p\rangle \langle p|a\rangle dp, \quad (39.15)$$

где волновая функция $f_a(x)$ в p -представлении

$$f_a(p) = \langle p|a\rangle \quad (39.16)$$

определяет вектор состояния $|a\rangle$ в базисе векторов $|p\rangle$, нормированных к $\delta(p - p')$.

8. *Операторы, действующие на векторы состояний, в различных представлениях.*

Пусть оператор $\hat{L}$, определяющий представление, обладает дискретным спектром собственных значений λ_n :

$$\hat{L}|n\rangle = \lambda_n|n\rangle, \quad (39.17)$$

где $|n\rangle$ — собственные векторы. Оператор $\hat{A}$ задан в координатном представлении (см. 6.3)

$$|\varphi\rangle = \hat{A}|f\rangle. \quad (39.18)$$

Умножая скалярно обе части (39.18) на вектор $|n\rangle$, получаем с учетом условия полноты (38.26')

$$\begin{aligned} \langle n|\varphi\rangle &= \langle n|\hat{A}|f\rangle = \langle n|\hat{A}\hat{I}|f\rangle = \\ &= \sum_m \langle n|\hat{A}|m\rangle \langle m|f\rangle, \end{aligned} \quad (39.19)$$

т. е. $\hat{A}$ в новом представлении имеет вид матрицы с элементами $\langle n|\hat{A}|m\rangle$. Оператор $\hat{L}$ в своем собственном представлении будет диагональной матрицей с собственными значениями по диагонали.

Найдем оператор $\hat{A}$ из (39.18) в представлении оператора $\hat{L}'$, обладающего непрерывным спектром собственных значений λ , т. е.

$$\hat{L}'|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle, \quad (39.20)$$

где $|\lambda\rangle$ — собственные векторы. Умножая (39.18) на вектор $\langle\lambda|$ и используя (38.40), имеем

$$\begin{aligned}\langle \lambda | \varphi \rangle &= \langle \lambda | \hat{A} f \rangle \equiv \langle \lambda | \hat{A} \hat{I} | f \rangle = \\ &= \int \langle \lambda | \hat{A} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | f \rangle d\lambda'.\end{aligned}\quad (39.21)$$

Из (39.21) вытекает, что оператор $\hat{A}$ здесь имеет вид

$$\int \langle \lambda | \hat{A} | \lambda' \rangle d\lambda' = \int A_{\lambda\lambda'} d\lambda', \quad (39.22)$$

где $A_{\lambda\lambda'}$ — непрерывная матрица. Соотношение (39.21) с учетом (38.40) можно записать так:

$$\varphi(x) = \int A_{\lambda\lambda'} f(\lambda') d\lambda'. \quad (39.23)$$

Сравнивая (39.23) с (6.34), видим, что непрерывная матрица $A_{\lambda\lambda'}$ является ядром интегрального оператора, задаваемым (6.33'). Если оператор $\hat{A} = \hat{L}$, то оператор $\hat{L}$ в своем собственном представлении с учетом (38.40) будет уже оператором умножения на число λ . Оператор $\hat{A}$ в импульсном представлении получается из (39.23) простой заменой $\lambda, \lambda' \rightarrow p, p'$, где p и p' — собственные значения оператора импульса.

9. Изложенный выше общий формализм квантовой теории в применении к одномерному движению микро-частицы нетрудно обобщить на трехмерный или $3N$ -мерный случай движения одной микрочастицы или системы, состоящей из N микрочастиц. Представления определяют тогда три или $3N$ взаимокommутующих и независимых друг от друга операторов, составляющих полный набор и изображающих такое же число одновременно измеримых физических величин (см. 6.5). Вектор состояния будет зависеть тогда от трех или $3N$ переменных, и нахождение его в указанном представлении сводится к разложению вектора состояния по полной системе общих собственных векторов этих операторов. Если учитывается у микрочастицы или системы микрочастиц наличие дополнительного числа степеней свободы из-за учета их чисто квантовых свойств, то полный набор операторов, определяющих представление, должен увеличиться на такое же число операторов. Во всех получаемых формулах следует подразумевать под x совокупность координат $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$ (или заменить $|x\rangle$ на $|x_1, x_2, \dots, x_n, \dots\rangle$), а под символом n — совокупность чисел $n_1, n_2, \dots, n_m, \dots$ (можно также заменить символ $|n\rangle$

на $|n_1, n_2, \dots, n_m, \dots\rangle$, обозначающий общий собственный вектор полного набора операторов).

До сих пор в настоящей главе не учитывалась зависимость волновых функций и векторов состояний от времени. Поскольку время t в волновых функциях входит всегда как параметр, то будем считать, что и в векторах состояний время будет играть ту же роль. Поэтому обобщение изложенного формализма на случай временной зависимости векторов состояний не представляет трудностей. Так, например, если вектор состояния, зависящий от времени, обозначим $|f(t)\rangle$, то разложение его по общим собственным векторам полного набора m взаимокommутующих и независимых друг от друга операторов имеет вид

$$|f(t)\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_m} |n_1, n_2, \dots, n_m\rangle \langle n_1, n_2, \dots, n_m | f(t) \rangle \quad (39.24)$$

в случае, если операторы обладают дискретными спектрами собственных значений, и

$$|f(t)\rangle = \int \int \dots \int |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m\rangle \langle \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m | f(t) \rangle d\lambda_1 d\lambda_2 \dots d\lambda_m, \quad (39.25)$$

если операторы обладают непрерывным спектром собственных значений. В первом случае волновыми функциями будут коэффициенты разложения $\langle n_1, n_2, \dots, n_m | f(t) \rangle = c_{n_1, n_2, \dots, n_m}$, а во втором — $\langle \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m | f(t) \rangle = f_\lambda(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m, t)$.

**§ 40. РОЛЬ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО ПРИБОРА
В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ**

Наблюдение, опыт и практика в деятельности людей свидетельствуют, что в природе существуют качественно отличающиеся друг от друга движения материальных объектов различного типа и нельзя свести эти движения друг к другу (или к одному — механическому), например, биологическое движение нельзя свести к химическому, химическое — к физическому. Все попытки такого рода оказались безуспешными. Поэтому неудивительно, что движения микрочастиц не могут быть сведены к простым механическим движениям. В связи с этим и состояние микрочастицы не может определяться согласно законам классической механики. Состояние микрочастицы определяется не одним одновременным измерением ее импульса и координат, а согласно законам квантовой механики ее волновой функцией или матрицей плотности (см. дополнение II). В 8.2 и дополнении III рассматривались теоретические способы определения волновой функции микрочастицы по экспериментальным данным с помощью измерений физических величин, изображаемых линейными самосопряженными некоммутирующими операторами.

Измерения физических величин согласно законам квантовой механики обычно производятся на ансамблях микрочастиц. Имеются два типа таких статистических квантовых ансамблей — чистые и смешанные (см. 6.1). В настоящем учебном пособии уделяется внимание главным образом чистым ансамблям микрочастиц. Естественно возникает вопрос, как получить такие ансамбли на опыте. Об одном случае получения такого ансамбля указывалось в гл. I (см. сноску в 2.2). Этот ансамбль состоял из пучка электронов, обладающих одинаковыми импульсами, так что состояние каждого из электронов описывалось одной и той же волной де Бройля. Покажем,

как можно получить чистый ансамбль электронов в более общем случае. С этой целью вначале пучок электронов пропускается через тормозящее поле, чтобы энергии электронов ϵ_i были достаточно малы. Затем электроны помещаются в поле, задаваемое таким потенциалом V , чтобы уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + V \right) \psi = E\psi \quad (40.1)$$

имело решения с дискретными невырожденными значениями энергии $E_i \gg \epsilon_i$. Тогда все электроны после определенного времени, необходимого для спонтанных переходов электронов из возбужденных состояний в основное, будут находиться в самом низком состоянии с энергией E_0 и описываться одной и той же волновой функцией ψ_0 .

Как известно, использование при измерении физических величин указанных выше статистических ансамблей позволяет определить из опытов распределение вероятностей получить те или иные возможные значения этих величин (см. 6.1 и 6.2). Чтобы быть уверенным в том, что это распределение (эта статистика) соответствует истине, измерительные приборы должны быть полностью лишены статистичности, хотя они, в сущности, сами состоят из очень большого числа квантовых систем. А это возможно лишь в том случае, если при измерении физических величин используются в конечном счете классические свойства измерительных приборов, т. е. те свойства, в которых постоянная Планка $\hbar$ не играет никакой роли. Так, например, в опыте по дифракции электронов на щели (см. 7.2) мы измеряем канонически сопряженные физические величины — координату y и компоненту импульса p_y чисто классическим методом (аналогично классическим опытам по дифракции света) и показываем лишь на основании ранее экспериментально установленных волновых свойств электронов (§ 2), что эти физические величины подчиняются соотношению неопределенностей.

Обычно измерительный прибор состоит из двух частей — анализатора и детектора. Проиллюстрируем это на упомянутом случае дифракции электронов на щели (см. 2.6 и 2.7). Анализатором здесь является диафрагма со щелью (см. рис. 4). Каждый из монохроматических электронов (здесь и в дальнейшем будем иметь дело только с чистыми ансамблями) после прохождения через щель переходит в суперпозиционное состояние, описывае-

мое волновой функцией (2.14'). Иначе говоря, анализатор осуществляет спектральное разложение волновой функции по всем возможным в данном случае состояниям свободного электрона.

Детектором является фотопластинка. Каждый электрон, попадающий в определенную точку на фотопластинке, описывается определенной волной де Бройля, задаваемой соотношением (2.5''). Переход электрона из суперпозиционного состояния, задаваемого (2.14'), в состояние с определенным импульсом, задаваемое (2.5''), как известно, называется редукцией волнового пакета. Детектор является неустойчивым макроскопическим устройством. Ведь только тогда микрочастица может вмешиваться в состояние детектора, иначе он будет нечувствительным. Действие микрочастицы на детектор подобно действию спускового механизма, вызывающего «взрыв». Так, например, один электрон, попадая на фотопластинку, ионизирует один атом и тем самым дает начало целой цепи химических реакций в чувствительном зерне, приводящей к почернению всего зерна. В качестве детекторов могут быть использованы и другие неустойчивые макроскопические устройства, как, например, камера Вильсона (см. 7.2), счетчик Гейгера. По распределению почернений на фотопластинке можно судить о распределении вероятностей того, что какая-то доля дифрагируемых электронов будет обладать импульсами определенного направления (см. 2.7). Абсолютные же величины импульсов обычно предполагаются неизменными (при ширине щели порядка длины волны де Бройля). Это предположение можно проверить, измерив абсолютную величину импульса любого дифрагируемого электрона с помощью камеры Вильсона. Конечно, все эти предположения будут оправданными лишь при пренебрежении погрешностями измерений, обусловленными несовершенством измерительных приборов. Считаем, что это условие здесь и в дальнейшем выполняется.

Мы привели один простой пример анализатора. Устройство других анализаторов может сильно отличаться от приведенного. Однако действие их на чистый ансамбль микрочастиц может быть описано аналогично. Чтобы это показать, рассмотрим еще один пример измерений.

Пусть измерения производятся над чистым ансамблем микрочастиц, обладающих тремя степенями свободы и описываемых начальной волновой функцией $f_0(x, y, z)$.

Образующие полный набор, измеряемые физические величины обозначим через L , M и N , причем будем считать, что изображающие их операторы обладают дискретными собственными значениями λ_n , μ_m и ν_i . Поскольку операторы $\hat{L}$, $\hat{M}$ и $\hat{N}$ взаимосокоммутируют и не зависят друг от друга, то они обладают общей полной системой ортонормированных собственных функций ψ_{nmi} , так что имеет место

$$\hat{L}\psi_{nmi} = \lambda_n\psi_{nmi}; \hat{M}\psi_{nmi} = \mu_m\psi_{nmi}; \hat{N}\psi_{nmi} = \nu_i\psi_{nmi}. \quad (40.2)$$

Тогда анализатор при одновременном измерении физических величин L , M и N производит следующее спектральное разложение волновой функции $f(x, y, z)$ в момент измерения:

$$f(x, y, z) = \sum_n \sum_m \sum_i c_{nmi} \psi_{nmi}(x, y, z). \quad (40.3)$$

Распределение вероятностей получить при одновременном измерении физических величин L , M и N их значения λ_n , μ_m и ν_i будет задаваться совокупностью чисел $|c_{nmi}|^2$, которые и определяются затем детектором.

§ 41. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА ИЗМЕРЕНИЯ

Обозначим измерительный прибор, состоящий из анализатора и детектора, через A , а исследуемую квантовую систему — через S . При отсутствии взаимодействия между A и S их общий оператор Гамильтона равен

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_A \equiv \hat{H}_S(x) + \hat{H}_A(y), \quad (41.1)$$

где x и y — совокупности координат системы и измерительного прибора, на функции от которых действуют операторы $\hat{H}_S$ и $\hat{H}_A$. Поскольку соответствующая оператору $\hat{H}_A(y)$ волновая функция $f(y, t)$ должна описывать классический прибор, то она имеет вид волнового пакета [15]. (В качестве примера такого классического прибора можно привести амперметр (детектор), в котором координата y определяет положение его стрелки.)

Обозначим измеряемую физическую величину через M . Тогда имеет место

$$\hat{M}v_m(x) = mv_m(x); (v_m(x), v_n(x)) = \delta_{nm}, \quad (41.2)$$

где $\hat{M}$ — оператор, изображающий эту физическую величину; $v_m(x)$ — его собственные функции; m — собственные дискретные значения — возможные результаты измерения физической величины M . Конечно, при измерении физической величины M измерительный прибор должен взаимодействовать с квантовой системой. Соответствующий оператор взаимодействия согласно [15] представим в виде

$$\hat{H}_I = \hat{H}_I(\hat{M}, y). \quad (41.3)$$

Чтобы измеряемая физическая величина M не изменилась во время процесса измерения, этот процесс должен быть почти мгновенным, что ведет к необходимости ввода сильного взаимодействия между прибором и системой, т. е. к большому $\hat{H}_I(\hat{M}, y)$. Но все же это время не должно быть слишком малым — оно должно быть достаточным для фиксации результатов измерения. Учитывая, что $\hat{H}_I$ велико, а время взаимодействия мало, записываем временные уравнения Шредингера для общей волновой функции $\psi_{A+S} \equiv \psi(x, y, t)$ перед измерением и после измерения (между A и S взаимодействия нет):

$$i\hbar \frac{\partial \psi_0(x, y, t)}{\partial t} = (\hat{H}_S + \hat{H}_A) \psi_0(x, y, t) \quad (41.4)$$

и отдельно во время измерения ($\hat{H}_S$ и $\hat{H}_A$ не учитываем):

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, t)}{\partial t} = \hat{H}_I(\hat{M}, y) \psi(x, y, t). \quad (41.5)$$

Решим уравнение (41.5). С этой целью разложим $\psi(x, y, t)$ по собственным функциям оператора $\hat{M}$ (см. (41.2)):

$$\psi(x, y, t) = \sum_m f_m(y, t) v_m(x), \quad (41.6)$$

где

$$f_m(y, t) = \int v_m^*(x) \psi(x, y, t) dx. \quad (41.7)$$

Подставляя (41.6) в (41.5), получаем

$$i\hbar \sum_m \frac{\partial f_m(y, t)}{\partial t} v_m(x) = \sum_m \hat{H}_I(m, y) v_m(x) f_m(y, t). \quad (41.8)$$

Умножая уравнение (41.8) скалярно на функцию $\psi_n(x)$, окончательно имеем

$$i\hbar \frac{\partial f_n(y, t)}{\partial t} = \hat{H}_I(n, y) f_n(y, t). \quad (41.9)$$

Из (41.9) видно, что каждому определенному значению физической величины M соответствует совершенно определенное состояние измерительного прибора, описываемое волновой функцией $f_n(y, t)$, которую можно найти, решая уравнение (41.9). При оптимальном времени процесса измерения и достаточно большом $\hat{H}_I(n, y)$ состояния $f_n(y, t)$ с различными n значительно отличаются друг от друга, что, несомненно, способствует качеству измерения физической величины M .

Применим изложенную теорию процесса измерения к известному из атомной физики опыту Штерна — Гер-

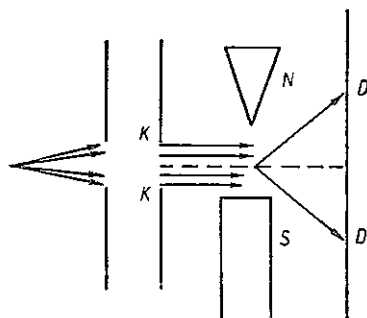


Рис. 55

лаха по определению магнитного момента и спиновых состояний атома (см. 24.2 и 27.3). Рассмотрим движение монохроматического пучка атомов, находящихся в S -состояниях, в неоднородном магнитном поле, перпендикулярном к направлению их движения (схема опыта представлена на рис. 55). Щель КК выделяет узкий пучок атомов (чистый ансамбль), который после

прохождения через магнитное поле попадает на пластинку DD, где атомы оседают.

Исследуемая квантовая система S (атом) обладает собственным магнитным моментом μ_s и может находиться в двух различных спиновых состояниях, отвечающих двум значениям проекции спина на ось z , определяемую направлением магнитного поля (см. 12.2): $+\hbar/2$ и $-\hbar/2$. Ось x выберем в направлении движения атомов, а ось z — в направлении магнитного поля. Тогда оператор энергии взаимодействия собственного магнитного момента атома с магнитным полем $\vec{H}$ равен (см. рис. 55 и 24.2)

$$\hat{H}_I = -(\hat{\mu}_s \vec{H}) = -\frac{e}{m_0 c} \hat{s} \vec{H} = \frac{e\hbar}{2m_0 c} \hat{\sigma}_z H = \mu_0 \hat{\sigma}_z H, \quad (41.10)$$

где $\hat{s}$ — оператор спина; $\mu_0 = e\hbar/2m_0c$ — магнетон Бора (см. 25.4); $\hat{\sigma}_z$ — матрица Паули с собственными значениями ± 1 (см. 24.12). В первом приближении можно написать $H = H_0 + (\partial H/\partial z)_{z=0} z \equiv H_0 + zH'_0$, так что

$$\hat{H}_I \simeq \mu_0 (H_0 + zH'_0) \hat{\sigma}_z. \quad (41.11)$$

Неопределенность z -компоненты импульса атома, когда он покидает щель KK , будем учитывать чисто классически с помощью волнового пакета $f_0(z)$ *). Кроме того, будем пренебрегать неопределенностью Δt времени прохождения атома через магнитное поле, которая возникает потому, что атом, проходящий через определенную точку x , должен описываться указанным волновым пакетом**). Это время прохождения будем считать известным и равным $t_0 = l/u$, где l — длина магнита; u — скорость атома. Тогда начальную (до измерения) волновую функцию в согласии с общей изложенной выше теорией можно представить в виде

$$\psi_0 = f_0(z) (C_+ v_+ + C_- v_-), \quad (41.12)$$

где v_+ и v_- — волновые функции, описывающие состояния атома с проекциями спина $\pm \hbar/2$ и двумя соответствующими значениями $\sigma'_z = \pm 1$; C_+ и C_- — константы. Во время взаимодействия собственного магнитного момента атома с магнитным полем согласно (41.6) каждый из атомов будет описываться новой волновой функцией, равной

$$\psi = f_+(z, t) v_+ + f_-(z, t) v_-, \quad (41.13)$$

а временное уравнение Шредингера примет вид

$$i\hbar (\partial\psi/\partial t) = \hat{H}_I \psi \quad (41.14)$$

или в явной форме (см. (41.11) и (41.13))

$$i\hbar \left(\frac{\partial f_+}{\partial t} v_+ + \frac{\partial f_-}{\partial t} v_- \right) = \mu_0 (H_0 + zH'_0) (f_+ v_+ + f_- v_-). \quad (41.15)$$

*) Неопределенность Δp_{0z} достаточно мала, так как имеет место $\Delta p_{0z} \simeq \hbar/d$, где d — ширина щели KK , измеряемая с классической степенью точности.

**) Эта неопределенность времени по порядку величины равна $\Delta t \simeq \hbar/\Delta E$ (см. 7.2) и мала, поскольку энергия атома как целого здесь измеряется с классической степенью точности.

Приравнявая друг к другу коэффициенты, стоящие слева и справа в (41.15) при независимых функциях v_+ и v_- соответственно, получаем

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial f_+(z, t)}{\partial t} &= \mu_0 (H_0 + H'_0 z) f_+(z, t); \\ i\hbar \frac{\partial f_-(z, t)}{\partial t} &= \mu_0 (H_0 + H'_0 z) f_-(z, t). \end{aligned} \quad (41.16)$$

Как видно из (41.12), начальные условия при $t = 0$ для функций f_+ и f_- запишутся соответственно

$$f_+ = f_0(z) C_+; \quad f_- = f_0(z) C_- \quad (41.17)$$

Проинтегрировав дифференциальные уравнения (41.16) с учетом этих условий, получим

$$\begin{aligned} f_+ &= C_+ f_0(z) e^{(-i\mu_0/\hbar) (H_0 + H'_0 z) t_0}; \\ f_- &= C_- f_0(z) e^{(i\mu_0/\hbar) (H_0 + H'_0 z) t_0}, \end{aligned} \quad (41.18)$$

так что функция ψ согласно (41.13) равна

$$\psi = f_0(z) \left\{ C_+ e^{(-i\mu_0/\hbar) (H_0 + H'_0 z) t_0} v_+ + C_- e^{(i\mu_0/\hbar) (H_0 + H'_0 z) t_0} v_- \right\}. \quad (41.19)$$

Из (41.19) следует, что v_+ и v_- после прохождения атомов через магнитное поле умножатся на фазовые множители, зависящие от z . Поэтому коэффициенты при $iz/\hbar$ можно трактовать как импульсы, сообщаемые атомам магнитным полем. Из (41.19) видно, что этот дополнительный импульс у атома, обладающего проекцией спина, равной $+\hbar/2$ ($\sigma_z = +1$), будет равен $p_{z,+} = -\mu_0 H'_0 t_0$, а импульс, который получит атом с проекцией $-\hbar/2$ ($\sigma_z = -1$), будет равен $p_{z,-} = \mu_0 H'_0 t_0$, где $t_0 = l/u$. Изменяя эти импульсы, можно определить μ_0 , σ_z и, следовательно, $s'_z = (\hbar/2)\sigma'_z$.

Так как действие неоднородного магнитного поля приводит к разложению волновой функции атома ψ на две составляющие, отвечающие двум возможным его спиновым состояниям, то можно сделать вывод, что в опыте Штерна — Герлаха магнитное поле играет роль анализатора. О распределении вероятностей $|C_+|^2$ и $|C_-|^2$ найти атомы в различных спиновых состояниях можно судить по числу атомов, оседающих на пластинке DD (она играет здесь роль детектора).

Указанные выше дополнительные импульсы $p_{z,+}$ и $p_{z,-}$ можно измерить косвенно, находя путь атома за время, необходимое для достижения пластинки DD . Но для этого важно рассмотреть вопрос, при каком условии данный путь будет достаточно точно определен. С этой целью проследим, как ведут себя атомы, покидая магнитное поле. Разлагая начальную волновую функцию в интеграл Фурье по собственным функциям оператора импульса, направленного вдоль оси z , получаем

$$\psi_0 = \int g(p) (C_+ v_+ e^{ipz/\hbar} + C_- v_- e^{-ipz/\hbar}) dp. \quad (41.20)$$

Сразу же после того, как частицы покидают магнитное поле, аналогичное разложение даст следующий результат:

$$\begin{aligned} \psi = \int g(p) \{ & C_+ v_+ \exp [(i/\hbar) (p - \mu_0 H'_0 t_0) - i\mu_0 H_0 t_0/\hbar] + \\ & + C_- v_- \exp [(-i/\hbar) (p + \mu_0 H'_0 t_0) z + (i/\hbar) \mu_0 H_0 t_0] \} dp, \end{aligned} \quad (41.21)$$

где t_0 — такое же, как и в формуле (41.19). Очевидно, компоненты Фурье при положительной проекции спина будут относиться к колебаниям с частотой

$$\omega = \frac{p^2}{2m\hbar} = \frac{1}{2m} (p - \mu_0 H'_0 t_0)^2, \quad (41.22)$$

а при отрицательной проекции спина — с частотой

$$\omega = (1/2m) (p + \mu_0 H'_0 t_0)^2. \quad (41.23)$$

Волновая функция атома на выходе из магнитного поля принимает вид

$$\begin{aligned} \psi = \int g(p) \{ & C_+ v_+ \exp [(i/\hbar) [(p - \mu_0 H'_0 t_0) z - \mu_0 H_0 t_0 + \\ & + (t/2m)(p - \mu_0 H'_0 t_0)^2] + C_- v_- \exp [(-i/\hbar) [(p + \mu_0 H'_0 t_0) z + \\ & + \mu_0 H_0 t_0 - (t/2m)(p + \mu_0 H'_0 t_0)^2]] dp. \end{aligned} \quad (41.24)$$

Центр волнового пакета (41.24) находится там, где фаза имеет экстремальное значение, т. е. при

$$z_+ = (-H'_0 \mu_0 t_0/\hbar)t; \quad z_- = (H'_0 \mu_0 t_0/\hbar)t. \quad (41.25)$$

Если первоначальная неопределенность импульса Δp_0 значительно меньше, чем изменение импульса, приобре-

тенное при движении атома в магнитном поле, то естественное первоначальное распыление волнового пакета будет мало по сравнению с приобретенным импульсом, так что волновые пакеты, описывающие соответственно два различных движения атомов с проекциями спина $+\hbar/2$ и $-\hbar/2$, не будут перекрываться. Это может быть только при выполнении следующего условия:

$$\hbar t_0 \gg \Delta p_0 / \mu_0. \quad (41.26)$$

§ 42. ВОЗМУЩАЮЩИЕ И НЕВОЗМУЩАЮЩИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Под возмущающим измерением физической величины L , производимым над микрочастицей, подразумеваем такое ее измерение, при котором микрочастица переходит в другое состояние, полностью отличающееся от первоначального (см. 4.1). Как известно, оператор, изображающий физическую величину L , обладает определенным спектром собственных значений, которые являются возможными результатами ее измерения. Поэтому измерение ее даст одно из указанных собственных значений с одновременным переходом микрочастицы в состояние, описываемое принадлежащей этому значению собственной функцией или линейной комбинацией таких функций в случае вырождения. Если измеряются одновременно две физические величины, операторы которых не коммутируют, то измерения таких величин всегда возмущающие, так как не существует тогда состояния микрочастицы, волновая функция которой была бы одновременно и собственной функцией этих операторов. Результаты же измерения данных величин удовлетворяют соотношению неопределенностей. В этом случае микрочастица при измерении переходит в состояния, которые описываются волновыми пакетами.

С различными возмущающими измерениями мы уже встречались. Это измерения координаты у микрочастицы в опыте по дифракции электронов на щели, измерение местоположения микрочастицы в поле зрения микроскопа (см. 7.2), измерение импульса микрочастицы в эффекте Комптона и путем использования столкновения ее с фотоном. Приведем еще примеры возмущающих измерений физических величин.

Уделим внимание факту «гашения» интерференции при дифракции электронов на двух щелях (см. 2.7,

рис. 5), если определим экспериментально, через какую щель проходит каждый из дифрагируемых электронов. Обозначим через $\psi_1(r, t)$ волну де Бройля в данный момент времени t в точке r на экране, образующуюся в результате интерференции вторичных волн де Бройля от первой щели, если вторая щель будет закрыта, а через $\psi_2(r, t)$ — такую же результирующую волну де Бройля от второй щели, если первая щель будет закрыта. Тогда распределение вероятностей найти электрон в данный момент времени в любой точке r на экране будет задаваться функциями $|\psi_1(r, t)|^2$ и $|\psi_2(r, t)|^2$ в первом и втором случаях соответственно. Если же одновременно будут открыты обе щели, то это распределение будет задаваться формулой

$$|\psi_1(r, t) + \psi_2(r, t)|^2 = |\psi_1(r, t)|^2 + |\psi_2(r, t)|^2 + \\ + \psi_1^*(r, t) \psi_2(r, t) + \psi_1(r, t) \psi_2^*(r, t). \quad (42.1)$$

Два последних члена в (42.1) и описывают дифракцию электронов на двух щелях. Что же произойдет с этой дифракцией, если поставим опыт по установлению того, через какую щель проходит каждый из дифрагируемых электронов? Оказывается, что тогда два последних члена в (42.1) исчезнут. Это объясняется следующим. При экспериментальном установлении факта прохождения электрона через определенную щель надо измерить его местоположение. Допустим, что это сделаем с помощью микроскопа так, как описано в п. 4 из 7.2. Чем точнее при измерении будет локализован нами электрон, тем более узким пакетом волн де Бройля он должен после измерения описываться (возмущающее измерение). Эти пакеты от первой и второй щелей тогда уже почти или совсем не перекрываются, так что вышеупомянутые последние два члена в (42.1) будут очень малы или совсем исчезнут, вследствие чего интерференция волн де Бройля от двух щелей, распространяющихся одновременно, нарушается.

Аналогичный факт нарушения интерференции можно установить путем использования волновых функций (41.19) в рассмотренном выше эффекте Штерна — Герлаха. Напишем с помощью волновых функций выражение для среднего значения какой-то произвольной функции $\hat{g}(\hat{s})$, где $\hat{s}$ — оператор спина. Согласно (41.18) и (41.19) имеем

$$\begin{aligned} \overline{g(s)} = & \int |f_+(z)|^2 v_+^* \hat{g}(s) v_+ dz + \int |f_-(z)|^2 v_-^* \hat{g}(s) v_- dz + \\ & + \int f_+^*(z) f_-(z) v_+^* \hat{g}(s) v_- dz + \int f_-^*(z) f_+(z) v_-^* \hat{g}(s) v_+ dz. \end{aligned} \quad (42.2)$$

Но $\int |f_+(z)|^2 dz = P_+$ и $\int |f_-(z)|^2 dz = P_-$ представляют собой полные вероятности того, что атом описывается волновыми пакетами, отвечающими двум различным его спиновым состояниям с проекциями спина $+\hbar/2$ и $-\hbar/2$ соответственно. Тогда сумма двух первых членов в (42.2) может быть записана в виде $P_+ \overline{g_+(s)} + P_- \overline{g_-(s)}$, где $\overline{g_+(s)}$ и $\overline{g_-(s)}$ — средние значения функции $\hat{g}(s)$ в состояниях атома с $s'_z = +\hbar/2$ и $s'_z = -\hbar/2$. Последние два члена в (42.2) являются чисто интерференционными. Как показано в § 41, в том случае, когда проделаны достаточно точные измерения по обнаружению проекций спина у атомов, расстояние между центрами волновых пакетов $f_+(z)$ и $f_-(z)$ будет намного больше ширины этих пакетов. Отсюда следует, что произведения $f_+^*(z)f_-(z)$ и $f_-^*(z)f_+(z)$ очень малы, так что интерференционными членами в (42.2) можно пренебречь.

Если измеряем одновременно полный набор физических величин, например в трехмерном случае $\hat{L}$, $\hat{M}$ и $\hat{N}$, определяющих состояние микрочастицы, то *невозмущающим измерением* назовем такое, при котором состояние микрочастицы не изменяется. Необходимым условием невозмущающих измерений является коммутативность оператора Гамильтона микрочастицы с операторами $\hat{L}$, $\hat{M}$ и $\hat{N}$ (см. 8.14), причем оператор взаимодействия микрочастицы с измерительным прибором должен иметь вид

$$\hat{H}_I = \hat{H}_I(\hat{L}, \hat{M}, \hat{N}; X, Y, Z), \quad (42.3)$$

где X, Y, Z — координаты измерительного прибора. Если измеряется одна физическая величина $\hat{M}$, то для невозмущающего измерения необходимо, чтобы указанный оператор взаимодействия задавался (41.3), а волновая функция, описывающая состояние микрочастицы перед измерением, должна быть собственной функцией оператора $\hat{M}$. Тогда волновая функция должна удовлетворять следующим уравнениям:

перед процессом измерения —

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{0,m}(x, y, t)}{\partial t} = (\hat{H}_S + \hat{H}_A) \psi_{0,m}(x, y, t); \quad (42.4)$$

во время измерения —

$$i\hbar \frac{\partial \psi_m(x, y, t)}{\partial t} = (\hat{H}_S + \hat{H}_A + \hat{H}_I(\hat{M}, y)) \psi_m(x, y, t), \quad (42.5)$$

где индекс m указывает на то, что данная функция является собственной функцией оператора $\hat{M}$, принадлежащей собственному значению m .

Теория невозмущающих измерений пока находится в стадии разработки. Согласно [19] следует различать два типа квантовых измерений: прямое и косвенное. В первом случае измерительная схема состоит из двух звеньев: квантового и классического, а во втором — между квантовым и классическим звеньями имеется еще промежуточное звено. Им является так называемая *квантовая считывающая система* (КСС).

В [19] показано, что соотношение неопределенностей $\Delta E \Delta t \geq \hbar$, где $\Delta E = \Delta(E' - E)$ — неопределенность измерения энергии квантовой системы при измерении; Δt — длительность измерения, верно лишь в том случае, если оператор взаимодействия квантовой системы с измерительным прибором зависит от координат системы, т. е.

когда $\hat{H}_I = \hat{H}_I(x, y)$, где x — эти координаты, а y — координаты измерительного прибора. Если же имеем дело с невозмущающим измерением энергии, при котором $\hat{H}_I = \hat{H}_I(\hat{H}, y)$, где $\hat{H}$ — гамильтониан системы, то указанное соотношение неопределенностей не имеет места.

Пример. Приведем схему невозмущающего измерения (рис. 56), описанного в [19]. Схема состоит из короткозамкнутого контура сверхпроводящей катушки с самоиндукцией. Силу тока в катушке обозначим через $\dot{q} = dq/dt$. Вращающаяся рамка, помещенная рядом с катушкой, играет роль КСС. В ней течет ток $i(t)$ от источника с таким большим внутренним сопротивлением, что влиянием на $i(t)$ поля катуш-

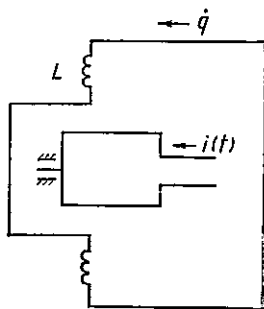


Рис. 56

ки можно пренебречь. Оператор полной энергии объединенной системы можно представить в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_q^2}{2L} + \hat{p}_q \hat{\Phi} g(t) + \frac{\hat{p}_\Phi^2}{2I} + \frac{Lg^2(t)\hat{\Phi}^2}{2}. \quad (42.6)$$

Здесь $\hat{p}_q$ — оператор обобщенного импульса системы (катушки), равный $\hat{p}_q = \hat{L}q - M_0 \hat{\Phi} \cdot i(t)$, где M_0 — коэффициент взаимоиндукции (при малых углах вращения рамки $\Phi \ll \pi$); $\hat{p}_\Phi = \hat{I}\Phi$ — оператор обобщенного импульса КСС, где I — момент инерции; $g(t)$ — параметр, определяющий взаимодействие катушки и рамки и равный $g(t) = M_0 i(t)/L$. Величина $Lg^2(t)/2$ имеет смысл жесткости.

Ставится задача об измерении импульса p_q . Так как $\hat{H}$ коммутирует с $\hat{p}_q$, а оператор взаимодействия пропорционален $\hat{p}_q$, то условие невозмущающего измерения выполнено. Используя формулу дифференцирования оператора по времени $d\hat{L}/dt = [\hat{H}, \hat{L}]$, получаем

$$\left. \begin{aligned} \dot{\hat{p}}_q(t) &= 0; \quad \dot{\hat{q}}(t) = (\dot{\hat{p}}_q(t)/L) + \hat{\Phi}(t)g(t); \\ \dot{\hat{p}}_\Phi(t) &= -Lg^2(t)\hat{\Phi}(t) - \hat{p}_q(t)g(t); \quad \dot{\hat{\Phi}}(t) = \hat{p}_\Phi(t)/J. \end{aligned} \right\} \quad (42.7)$$

Из (42.7) видно, что импульс p_q не меняется при включении и выключении тока $i(t)$ в рамке. Меняется же $\dot{q}$ во время взаимодействия катушки с КСС, так что эта величина не определена из-за неопределенности величины Φ . Однако при $g(t) = 0$, т. е. при выключении взаимодействия между катушкой и рамкой, значение $\dot{q}$ становится такое же, какое было до включения этого взаимодействия. Следовательно, измеряя изменение Φ во время взаимодействия, можно определить p_q , $\dot{q}$ и энергию рассматриваемой системы E до и после взаимодействия с КСС. После такого измерения имеют место соотношения $\dot{q}' = \dot{q}_0$ и $E' = E_0$, т. е. скорость и энергия сохраняют свои значения.

Теория невозмущающих измерений [19] позволяет установить новые соотношения неопределенностей

$$\Delta \epsilon \Delta E \geq (\pi/2\Delta t)^2; \quad (\Delta \epsilon + \Delta E) \Delta t \geq \hbar, \quad (42.8)$$

где ΔE — ошибка при невозмущающем измерении энергии; $\Delta \varepsilon$ — увеличение неопределенности энергии КСС.

Покажем, как получается первое из соотношений (42.8) на примере одномерного движения свободной микрочастицы при измерении ее энергии с помощью КСС. Перед измерением микрочастица при движении подчиняется обычному соотношению неопределенностей:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2. \quad (42.9)$$

Увеличение Δx появится при измерении скорости микрочастицы с помощью КСС, и за время Δt его можно представить в виде

$$\Delta x = \gamma \cdot \dot{\Delta x}_m \Delta t, \quad (42.10)$$

где $\dot{\Delta x}_m$ — максимальное значение неопределенности $\dot{\Delta x}(t)$ в интервале Δt ; γ — число меньше единицы. Подставляя (42.10) в (42.9) и несколько преобразуя, получаем

$$\dot{\Delta x}_m \Delta p \geq \hbar/2\gamma\Delta t. \quad (42.11)$$

Возведем левую и правую стороны (42.11) в квадрат, умножим и разделим на $2m_0$, где m_0 — масса микрочастицы. Если теперь учтем, что $m_0(\dot{\Delta x}_m)^2/2$ есть неопределенность изменения энергии исследуемой микрочастицы в процессе измерения и она не может быть больше $\Delta \varepsilon$ — неопределенности энергии КСС, то после всех указанных преобразований имеем

$$\Delta \varepsilon \Delta E \geq \hbar^2/4\gamma^2 (2\Delta t)^2. \quad (42.12)$$

Поскольку $\gamma < 1$, то первое из соотношений (42.8) будет выполнено (оценка γ для случая, когда в интервале Δt величина $\Delta x(t)$ гармонически зависит от времени, дает $\gamma \simeq 2/\pi$).

§ 43. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение остановимся кратко на двух вопросах: на ограниченности применения квантовых теорий и на познаваемости микромира.

43.1. О применимости квантовых теорий

Основной и самой простой из квантовых теорий является нерелятивистская квантовая механика. Как видно из вышеизложенного, она в принципе применима ко всем

микросистемам с конечным числом степеней свободы и в предположении, что в этих микросистемах явления превращения одних частиц в другие не имеют места. К таким системам можно отнести во многих случаях и атомные ядра. Поэтому квантовая механика широко используется в теоретической ядерной физике. Следует, однако, отметить, что квантовомеханические задачи по физике ядра гораздо сложнее, так как вследствие значительности константы ядерного взаимодействия применимость теории возмущений — основного метода приближенных расчетов в атомной физике — здесь ограничена.

Системы с бесконечным числом степеней свободы и взаимопревращаемость частиц рассматриваются в сугубо релятивистских квантовых теориях, какими являются квантовая электродинамика [7, 40] и квантовая теория полей [13, 51].

При написании основных уравнений квантовой электродинамики (см. (34.53) — (34.55)) упоминалось, что они решаются методом теории возмущений, причем в качестве параметра малости берется постоянная тонкой структуры $V\bar{a} \approx 1/\sqrt{137}$. Однако при расчете поправок высших приближений получаются расходящиеся интегралы. Эти расходимости возникают, по сути дела, при расчете электромагнитной массы электрона (электрон в квантовых теориях считается всегда точечным) и определении степени экранирования заряда электрона, вызванного так называемой *поляризацией* электронно-позитронного вакуума (см. 34.3). Расходимости устраняются путем так называемых *перенормировок* массы и заряда [7]. Вместо массы электрона m_0 и заряда e берут массу $m_0' \neq m_0$ и заряд $e' \neq e$, причем такие, которые должны получаться на опыте на расстояниях, значительно больших, чем $\hbar/m_0c$ (область локализации электронно-позитронных пар).

Как уже указывалось, квантовая электродинамика — это теория взаимодействий электромагнитного и электронно-позитронного полей. Предметом изучения здесь являются элементарные частицы — электроны, позитроны, фотоны и электромагнитные взаимодействия между ними. Для описания поведения всех элементарных частиц используется квантовая теория полей [13, 50]. Всех элементарных частиц (включая и античастицы) насчитывается значительно больше сотни. Если пренебречь очень слабыми гравитационными взаимодействиями, то существ-

вует три основных типа взаимодействий между этими частицами: 1) сильные, 2) электромагнитные и 3) слабые. Вероятности вызываемых ими процессов относятся друг к другу соответственно как $1 : 10^{-2} : 10^{-14}$. Легкие элементарные частицы — лептоны (электроны, позитроны, нейтрино, μ -мезоны) участвуют только в электромагнитных и слабых взаимодействиях, все остальные частицы — во всех трех типах взаимодействий.

По аналогии с квантовой электродинамикой квантовая теория полей рассматривает взаимодействия между различными элементарными точечными частицами сводит к рассмотрению взаимодействий соответствующих им волновых полей (систем с бесконечным числом степеней свободы). При разработке теории широко используется метод вторичного квантования в случае переменного числа частиц (см. 33.2), так как взаимопревращаемость элементарных частиц при больших их энергиях — явление довольно частое [35].

Квантовая теория поля не является еще завершенной теорией. Как и в квантовой электродинамике, при использовании теории возмущений появляются расходящиеся выражения, расходимости которых не всегда можно устранить приемом упомянутых выше перенормировок. Этих расходимостей в отдельных случаях можно избежать, используя метод дисперсионных соотношений [12] и метод Тамма — Данкова [39].

Построение перенормируемых вариантов в квантовой теории полей в последнее время основано на использовании калибровочной симметрии и калибровочных полей. Изложение теории калибровочной симметрии и калибровочных полей в полном объеме достаточно сложно и выходит за рамки настоящего пособия. Поэтому ограничимся рассмотрением лишь нескольких примеров ее приложения.

1. Требования симметрии играют важную ограничительную роль при построении строгой квантовой теории. С одним из таких требований мы уже встречались при получении релятивистских волновых уравнений — это требование симметрии теории при переходе от одной системы отсчета к любой другой, движущейся с постоянной скоростью относительно исходной (требование релятивистской инвариантности уравнений (см. 24.4)).

2. Как известно, уравнения для волновой функции, описывающей состояние микрочастицы, не меняются, если эту функцию умножить на произвольный постоян-

ный фазовый множитель $e^{i\alpha}$. Это пример симметрии уравнений относительно глобального фазового преобразования.

3. Можно обобщить симметрию такого типа на случай локального фазового преобразования, когда фазовый множитель зависит от координат и времени и имеет вид $e^{i\alpha(r,t)}$, если рассматривать волновое уравнение с учетом внешнего электромагнитного поля и использовать такую его калибровку, чтобы дополнительные члены в волновом уравнении, появившиеся из-за указанного фазового множителя, были компенсированы.

4. Как известно, все сильно взаимодействующие элементарные частицы могут быть объединены в отдельные изотопические мультиплеты. В один и тот же мультиплет входят частицы с близкими массами и одинаковыми спинами, но с различными электрическими зарядами. Если пренебречь электромагнитными взаимодействиями, то близость масс компонент мультиплета наводит на мысль, что сильное взаимодействие между частицами одинаково (не зависит от их электрических зарядов), т. е. имеет место так называемая изотопическая симметрия. Вывод о наличии такой симметрии получается как следствие требования инвариантности теории относительно вращения в «трехмерном изотопическом» пространстве. Локальная инвариантность же осуществляется путем использования определенных локальных калибровочных преобразований и введения калибровочных изовекторных полей.

Применение калибровочной симметрии и калибровочных полей в квантовой теории позволило объединить электромагнитные и слабые взаимодействия в электрослабые, о которых уже упоминалось (см. 34.7), а также далеко продвинуться по пути объединения электромагнитного, слабого, сильного и даже гравитационного взаимодействий (разработка теорий суперсимметрии и супергравитации).

43.2. О познаваемости микромира

Квантовая механика часто используется как база для построения различных систем философского идеализма. Уже обсуждались различные идеалистические выводы, сделанные философами на основе соотношения неопределенностей (см. 7.3). Поэтому остановимся кратко на других попытках такого же рода.

Из того, что частицы в системе одинаковых микрочастиц, например в атомах и молекулах, не различимы

по положениям и состояниям, философы-идеалисты делают вывод о принципиальной непознаваемости их. В действительности дело обстоит так. Согласно принципу материалистической диалектики о всеобщей связи и взаимозависимости явлений и предметов свойства частиц зависят от окружающей их среды и определяются последней. Одинаковые микрочастицы, образующие систему, теряют свои индивидуальные свойства. Создается новая система, обладающая новыми свойствами и новыми качественными характеристиками. Состояние ее определяется не индивидуальными свойствами входящих в нее частиц, а так называемыми числами заполнения состояний. Если частицы, образующие систему, сильно взаимодействуют друг с другом, вообще нет смысла говорить о состояниях отдельных частиц в этой системе (см. § 33).

О непознаваемости микромира философы-идеалисты делают вывод из того факта, что при измерении, например, импульса микрочастицы часто нельзя точно учесть влияние прибора на частицу (см., например, опыт с микроскопом, рис. 6). Это случай так называемого «неконтролируемого взаимодействия». На самом же деле «неконтролируемое взаимодействие» выражает лишь следующее. Точно описать состояние микрочастицы в терминах классической механики путем одновременного точного измерения ее импульса и положения невозможно (см. п. 4 в 7.2). Состояние микрочастицы определяется ее волновой функцией или матрицей плотности (см. дополнение II). Если эта волновая функция будет собственной функцией оператора импульса, то измерения последнего (и только его!) всегда можно выполнить точно и никакого «неконтролируемого взаимодействия» тогда не будет. Если же микрочастица находится в состоянии, описываемом некоторой суперпозицией собственных функций оператора импульса, то многократное измерение импульса частицы (выполненное на ансамбле частиц, находящихся в одном и том же состоянии, см. 6.4) даст различные результаты. Но эти результаты совсем не указывают на принципиальное «неконтролируемое взаимодействие», а выражают лишь тот факт, что микрочастицы подчиняются свойственному микромиру принципу суперпозиции состояний.

Известно, что по заданной волновой функции, описывающей какую-то микрочастицу, можно предсказать или точный результат измерения какой-то физической

величины L , характеризующей эту частицу (в том случае, если волновая функция будет собственной функцией оператора $\hat{L}$), или распределение вероятностей получить при измерении то или иное ее значение (если волновая функция не будет совпадать ни с одной собственной функцией оператора $\hat{L}$, см. 6.4). Последний статистический характер предсказаний результатов измерения какой-то физической величины по известной волновой функции, по мнению философов-идеалистов, указывает якобы на отсутствие принципа причинности в микромире. А по сути дела, в микромире мы встречаемся с качественно новым характером причинности по сравнению с макромиром, о чем уже упоминалось в 7.3.

Уделим внимание еще так называемому *принципу дополненности*, сущность которого состоит в следующем. Состояние микросистемы нельзя определить с помощью измерения полного набора канонически сопряженных независимых физических величин, как это делается в классической механике *). Ведь канонически сопряженные физические величины в квантовой механике удовлетворяют соотношению неопределенностей и их одновременно точно измерить невозможно. Поэтому имеются два альтернативных, взаимно дополняющих набора независимых физических величин, изображаемых взаимокommутующими операторами, и два соответствующих альтернативных набора измерительных приборов, с помощью которых физические величины каждого из наборов могут быть одновременно точно измерены. Число независимых физических величин, изображаемых взаимокommутующими операторами, в каждом наборе равно числу степеней свободы микросистемы, и измерение физических величин одного или другого набора, как известно (см. 8.2), может полностью определить состояние микросистемы, если волновая функция микросистемы будет общей собственной функцией операторов этих физических величин (если же нет, то поступаем так, как показано на примере одномерного движения микрочастицы в 8.2 и дополнении III).

Из рассмотренного здесь принципа дополненности философы-идеалисты делают вывод, что полнота описания поведения микросистемы отсутствует и, следовательно, микромир непознаваем и состояние микросистемы

*) Такое измерение в классической механике называется полным.

зависит от использования того или другого набора измерительных приборов (субъективный идеализм). На самом же деле принцип дополнительности указывает лишь на то, что понятие состояния микросистемы сильно отличается от понятия состояния макросистемы и методы определения этих состояний различны.

Наконец, следует отметить, что в противовес философам-идеалистам при изучении различных явлений мы исходим из положения материалистической диалектики о принципиальной познаваемости макро- и микромира и о существовании объективной, абсолютной истины. «С точки зрения современного материализма, т. е. марксизма,— писал В. И. Ленин,— исторически условны *пределы* приближения наших знаний к объективной, абсолютной истине, но *безусловно* существование этой истины, безусловно то, что мы приближаемся к ней» *).

*) Ленин В. И. // Полн. собр. соч. Т. 18. С. 138.

I. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Представление взаимодействия используется для тех микросистем, для которых оператор Гамильтона H можно разбить на две части: $H = H^{(0)} + W(x, t)$, где $H^{(0)}$ — оператор Гамильтона невзаимодействующих частей системы; $W(x, t)$ — оператор взаимодействия между ними. Тогда переход к так называемому представлению взаимодействия осуществляется путем преобразования

$$\psi(x, t) = e^{(-i/\hbar)H^{(0)}t} \Phi(x, t), \quad (1)$$

где $\psi(x, t)$ — волновая функция в представлении Шредингера, удовлетворяющая уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = (H^{(0)} + W(x, t)) \psi(x, t); \quad (2)$$

$\Phi(x, t)$ — волновая функция в представлении взаимодействия. Подставляя (2) в (1), получаем уравнение, которому она должна удовлетворять:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial t} = W_{\text{вз}}(x, t) \Phi(x, t), \quad (3)$$

где

$$W_{\text{вз}}(x, t) = e^{(-i/\hbar)H^{(0)}t} W(x, t) e^{(i/\hbar)H^{(0)}t} \quad (4)$$

есть оператор $W(x, t)$ в представлении взаимодействия. Нетрудно показать, что и любой оператор L , заданный в представлении Шредингера, при переходе к представлению взаимодействия принимает аналогичный вид, т. е. $L_{\text{вз}} = e^{(-i/\hbar)H^{(0)}t} L e^{(i/\hbar)H^{(0)}t}$. Дифференцируя оператор $L_{\text{вз}}$ по времени, находим

$$dL_{\text{вз}}/dt = [H^{(0)}, L_{\text{вз}}]. \quad (5)$$

На основании формул (3) и (5) можно сделать вывод, что представление взаимодействия является промежуточным между представлениями Шредингера и Гейзенберга. В представлении взаимодействия операторы зависят от времени так же, как они зависят от времени в представлении Гейзенберга с оператором Гамильтона $H^{(0)}$, а изменение волновой функции во времени в этом представлении обусловлено только оператором взаимодействия (см. 8.6).

II. МАТРИЦА ПЛОТНОСТИ

Матрица плотности используется главным образом для описания смешанного состояния частицы (см. 6.1 и 6.2), которому нельзя сопоставить одну определенную волновую функцию. Как приходим к определению матрицы плотности, покажем на примере смешанного ансамбля, в котором частицы могут находиться в состоянии, определенном последовательностью волновых функций $f_1(x)$, $f_2(x)$, ..., $f_N(x)$ с соответствующими вероятностями P_1 , P_2 , ..., P_N

(при условии $\sum_{i=1}^N P_i = 1$, см. 6.1). Найдем среднее значение физической величины, изображаемой оператором L , характеризующее данный ансамбль, в представлении некоторого оператора M с конечным числом ортонормированных собственных функций $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$, ..., $\varphi_{N'}(x)$. Если бы какая-то частица ансамбля находилась в определенном состоянии, описываемом волновой функцией $f_i(x)$, то среднее значение оператора L в этом состоянии было бы равно

$$\bar{L}(i) = \int f_i^*(x) L f_i(x) dx. \quad (1)$$

Переходя к M -представлению и учитывая соотношения

$$f_i(x) = \sum_{m=1}^{N'} a_{mi} \varphi_m(x); \quad f_i^*(x) = \sum_{n=1}^{N'} a_{ni}^* \varphi_n^*(x), \quad (2)$$

получаем

$$\begin{aligned} \bar{L}(i) &= \int \left\{ \sum_{m=1}^{N'} a_{mi}^* \varphi_m^*(x) L \sum_{n=1}^{N'} a_{ni} \varphi_n(x) \right\} dx = \\ &= \sum_{m=1}^{N'} \sum_{n=1}^{N'} a_{mi}^* L_{mn} a_{ni}. \end{aligned} \quad (3)$$

Среднее же значение физической величины, изображаемой оператором L и измеряемой на смешанном ансамбле, очевидно, будет равно

$$\bar{L} = \sum_{i=1}^N P_i \bar{L}^{(i)} = \sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^{N'} \sum_{n=1}^{N'} L_{mn} P_i a_{mi}^* a_{ni}. \quad (4)$$

Введем обозначение

$$\rho_{nm} = \sum_{i=1}^N P_i a_{mi}^* a_{ni}. \quad (5)$$

Тогда (4) можно записать:

$$\bar{L} = \sum_m \sum_n \rho_{nm} L_{mn} = Sp(\rho L), \quad (6)$$

где символ Sp означает след произведения матрицы ρ и L (сумма диагональных членов матрицы ρL). Матрица ρ с элементами, задаваемыми (5), называется *матрицей плотности*. Из (6) видно, что, зная матрицу плотности, можно вычислить среднее значение любой физической величины. Поэтому есть основание считать, что матрица плотности полностью определяет смешанное состояние частицы. Соотношение (6) может быть использовано для нахождения матрицы плотности. Матричные элементы вычисляются для различных операторов L теоретически, средние значения операторов находятся из эксперимента. Соотношения типа (6) представляют собой, по сути дела, линейные алгебраические уравнения для неизвестных матричных элементов ρ_{mn} . При решении уравнений учитывается равенство $\rho_{mn} = \rho_{nm}^*$, т. е. эрмитовость матрицы плотности, обусловленная вещественностью величины $\bar{L}$. Матрица плотности подчиняется также условию $Sp \rho = 1$, которое нетрудно получить из (6), полагая в нем $L = I$ и учитывая, что при $L = I$ элементы $L_{nn'} = \delta_{nn'}$.

Нами дано определение матрицы плотности в случае представления оператора M . Теперь зададимся целью определить матрицу плотности в координатном представлении также в одномерном случае. Как известно (см. 6.3), любой оператор L в представлении оператора M , обладающего непрерывным спектром собственных значений μ , в общем случае имеет вид интегрального оператора с ядром $L(\mu, \mu')$. В x -представлении этот оператор

запишем: $\int L(x', x) dx \equiv \int L_{xx} dx$. Здесь ядро интегрального оператора представляется в виде непрерывной матрицы. В этом случае формулы (1) и (3), а также (4) — (6) можно записать по аналогии в виде

$$\bar{L}^{(i)} = \iint dx' dx f_i^*(x') L_{x'x} f_i(x); \quad (7)$$

$$\bar{L} = \sum_{i=1}^N P_i \bar{L}^{(i)} = \sum_{i=1}^N P_i \iint dx dx' f_i^*(x') L_{x'x} f_i(x); \quad (8)$$

$$\bar{L} = \iint dx' dx \rho_{xx'} L_{x'x}, \quad (9)$$

где

$$\rho_{xx'} = \sum P_i f_i^*(x') f_i(x); \quad (10)$$

$$\bar{L} = Sp(\rho L). \quad (11)$$

Здесь $\rho_{xx'}$ — непрерывная матрица, также определяющая смешанное состояние частицы. Отметим, что из формулы (10) легко получить (6.6) (см. 6.1), если положить $x' = x$, т. е. диагональный элемент матрицы плотности равен плотности вероятности найти любую частицу ансамбля в точке x . Аналогичными свойствами обладает и матрица плотности ρ_{mn} (см. (5)). Диагональный матричный элемент ρ_{nn} даст нам $\omega(\mu_n)$ — вероятность получить при измерении физической величины M значение μ_n .

Найдем теперь нужную зависимость матрицы плотности по времени. Пусть при $t = 0$ функция $f_i(x, t = 0) \equiv f_i(x)$. Если какая-то частица находилась в начальный момент времени в чистом состоянии, то при $t > 0$ она будет также находиться в состоянии $f_i(x, t)$, которое можно определить, решая уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial f_i(x, t)}{\partial t} = \int H_{xx''} f_i(x'', t) dx''. \quad (12)$$

Аналогичному уравнению удовлетворяет сопряженная функция $f_i^*(x, t)$:

$$-i\hbar \frac{\partial f_i^*(x, t)}{\partial t} = \int H_{xx''}^* f_i^*(x'', t) dx''. \quad (13)$$

Вероятности P_i не зависят от времени. Поэтому матрица плотности

$$\rho_{xx'}(t) = \sum P_i f_i^*(x, t) f_i(x', t); \quad (14)$$

$$\frac{\partial \rho_{xx'}}{\partial t} = \sum P_i \frac{\partial f_i^*(x, t)}{\partial t} f_i(x', t) + \\ + \sum P_i \frac{\partial f_i(x', t)}{\partial t} f_i^*(x, t) = -[\hat{H}, \hat{\rho}_{x, x'}] \quad (14')$$

или в операторной форме:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -[\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (15)$$

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ ЧАСТИЦЫ ПЕРЕД ПРОЦЕССОМ ИЗМЕРЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕРЕНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН, ИЗОБРАЖАЕМЫХ НЕКОММУТИРУЮЩИМИ ОПЕРАТОРАМИ СО СПЛОШНЫМИ СПЕКТРАМИ НЕВЫРОЖДЕННЫХ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ

Простоты ради рассмотрим случай одномерного движения бесспиновой частицы вдоль оси x . Поставим задачу нахождения волновой функции этой частицы в начальный момент времени $\psi(x, t=0) \equiv \psi(x)$. Решив соответствующее временное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(x, t), \quad (1)$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона, найдем волновую функцию $\psi(x, t)$ в любой момент времени.

С целью определения функции $\psi(x)$ будем производить многократные измерения координаты x над одной частью достаточно большого чистого ансамбля частиц (см. 6.1), находящихся в одном и том же состоянии, описываемой этой функцией, а над второй частью ансамбля в тот же момент времени уже другим измерительным прибором произведем многократное измерение импульса $p_x \equiv p$. Операторы координаты $\hat{x}$ и импульса $\hat{p}$ не коммутируют, так как $[\hat{p}, \hat{x}] = 1$. В результате измерений найдем две функции $|\psi(x)|^2$ и $|c(p)|^2$ (а следовательно, $|\psi(x)|$ и $|c(p)|$), которые являются плотностями вероятностей получить при измерении координаты и импульса определенные их значения x и p . При этом, конечно, выполняются условия

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |c(p)|^2 dp = 1^* \quad (2)$$

Как известно, волновую функцию $\psi(x)$ можно разложить в интеграл Фурье по собственным функциям оператора импульса $\hat{p}$:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} c(p) e^{(i/\hbar)px} dp, \quad (4)$$

где $c(p)$ — волновая функция частицы в p -представлении (см. 6.2). Учитывая, что в общем случае функции $\psi(x)$ и $c(p)$ являются комплексными, т. е.

$$\psi(x) = |\psi(x)| e^{i\alpha(x)}; \quad c(p) = |c(p)| e^{i\beta(p)}, \quad (5)$$

где $\alpha(x)$ и $\beta(p)$ — неизвестные функции, для последних после подстановки (5) в (4) и выделения вещественной и мнимой частей равенства (4) получаем интегральные уравнения:

$$|\psi(x)| \cos \alpha(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} |c(p)| \cos\left(\frac{px}{\hbar} + \beta(p)\right) dp; \quad (6)$$

$$|\psi(x)| \sin \alpha(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} |c(p)| \sin\left(\frac{px}{\hbar} + \beta(p)\right) dp. \quad (6')$$

В общем случае решить уравнения (6) и (6') довольно сложно. Поэтому приведем из работы [17] решение интегральных уравнений (6) и (6') в частном случае, когда функции $\psi(x)$ и $c(p)$ задаются зависимостью Гаусса от их аргументов x и p в следующей форме:

$$|\psi(x)| = (\pi a^2)^{-1/4} e^{-(x-x_0)^2/2a^2}; \quad c(p) = \left(\frac{ka^2}{\pi\hbar^2}\right)^{1/4} \times \\ \times e^{(-ka^2/2\hbar^2)(p-p_0)^2}, \quad 0 < k < 1, \quad (7)$$

* Функции $|\psi(x)|^2$ и $|c(p)|^2$ находятся из соотношений

$$|\psi(x)|^2 = \frac{|\psi'(x)|^2}{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi'(x)|^2 dx}; \quad |c(p)|^2 = \frac{|c'(p)|^2}{\int_{-\infty}^{\infty} |c'(p)|^2 dp}, \quad (3)$$

где $|\psi'(x)|^2$ и $|c'(p)|^2$ берутся непосредственно из опыта.

при выполнении условий (2). Здесь x_0 и p_0 — средние значения координаты и импульса; a и k — параметры, определяющие степени локализации частицы. Указанные выше решения имеют вид

$$\psi_{\pm}(x) = (\pi a^2)^{-1/4} (\sqrt{k} \mp i\sqrt{1-k})^{1/2} \exp \left[\left\{ -\frac{(x-x_0)}{2a^2} \pm \frac{i(x-x_0)^2}{2a^2} \sqrt{\frac{1-k}{k}} \pm \frac{ip_0 x}{\hbar} + i\gamma \right\} \right]; \quad (8)$$

$$c_{\pm}(p) = \left(\frac{\hbar a^2}{\pi} \right)^{1/4} \exp \left[-\left\{ \frac{\hbar a^2}{2\hbar^2} (p-p_0)^2 \mp \frac{ia^3 \sqrt{k(1-k)}}{2\hbar^2} \mp \frac{ix_0(p-p_0)}{\hbar} + i\gamma \right\} \right], \quad (8')$$

где γ — произвольная вещественная постоянная. Таким образом, функции (8) и (8') определяются с точностью до произвольного постоянного фазового множителя $e^{i\gamma}$, что и должно быть согласно общим положениям квантовой механики (см. 5.1).

Функция $\psi_+(x)$ является решением поставленной задачи. Она равна волновой функции частицы в начальный момент времени, знание которой необходимо при решении уравнения (1). Функция же $\psi_-(x)$, оказывается, является решением обратной задачи, которая формулируется так: необходимо определить волновую функцию в момент времени $-t = 0$, знание которой позволяет найти волновую функцию $\psi(x, -t \neq 0)$ путем решения временного уравнения Шредингера, обращенного во времени, т. е. уравнения

$$-i\hbar \frac{\partial \psi(x, -t)}{\partial t} = \hat{H}(-t) \psi(x, -t). \quad (9)$$

Чтобы обосновать эту интерпретацию $\psi_-(x)$, используем ради простоты конкретный вид оператора Гамильтона, равного

$$\hat{H} = (\hat{p}^2/2m_0) + U(x), \quad (10)$$

где m_0 — масса частицы; $U(x)$ — ее потенциальная энергия.

Очевидно, имеют место равенства

$$\hat{H}(-t) \equiv \hat{H}(t); \quad \hat{H} = \hat{H}^*. \quad (11)$$

Взяв теперь комплексное сопряжение от уравнения (1), получим

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} = \hat{H}^* \psi^*(x, t). \quad (12)$$

Сравнивая (12) с (9) с учетом (11), видим, что должны выполняться соотношения

$$\psi(x, -t) = C \psi^*(x, t); \quad \psi_-(x) = C \psi_+^*(x), \quad (13)$$

где C — константа. Второе из соотношений действительно можно получить, исходя из выражения (8):

$$\psi_-(x; a, k, x_0, -p_0) = e^{2i\tau} \psi_+^*(x; a, k, x_0, p_0). \quad (14)$$

Знак параметра p_0 следует в функции ψ_- заменить на обратный по сравнению с функцией ψ_+ , так как при обращении времени $t \rightarrow -t$ импульс $\hat{p} = m_0(d\hat{x}/dt)$ заменяется на $-\hat{p}_0 = -m_0(d\hat{x}/dt)$ (заметим, что квадрат импульса $\hat{p}^2$ в (10), конечно, при $t \rightarrow -t$ знака не меняет).

IV. ПЕРЕХОД ОТ КВАНТОВЫХ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ К КЛАССИЧЕСКИМ

Пусть состояние частицы описывается волновой функцией $\psi(x, t)$, которая в каком-то определенном промежутке времени отлична от нуля в достаточно малой окрестности среднего значения координаты $\bar{x}$ (иначе говоря, состояние частицы описывается достаточно узким волновым пакетом). Если на частицу действует сила $F = -dU(x)/dx$, то квантовое уравнение движения для частицы согласно (8.59) имеет вид

$$m_0(d^2\bar{x}/dt^2) = \overline{(-dU(x)/dx)}, \quad (1)$$

где $\overline{(-dU(x)/dx)}$ — среднее значение силы; m_0 — масса частицы. Допустим, что функция $U(x)$ достаточно медленно меняется в окрестности точки $\bar{x}$, где волновая функция заметно отличается от нуля. Тогда, полагая $x = \bar{x} + \xi$ и учитывая, что

$$\frac{dU(\bar{x} + \xi)}{d\bar{x}} = \frac{dU(\bar{x} + \xi)}{d(\bar{x} + \xi)} \frac{d(\bar{x} + \xi)}{d\bar{x}} = \frac{dU(\bar{x} + \xi)}{d(\bar{x} + \xi)},$$

получаем

$$-\frac{dU(\bar{x})}{d\bar{x}} = \int \psi^*(\bar{x} + \xi, t) \frac{dU(\bar{x} + \xi)}{d\bar{x}} \psi(\bar{x} + \xi, t) d\xi. \quad (2)$$

Интегрирование в (2) производится по всему интервалу, где $\psi(x, t) \neq 0$.

Разложим $dU(\bar{x} + \xi)/d\bar{x}$ в ряд Тейлора в точке $\bar{x}$ и ограничимся тремя первыми членами разложения

$$\frac{dU(\bar{x} + \xi)}{d\bar{x}} = \frac{dU(\bar{x})}{d\bar{x}} + \frac{d^2U(\bar{x})}{d\bar{x}^2} \xi + \frac{1}{2} \frac{d^3U(\bar{x})}{d\bar{x}^3} \xi^2 + \dots \quad (3)$$

Вставляя (3) в (2) и принимая во внимание следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} \int \psi^* \psi d\xi &= \int \psi^* \psi dx = 1; \\ \int \psi^* \xi \psi d\xi &= \int \psi^* (x - \bar{x}) \psi dx = 0; \\ \int \psi^* \xi^2 \psi d\xi &= \int \psi^* (x - \bar{x})^2 \psi dx = (\Delta x)^2, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

имеем

$$m_0 \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = \frac{-dU(\bar{x})}{d\bar{x}} - \frac{1}{2} \frac{d^3U(\bar{x})}{d\bar{x}^3} (\Delta x)^2 - \dots \quad (5)$$

Второй член в правой стороне равенства (5) — чисто квантовый. Если можно им пренебречь, то, как видно из (5), в предположении, что вся масса частицы сосредоточена в точке $\bar{x}$, квантовое уравнение движения (5) перейдет в классическое:

$$m_0 \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = \frac{-dU(\bar{x})}{d\bar{x}}. \quad (6)$$

Из (5) вытекает, что этот переход возможен при выполнении условия

$$\left| \frac{dU(\bar{x})}{d\bar{x}} \right| \gg \frac{1}{2} \left| \frac{d^3U(\bar{x})}{d\bar{x}^3} \right| (\Delta x)^2, \quad (7)$$

т. е. при достаточно плавной зависимости U от x и малой пространственной протяженности упомянутого выше волнового пакета. Но условие (7) все же не является достаточным, чтобы частица двигалась по классическим законам.

Согласно последним аналогично соотношению (6) кинетическая энергия частицы должна равняться

$$T = \bar{p}^2 / 2m_0, \quad (8)$$

где $\bar{p} \equiv \bar{p}_x$ — среднее значение импульса частицы. Поэтому должно соблюдаться равенство

$$T = \frac{\overline{p^2}}{2m_0} = \frac{(\overline{p - \bar{p} + \bar{p}})^2}{2m_0} = \frac{\overline{p^2}}{2m_0} + \frac{(\overline{\Delta p})^2}{2m_0} \simeq \frac{\overline{p^2}}{2m_0} \quad (9)$$

(с учетом $\overline{(p - \bar{p})} = 0$), т. е.

$$(\overline{\Delta p})^2 \ll \overline{p^2}. \quad (10)$$

Из (10) следует, что квантовая частица может вести себя как классическая лишь при достаточно больших ее импульсах.

Вставляя $\overline{(\Delta x)^2}$ и $\overline{(\Delta p)^2}$, взятые из неравенств (7) и (10), в соотношение неопределенностей

$$(\overline{\Delta p})^2 (\overline{\Delta x})^2 \geq \hbar^2/4, \quad (11)$$

получаем еще одно условие, необходимое для того, чтобы квантовая частица подчинялась классическим законам движения:

$$\overline{p^2} \left| \frac{dU(\bar{x})}{d\bar{x}} \right| : \left| \frac{d^2U(\bar{x})}{d\bar{x}^2} \right| \gg \frac{\hbar^2}{8}. \quad (12)$$

Применим неравенство (12) для случая движения электрона по боровским круговым орбитам в водородоподобном атоме (см. 1.3). Тогда, полагая $x = r$, имеем согласно теории Бора

$$\begin{aligned} \frac{\overline{p^2}}{2m_0} &= \frac{Ze^2}{2r}; \quad \frac{dU(r)}{dr} = \frac{Ze^2}{r}; \\ \frac{d^2U(r)}{dr^2} &= -\frac{Ze^2}{r^3}; \quad \frac{d^3U(r)}{dr^3} = \frac{6Ze^2}{r^4}, \end{aligned} \quad (13)$$

где e — заряд электрона; Ze — заряд ядра. Подставляя $\overline{p^2}$, $dU(r)/dr$ и $d^2U(r)/dr^2$, взятые из равенств (13), в соотношение (12), имеем

$$r \gg \frac{3}{4} \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}, \quad r \gg \frac{3}{4} a, \quad (14)$$

где a — радиус первой боровской орбиты. Поскольку радиусы боровских орбит связаны с a зависимостью $r_n = n^2 a$, где n — квантовое число (см. (1.24)), то условие (14) выполнимо лишь для больших n . Таким образом, для больших квантовых чисел квантовая система ведет себя как классическая, как это и должно быть согласно принципу соответствия (см. 1.3).

В заключение еще раз отметим, что все выведенные нами условия, необходимые для перехода от квантовых

уравнений движения к классическим, верны лишь для определенного промежутка времени, когда эффект расщепления волнового пакета, описывающего частицу, еще незначителен (см. 2.5).

У. О РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЙ [10.20]

Перепишем уравнение (10.20) по отдельности:

$$(d^2\psi/dx^2) + \alpha(x_0 - x)\psi = 0 \text{ при } x_0 > x; \quad (1)$$

$$(d^2\psi/dx^2) - \alpha(x - x_0)\psi = 0 \text{ при } x_0 < x. \quad (1')$$

Прежде всего необходимо отметить, что такие уравнения можно формально получить при решении одномерной задачи о движении частицы в однородном потенциальном поле. Покажем это. Потенциальную энергию такой частицы в общем случае можно записать в виде $U(x) = -Fx + C$, где F — постоянная сила, действующая на частицу в таком поле; C — константа. Тогда уравнение Шредингера для этой частицы запишем в виде

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + (C - Fx) \right\} \psi(x). \quad (2)$$

Легко убедиться, что уравнение (2) сведется формально к уравнениям (1) и (1'), если разделить его на $-\hbar^2/2m_0$ и ввести обозначения $2m_0F/\hbar^2 = \alpha$ и $-2m_0(C - Fx)/\hbar^2 = \alpha(x - x_0)$.

Остановимся вначале на уравнении (1). Найдем такие его решения, асимптотика которых при $x_0 \gg x$ задавалась бы соотношением (10.16'). Как известно [3], такой асимптотикой могут обладать функции $\sqrt{\pi\xi/2} J_n(\xi)$, где $\xi = (1/\hbar) \int_x^{x_0} p dx$; $J_n(\xi)$ — функция Бесселя, поскольку имеет место

$$\sqrt{\frac{\pi\xi}{2}} J_n(\xi) \simeq \cos\left(\xi - \frac{n\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right). \quad (3)$$

Такой же асимптотикой будет обладать, очевидно, и функция

$$\psi_{x < x_0} = \frac{A'}{\sqrt{\rho}} \sqrt{\frac{\pi\xi}{2}} J_n(\xi). \quad (4)$$

Теперь потребуем, чтобы функция (3) удовлетворяла

уравнению (1) для x , близких к x_0 при $x < x_0$. Тогда согласно (10.18)

$$\xi = \frac{1}{h} \int_x^{x_0} p dx = \sqrt{\alpha} \int_x^{x_0} \sqrt{x_0 - x} dx = \frac{2\sqrt{\alpha}}{3} (x - x_0)^{3/2} \quad (5)$$

и функция (4) превратится в функцию

$$\psi_{x < x_0} = A' \sqrt{\frac{\pi(x_0 - x)}{3h}} J_n \left(\frac{2\sqrt{\alpha}}{3} (x_0 - x) \right)^{3/2}. \quad (6)$$

Обозначая новый аргумент функции (6) через ξ_1 и подставляя $\psi_{x < x_0}$ в уравнение (1), получаем для $J_n(\xi_1)$ следующее дифференциальное уравнение:

$$J_n''(\xi_1) + \frac{1}{\xi_1} J_n'(\xi_1) + \left(1 - \frac{1}{9\xi_1^2}\right) J_n(\xi_1) = 0. \quad (7)$$

Из теории функций Бесселя известно, что уравнению (7) удовлетворяют функции Бесселя с $n = \pm(1/3)$. Таким образом, решениями уравнения (1) будут функции

$$\psi_{x < x_0} = \sqrt{\pi\xi/2p} (AJ_{1/3}(\xi) + BJ_{-1/3}(\xi)). \quad (8)$$

Аналогично находим решения уравнения (1'). Ими будут функции

$$\psi_{x > x_0} = \sqrt{\pi\xi'/2p} (CI_{1/3}(\xi') + DI_{-1/3}(\xi')), \quad (9)$$

где $I_{1/3}$ и $I_{-1/3}$ — функции Бесселя от мнимого аргумента ξ' . Эти два решения должны в точке $x = x_0$ переходить друг в друга. В точках x , достаточно близких к x_0 , при разложении функций (8) и (9) в ряды можно ограничиться лишь первыми членами этих рядов, т. е. можно положить $J_n(\xi) = I_n(\xi) = 1/\Gamma(n+1) (\xi/2)^n$, где $\Gamma(n+1)$ — γ -функция. Сшивание функций (8) и (9) тогда дает

$$\begin{aligned} & \frac{A \sqrt{\pi} (3\alpha)^{1/6}}{h^{1/2} \Gamma(1/3)} (x_0 - x) + \frac{B \sqrt{\pi}}{h^{1/2} (3\alpha)^{1/6} \Gamma(2/3)} = \\ & = \frac{C \sqrt{\pi} (3\alpha)^{1/6}}{h^{1/2} \Gamma(1/3)} (x - x_0) + \frac{D \sqrt{\pi}}{h^{1/2} (3\alpha)^{1/6} \Gamma(2/3)}, \end{aligned} \quad (10)$$

откуда имеем $D = B$ и $C = -A$.

Если теперь учесть соотношение (3), асимптотическое поведение функций Бесселя от мнимого аргумента

$$I_n(\xi') \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi'}} \left(e^{i\xi'} + e^{-i\xi'} \cos \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) \right), \quad (11)$$

а также соотношения между константами D и B , C и A , то формулы (8) и (9) при больших ξ и ξ' примут вид

$$\psi_{x < x_0} = \frac{1}{\sqrt{p}} \left\{ A \cos \left(\xi - \frac{5\pi}{12} \right) + B \cos \left(\xi - \frac{\pi}{12} \right) \right\}; \quad (12)$$

$$\psi_{x > x_0} = \frac{1}{2\sqrt{p}} \left\{ (B - A) e^{i\xi'} + (B + A) \cos \frac{\pi}{6} e^{-i\xi'} \right\}. \quad (13)$$

Полагая в последних равенствах $B = A = a/\sqrt{3}$, получаем соотношения (10.21) и (10.23).

Для того чтобы определить аналитическое продолжение экспоненциально возрастающего решения (для $x > x_0$), достаточно положить $B = -A = b$ и получим формулы (10.22) и (10.24).

VI. ТРЕХМЕРНАЯ ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЯМА

Волновые функции и энергетические уровни частицы, находящейся в трехмерной потенциальной яме, вычисляются путем разделения переменных в исходном уравнении Шредингера и использования результатов расчетов в аналогичных одномерных задачах (см. 9.3). Пусть трехмерная потенциальная яма ограничена высоким потенциальным барьером, задаваемым соотношениями: $U(x, y, z) = 0$ для $0 < x < a$, $0 < y < b$ и $0 < z < c$ и $U(x, y, z) = \infty$ вне ямы. Тогда волновая функция $\psi(x, y, z)$ должна равняться нулю при $x \geq a$, $y \geq b$, $z \geq c$. Уравнение же Шредингера для нее имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) = \\ = E \psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (1)$$

Из (1) видно, что разделение переменных легко осуществляется, если положить

$$\psi(x, y, z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z). \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1) и деля обе стороны уравнения (1) на $\psi(x, y, z)$, получаем три одномерных уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E_1 \psi(x); \quad \frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \psi(y)}{dy^2} = E_2 \psi(y); \\ \frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} = E_3 \psi(z), \end{aligned} \quad (3)$$

где $E_1 + E_2 + E_3 = E$. Решения одномерных уравнений (3) известны (см. 9.3), и мы сразу же можем написать формулы для волновой функции $\psi(x, y, z)$ и энергетических уровней:

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \sin \frac{n_3 \pi z}{c}; \quad (4)$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0} \left\{ \left(\frac{n_1}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_3}{c} \right)^2 \right\}, \quad (5)$$

где $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Если трехмерная потенциальная яма имеет форму куба с ребром L , то формулы (4) и (5) примут вид

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L} \sin \frac{n_3 \pi z}{L}; \quad (4')$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (5')$$

VII. УРОВЕНЬ ФЕРМИ

Будем считать, что на каждый атом металла приходится по одному свободному электрону. Все эти электроны образуют «электронный газ». Предположим, что абсолютная температура $T = 0$ (металл не разогревается), а свободные электроны описываются волнами де Бройля, нормированными по кубу периодичности (см. (5.30) и (5.31)). Тогда электроны обладают импульсами p , определяемыми тремя квантовыми числами n_x, n_y, n_z , которые принимают целочисленные значения $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, и имеют место соотношения

$$p = \hbar k; \quad k_x = \frac{2\pi}{L} n_x; \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y; \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (1)$$

где L — длина ребра куба периодичности.

При достаточно большом L можно считать, что небольшое изменение числа возможных различных состояний электрона, обладающего компонентами импульса, лежащими в пределах $p_x, p_x + dp_x, p_y, p_y + dp_y$ и $p_z, p_z + dp_z$, будет задаваться в пространстве импульсов формулой

$$dN = (L/2\pi\hbar)^3 p^2 dp \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (2)$$

Теперь учтем, что электрон с определенным импульсом p может находиться в двух различных спиновых со-

стояниях с проекциями спина $s_z' = \pm \hbar/2$. Тогда dN , задаваемое (2), умножим на два и получим

$$dN' = 2dN = 2(L/2\pi\hbar)^3 p^2 dp \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (3)$$

Пусть p_0 — абсолютная величина какого-то определенного максимального значения импульса p . В этом случае для максимального числа $N'_{\max}$ возможных различных состояний электрона с импульсами $p \leq p_0$ будем иметь

$$N'_{\max} = \frac{2L^3}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_0} p^2 dp \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{L^3 p_0^3}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (4)$$

Так как согласно принципу запрета любое состояние может быть занято лишь одним электроном, то с учетом того, что при абсолютном нуле температуры состояния занимают электроны последовательно по мере возрастания импульса p , $N'_{\max}$ даст полное число электронов, обладающих импульсами $p \leq p_0$. Разделив $N'_{\max}$ на L^3 , имеем

$$n = p_0^3 / 3\pi^2 \hbar^3, \quad (5)$$

где n — число свободных электронов в единице объема, обладающих импульсами $p \leq p_0$ (отметим, что n не зависит от L). Кинетическая энергия, которой обладает электрон с импульсом p_0 при $T = 0$, соответствует так называемому уровню Ферми. Она равна с учетом (5)

$$E_F = \frac{p_0^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (6)$$

Допустим, что число свободных электронов в кристалле равно числу атомов в металле. Тогда число свободных электронов в единице объема можно подсчитать по формуле

$$n = (\rho/A)N, \quad (7)$$

где ρ и A — соответственно плотность и атомная масса металла; N — число Авогадро, т. е. число атомов в одном грамм-атоме, равное $6,02 \cdot 10^{23}$. Тогда для вольфрама, например, при $\rho = 19,3$ г/см³ и $A = 19,3$ получим по формуле (7) значение $n = 6,03 \cdot 10^{22}$. Подставляя это значение n в (6), после расчетов для уровня Ферми имеем $E_F \approx 6$ эВ. Поскольку работа выхода для вольфрама равна 4,5 эВ, то глубина потенциальной ямы будет равна приблизительно 10,5 эВ.

VIII. НОРМИРОВКА ШАРОВЫХ ФУНКЦИЙ И НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА

Найдем нормировочный множитель N_{lm} у шаровой функции

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad (1)$$

где присоединенная функция Лежандра $P_l^{|m|}$ равна

$$P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \equiv P_l^{|m|}(\xi) = (1 - \xi^2)^{|m|/2} (-1)^l \frac{d^{l+|m|}}{d\xi^{l+|m|}} (1 - \xi^2)^l. \quad (2)$$

Покажем вначале, что между функциями $P_l^m(\xi)$ и $P_l^{-m}(\xi)$ имеется связь:

$$P_l^m(\xi) = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} P_l^{-m}(\xi). \quad (3)$$

Очевидно, что равенство (3) будет выполняться в том случае, если с учетом (2) справедливо тождество

$$\begin{aligned} (l - |m|)! (\xi^2 - 1)^{|m|} \frac{d^{l+|m|}}{d\xi^{l+|m|}} (\xi^2 - 1)^l = \\ = (l + |m|)! \frac{d^{l-|m|}}{d\xi^{l-|m|}} (\xi^2 - 1)^l. \end{aligned} \quad (4)$$

Вследствие того, что функция $\Theta_m(\xi) \sim P_l^m(\xi)$, где $\xi = \cos \vartheta$, и удовлетворяет уравнению (12.12), в которое число m входит квадратично, должно иметь место $\Theta_m(\xi) = A\Theta_{-m}(\xi)$. Поэтому достаточно проверить тождество (4) лишь для одной из одинаковых степеней ξ , входящих в полиномы (4) справа и слева, допустим, для максимальных степеней $\xi^{2|m|}$. Тогда должно быть

$$(l - |m|)! \xi^{2|m|} \frac{d^{l+|m|}}{d\xi^{l+|m|}} \xi^{2l} = (l + |m|)! \frac{d^{l-|m|}}{d\xi^{l-|m|}} \xi^{2l}. \quad (5)$$

Действительно, если учесть, что $|m| \leq l$ и

$$\frac{d^k \xi^{2l}}{d\xi^k} = \frac{(2l)!}{(2l-k)!} \xi^{2l-k}, \quad (6)$$

равенство (5) сводится к тождеству.

Напишем теперь условие нормировки для функции $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$:

$$\begin{aligned} \int Y_l^{m*}(\vartheta, \varphi) Y_l^m(\vartheta, \varphi) d\Omega = \\ = \int_0^\pi |N_{lm}|^2 |P_l^m|^2 \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} |N_m|^2 |e^{im\varphi}|^2 d\varphi = 1. \end{aligned} \quad (7)$$

Очевидно, нормировочный коэффициент $N_m = 1/\sqrt{2\pi}$. Интеграл же по ϑ в (7) можно заменить на интеграл по ξ , где $\xi = \cos \vartheta$, и написать с учетом (3) в виде

$$\frac{(-1)^m (l+m)!}{(2^l l!)^2 (l-m)!} |N'_{lm}|^2 \int_{-1}^1 \left\{ \frac{d^{l-m}}{d\xi^{l-m}} (\xi^2 - 1)^l \right\} \times \\ \times \left\{ \frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}} (\xi^2 - 1)^l \right\} d\xi = 1. \quad (8)$$

Обозначая первый множитель под интегралом через u , второй — через dv , интеграл (8) можно интегрировать по частям: $\int_{-1}^1 u dv = uv|_{-1}^1 - \int_{-1}^1 v du$. После применения этого способа интегрирования $l+m$ раз получим

$$\frac{1}{(2^l l!)^2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} |N'_{lm}|^2 \int_{-1}^1 (1 - \xi^2)^l \frac{d^{2l} (\xi^2 - 1)^l}{d\xi^{2l}} d\xi = 1. \quad (9)$$

Согласно (6) $d^{2l} (\xi^2 - 1)^l / d\xi^{2l} = (2l)!$. Интеграл же в (9) равен

$$\int_{-1}^1 (1 - \xi^2)^l d\xi = \frac{(l!)^2 2^{2l+1}}{(2l+1)!}. \quad (10)$$

Из (9) и (10) вытекает

$$N'_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}. \quad (11)$$

С учетом (7) и (11) получим нормированные шаровые функции $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$, задаваемые формулами (12.33) и (13.11). Остановим наше внимание на некоторых свойствах присоединенных функций Лежандра P_l^m и шаровых функций Y_l^m . В качестве исходной формулы возьмем соотношение [5]

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2r \cos \vartheta + r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l P_l(\cos \vartheta) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} r^l P_l(\xi), \quad (12)$$

где $\sqrt{1 - 2r \cos \vartheta + r^2} \equiv \sqrt{1 - 2r\xi + r^2}$ представляет собой расстояние точки (x, y, z) от точки $(0, 0, 1)$; ϑ — угол между радиусом-вектором r и осью z . Соотношение (12) является разложением $1/r'$ в ряд Тейлора при

$r > 1$. Продифференцируем левую и правую стороны (12) по r :

$$\frac{\xi - r}{(1 - 2\xi r + r^2)^{3/2}} = \sum_l l r^{l-1} P_l(\xi). \quad (13)$$

Умножая (13) на $2r$ и складывая сторонами с (12), имеем

$$\frac{1 - r^2}{(1 - 2\xi r + r^2)^{3/2}} = \sum_l (2l + 1) r^l P_l(\xi). \quad (14)$$

Затем умножим (13) на r^2 , а (12) на r и также сложим сторонами:

$$\frac{r - \xi r^2}{(1 - 2\xi r + r^2)^{3/2}} = \sum_l (l + 1) r^{l+1} P_l \equiv \sum_l l r^l P_{l-1}. \quad (15)$$

Суммируя сторонами (15) и (13) с учетом (14), получаем соотношения между полиномами Лежандра:

$$(2l + 1) \xi P_l(\xi) = l P_{l-1}(\xi) + (l + 1) P_{l+1}(\xi). \quad (16)$$

Продифференцируем (12) по ξ и разделим на r :

$$\frac{1}{(1 - 2\xi r + r^2)^{3/2}} = \sum_l r^{l-1} \frac{dP_l(\xi)}{d\xi} \equiv \sum_l r^l \frac{dP_{l+1}(\xi)}{d\xi}. \quad (17)$$

Умножая (17) на $1 - r^2$ и сравнивая с (14), имеем еще одно соотношение между полиномами Лежандра:

$$(2l + 1) P_l(\xi) = \frac{dP_{l+1}(\xi)}{d\xi} - \frac{dP_{l-1}(\xi)}{d\xi}. \quad (18)$$

Если продифференцировать соотношение (18) m раз по ξ и умножить слева и справа на $(1 - \xi^2)^{(m+1)/2}$, получим важное соотношение между присоединенными функциями Лежандра:

$$(2l + 1) (1 - \xi^2)^{1/2} P_l^m(\xi) = P_{l+1}^{m+1}(\xi) - P_{l-1}^{m+1}(\xi). \quad (19)$$

Дифференцируя же m раз соотношение (16) и учитывая (19), имеем еще одну важную зависимость между присоединенными функциями Лежандра с различными значениями числа l :

$$(2l + 1) \xi P_l^m(\xi) = (l + 1 - m) P_{l+1}^m(\xi) + (l + m) P_{l-1}^m(\xi). \quad (20)$$

Умножая (19) и (20) на $e^{im\varphi}$, все члены в этих соот-

ношениях можно выразить через нормированные шаровые функции согласно формуле (12.33). Получим

$$\sin \vartheta Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \left(\sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1}^{m+1}(\vartheta, \varphi) - \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1}^{m+1}(\vartheta, \varphi) \right) e^{-i\varphi}; \quad (21)$$

$$\cos \vartheta Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l+m-1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1}^m(\vartheta, \varphi) + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1}^m(\vartheta, \varphi). \quad (22)$$

Шаровые функции Y_l^m удовлетворяют также следующим важным соотношениям:

$$(L_x \pm iL_y)Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \hbar \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)} Y_l^{m \pm 1}(\vartheta, \varphi). \quad (23)$$

Докажем правильность формулы (23) для случая верхнего знака в ней, т. е. рассчитаем действие оператора $L_x + iL_y$ на Y_l^m . С этой целью подействуем на $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ оператором $L_z(L_x + iL_y)$ и выполним некоторые преобразования с учетом коммутативных соотношений $L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y$ и $L_z L_y - L_y L_z = -i\hbar L_x$, вытекающих из (8.87). Итак, имеет место с учетом $L_z Y_l^m = m\hbar Y_l^m$

$$\begin{aligned} L_z(L_x + iL_y)Y_l^m &= (L_x + iL_y)(L_z + \hbar)Y_l^m = \\ &= (m+1)\hbar(L_x + iL_y)Y_l^m. \end{aligned} \quad (24)$$

Из (24) следует, что $(L_x + iL_y)Y_l^m$ — собственная функция оператора L_z , принадлежащая собственному значению $L_z = (m+1)\hbar$, т. е.

$$(L_x + iL_y)Y_l^m = c_{lm} Y_l^{m+1}. \quad (25)$$

Коэффициент c_{lm} можно найти, учитывая ортонормированность функции Y_l^m , из среднего значения оператора $(L_x - iL_y)(L_x + iL_y) = L_x^2 + L_y^2 - \hbar L_z = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z$. В самом деле, имеем

$$\begin{aligned} \overline{(L_x - iL_y)(L_x + iL_y)} &= \overline{Y_l^m (L^2 - L_z^2 - \hbar L_z) Y_l^m} = \\ &= \{l(l+1) - m(m+1)\}\hbar^2 = (l-m)(l+m+1)\hbar^2. \end{aligned} \quad (26)$$

Но должно быть

$$\begin{aligned} & \overline{(L_x - iL_y)(L_x + iL_y)} = \\ & = ((L_x + iL_y)Y_l^m, (L_x + iL_y)Y_{lm}) = |c_{lm}|^2. \end{aligned} \quad (27)$$

Сравнивая правые стороны (26) и (27), находим $c_{lm} = \hbar \sqrt{l(l-m)(l+m+1)}$. Вставляя c_{lm} в (25), видим, что одно из соотношений (23) доказано. Аналогично доказывается второе из этих соотношений.

IX. СИММЕТРИЯ И ИНТЕГРАЛЫ ДВИЖЕНИЯ

Покажем, что в квантовой механике имеется связь между интегралами движения квантовомеханической системы и определенными свойствами симметрии времени и пространства.

Однородность времени. Пусть какая-то замкнутая система, т. е. система, в которой частицы подчиняются одним внутренним силам взаимодействия, описывается волновой функцией $\psi(\mathbf{r}, t)$, которая подчиняется временному уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона.

Однородность времени означает: если система замкнута и начальные условия одинаковы, то все движения в системе будут одинаковы, независимо от того, какой момент времени выбран за начальный. Очевидно, что это будет тогда, когда оператор $\hat{H}$ не зависит явно от времени и, следовательно, будет интегралом движения (ведь $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$). В этом случае полная энергия системы или средние значения энергии сохраняются во времени (см. 8.4). Соответственно система находится в стационарном состоянии или в суперпозиции таких состояний.

Однородность пространства. Для простоты рассмотрим движение замкнутой системы вдоль оси x . Пусть $\psi(x)$ — волновая функция системы в определенный мо-

мент времени. Обозначим через $\hat{T}_{\delta x}$ оператор, действующий на $\psi(x)$ и являющийся оператором переноса (трансляции) координаты на очень малый отрезок δx , т. е.

$$\psi(x + \delta x) = \hat{T}_{\delta x} \psi(x). \quad (2)$$

Найдем этот оператор (называемый *инфинитезимальным оператором трансляции*). С этой целью разложим в ряд Тейлора $\psi(x + \delta x)$ в точке x и ограничимся двумя первыми членами разложения:

$$\psi(x + \delta x) = \psi(x) + \delta x \frac{d\psi(x)}{dx} = \left(1 + \delta x \frac{d}{dx}\right) \psi(x), \quad (3)$$

откуда следует

$$\hat{T}_{\delta x} = 1 + \delta x (d/dx) = 1 + (i\delta x/\hbar) \hat{p}, \quad (4)$$

где $\hat{p} \equiv \hat{p}_x = -i\hbar(d/dx)$ — оператор импульса. Очевидно, что оператор переноса на какой-то конечный отрезок a вдоль оси x имеет вид (см. (8.7) и (8.72))

$$\hat{T}_a = e^{i a \hat{p} / \hbar}. \quad (5)$$

Однородность пространства означает: свойства замкнутой системы не меняются при любом параллельном переносе системы как целого. Свойства же системы не будут меняться лишь в том случае, если оператор $\hat{T}_a$, а значит, и $\hat{p}$ будут интегралами движения. Итак, поскольку оператор $\hat{p}$ не зависит явно от времени, то

$$\hat{p} \hat{H} = \hat{H} \hat{p}. \quad (6)$$

Из соотношения (6), а следовательно, из однородности пространства согласно общей квантовомеханической теории (см. 8.4) следует: импульс замкнутой системы или среднее его значение сохраняется во времени (в зависимости от того, находится ли система в стационарном состоянии или в суперпозиции стационарных состояний).

Изотропность пространства. Пусть какая-то замкнутая система в заданный момент времени описывается волновой функцией $\psi(r)$. Как известно, поворот вокруг некоторой оси на бесконечно малый угол $\delta\varphi$ приводит к замене радиуса-вектора r на радиус-вектор r' , равный

$$r' = r + \delta\varphi (n \times r), \quad (6')$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор в направлении оси поворота. Найдем оператор поворота $\hat{R}_{\delta\varphi}$ на бесконечно малый угол $\delta\varphi$, путем воздействия которого на волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ получаем $\psi(\mathbf{r}')$, т. е.

$$\psi(\mathbf{r} + \delta\varphi(\mathbf{n} \times \mathbf{r})) = \hat{R}_{\delta\varphi}\psi(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Разлагая $\psi(\mathbf{r} + \delta\varphi(\mathbf{n} \times \mathbf{r}))$ в ряд Тейлора и ограничиваясь, как и в предыдущем случае, двумя первыми членами разложения, имеем

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \delta\varphi(\mathbf{n} \times \mathbf{r})) &= \psi(\mathbf{r}) + \delta\varphi \mathbf{n} (\mathbf{r} \times \nabla) \psi(\mathbf{r}) = \\ &= (1 + (i/\hbar) \delta\varphi \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}) \psi(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\hat{\mathbf{L}}$ — оператор орбитального момента количества движения. Таким образом, искомый оператор $\hat{R}_{\delta\varphi}$ равен

$$\hat{R}_{\delta\varphi} = 1 + (i/\hbar) \delta\varphi \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}}. \quad (9)$$

Оператор поворота на конечный угол φ получается путем умножения последовательных друг за другом операторов поворота на угол $\delta\varphi$ и равен

$$\hat{R}_{\varphi} = e^{(i/\hbar) \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{L}} \varphi}. \quad (10)$$

Изотропия пространства означает: свойства замкнутой классической или квантовой системы не должны зависеть от поворота системы координат на любой угол. Отсюда следует аналогично рассмотренному выше случаю требование, чтобы оператор $\hat{R}_{\varphi}$, а значит, и оператор орбитального момента количества движения $\hat{\mathbf{L}}$ были интегралами движения. Поскольку оператор $\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla)$ не зависит явно от времени, то чтобы быть интегралом движения, он должен коммутировать с оператором $\hat{H}$:

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{H} = \hat{H}\hat{\mathbf{L}}. \quad (11)$$

Так как $\hat{H}$ не зависит явно от времени и система может находиться лишь в стационарных состояниях или в их суперпозициях, то согласно (11) и орбитальный мо-

мент количества движения системы или его среднее значение сохраняются во времени.

Из изложенного выше можно сделать следующие выводы. Математическая формулировка законов сохранения энергии, импульса и момента количества движения является прямым следствием присущих пространству и времени свойств симметрии: однородности времени и пространства (равноправие всех моментов времени и точек пространства) и изотропности пространства (равноправие всех направлений). Поскольку эти свойства симметрии универсальны, а все физические явления протекают в пространстве и во времени как формах существования материи, то указанные законы сохранения являются универсальными: они в равной мере справедливы в микромире и макромире.

Х. НОРМИРОВКА РАДИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА

Как показано в 14.3, радиальная функция водородоподобного атома должна иметь вид

$$R_{nl}(r) = e^{-\lambda r} r^l \sum_{v=0}^{n_r} a_v r^v, \quad (1)$$

где n и l — главное и орбитальное квантовые числа; $n_r = n - l - 1$ — степень полинома. Поскольку

$$\lambda = \frac{\alpha}{2n} \equiv \frac{m_0 Z e^2}{\hbar^2 n} = \frac{Z}{na},$$

где a — радиус первой боровской орбиты, то, используя рекуррентное соотношение (14.28), для $R_{nl}(r)$ получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) = a_0 e^{(-Z/na)r} \cdot r^l \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{(n-l-1)}{1!(2l+2)} \left(\frac{2Zr}{na} \right) + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)} \left(\frac{2Zr}{na} \right)^2 + \dots \right. \\ \dots + (-1)^{n-l-2} \frac{(n-l-1)(n-l-2) \dots 3 \cdot 2}{(n-l-2)!(2l+2)(2l+3) \dots (n+l-1)} \left(\frac{2Zr}{na} \right)^{n-l-2} + \\ \left. + (-1)^{n-l-1} \frac{(n-l-1)(n-l-2) \dots 2 \cdot 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3) \dots (n+l)} \left(\frac{2Zr}{na} \right)^{n-l-1} \right\}. \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь a_0 — произвольная постоянная, определяемая путем наложения на $R_{nl}(r)$ условия нормировки. Из (2)

видно, что целесообразна замена переменной: $2Zr/na = \xi$. Тогда после некоторых упрощений радиальная функция примет вид

$$R_{nl}(\xi) = a'_0 e^{-\xi/2} \xi^l \left\{ 1 - \frac{(n-l-1)}{1!(2l+2)} \xi + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)} \xi^2 + \dots \right. \\ \left. + (-1)^{n-l-2} \frac{(n-l-1)!(n+l)}{(n-l-2)!(2l+2)(2l+3) \dots (n+l-1)(n+l)} \xi^{n-l-2} + \right. \\ \left. + (-1)^{n-l-1} \frac{1}{(2l+2)(2l+3) \dots (n+l)} \xi^{n-l-1} \right\} \equiv \\ \equiv a'_0 e^{-\xi/2} \xi^l u_{nl}(\xi), \quad (3)$$

где через $U_{nl}(\xi)$ обозначен полином в фигурных скобках. Как указывалось в 14.5, радиальная функция $R_{nl}(\xi)$ может быть выражена через обобщенный полином Лагерра $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ формулой (14.44):

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi), \quad (4)$$

где N_{nl} — нормировочная константа, которая определяется из условия нормировки

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr = N_{nl}^2 \left(\frac{na}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{2l+2} [L_{n+l}^{2l+1}(\xi)]^2 d\xi \equiv \\ \equiv N_{nl}^2 \left(\frac{na}{2Z} \right)^2 I_{nl} = 1. \quad (5)$$

Здесь через I_{nl} обозначен интеграл. Чтобы найти нормировочную константу N_{nl} , надо предварительно вычислить интеграл I_{nl} . Для упрощения взятия интеграла I_{nl} используем два выражения для $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\xi) = [(n+l)!]^2 \sum_{v=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^{v+1} \xi^v}{(n-l-1-v)!(2l+1+v)! v!} = \\ = \frac{-[(n+l)!]^2}{(2l+1)!} u_{nl}(\xi); \quad (6)$$

$$L_{n+l}^{2l+1}(\xi) = - \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} e^{\xi} \xi^{-(2l+1)} \frac{d^{n-l-1}}{d\xi^{n-l-1}} (e^{-\xi} \xi^{n+l}). \quad (7)$$

Формула (6) выводится путем использования соотношений (14.46) и (14.47), а справедливость формулы (7) подтверждается непосредственным расчетом. Подставляя в интеграл I_{nl} одну функцию $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ в виде полинома, задаваемого (6), а другую — в виде (7), получаем

$$I_{nl} = \frac{-[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \int_0^\infty \left\{ \sum_{v=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^{v+1} \xi^{v+1}}{(n-l-1-v)!(2l+1+v)!v!} \right\} \times \\ \times \frac{d^{n-l-1}}{d\xi^{n-l-1}} (e^{-\xi} \xi^{n+l}) d\xi. \quad (8)$$

Как видно из (8), подынтегральная функция представляет собой произведение полинома степени $n-l$ на производную порядка $n-l-1$ от функции $e^{-\xi} \xi^{n+l}$, равной нулю на пределах интегрирования 0, ∞ . Поэтому при интегрировании можно применить правило (3.18). Так как согласно (3.18) дифференцирование полинома производится $n-l-1$ раз, то в результате останутся отличными от нуля два его члена, степени которых больше (или равны) $n-l-1$. Тогда имеем

$$I_{nl} = \frac{-[(n+l)!]^3 (-1)^{n-l-1}}{(n-l-1)!} \int_0^\infty \left\{ \frac{(-1)^{n-l-1} (n-l-1)!}{1! (n+l-1)! (n-l-2)!} + \right. \\ \left. + \frac{(-1)^{n-l} (n-l) \dots 3 \cdot 2}{0! (n+l)! (n-l-1)!} \xi \right\} e^{-\xi} \xi^{n+l} d\xi. \quad (9)$$

После использования табличных интегралов типа $\int_0^\infty e^{-\xi} \xi^s d\xi = s!$ получим

$$I_{nl} = \{ [(n+l)!]^3 / (n-l-1)! \} \cdot 2n. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (5), окончательно находим для нормировочной константы N_{nl} с учетом (6) значение (14.48):

$$N_{nl} = - \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}. \quad (11)$$

XI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ ИЗОТРОПНОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

ИНТЕГРАЛОВ ДВИЖЕНИЯ $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ И $\hat{L}_z$

Ставится задача: решить уравнение Шредингера для изотропного гармонического осциллятора (см. 14.6):

$$\hat{H} \psi(r, \vartheta, \varphi) \equiv \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta + \frac{m_0 \omega_0^2 r^2}{2} \right) \psi(r, \vartheta, \varphi) = \\ = E \psi(r, \vartheta, \varphi). \quad (1)$$

Поскольку оператор $\hat{H}$ коммутирует с операторами $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ (см. 14.1), то их общую собственную функцию — волновую функцию изотропного гармонического осциллятора — можно представить в виде

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = (R(r)/r) Y_l^m(\vartheta, \varphi), \quad (2)$$

где $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ — шаровая функция, задаваемая (12.33). Подставляя (2) в (1), после преобразований и упрощений получаем для $R(r)$ дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{m_0 \omega_0^2 r^2}{2} \right) R(r) = 0. \quad (3)$$

Уравнение (3) напомним в безразмерной форме путем использования замены переменной $r = \xi x_0 \equiv \xi \beta_0$, где $\beta_0 = \sqrt{\hbar/m_0 \omega_0}$, так, как это делалось в (11.1). Имеем

$$\left\{ \frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 - \frac{l(l+1)}{\xi^2} + 2\varepsilon \right\} R(\xi) = 0, \quad (4)$$

где $\varepsilon = E/\hbar\omega_0$. Как указывалось в 14.6, решение дифференциального уравнения (4) можно получить в виде (14.62). С этой целью сначала в (4) произведем замену переменной $\xi^2 = z$, в результате чего получим

$$z \frac{d^2 R(z)}{dz^2} + \frac{1}{2} \frac{dR(z)}{dz} - \frac{l(l+1)}{4z} R(z) + \frac{\varepsilon}{2} R(z) = 0. \quad (5)$$

Затем представим $R(z)$ в виде

$$R(z) = e^{-z/2} z^{(l+1)/2} W(z). \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5) и полагая $\varepsilon = 2n + l + 3/2$, где $n = 0, 1, 2, \dots$, после преобразований и упрощений имеем

$$\left\{ z \frac{d^2}{dz^2} + \left(l + \frac{3}{2} - z \right) \frac{d}{dz} + n \right\} W(z) = 0. \quad (7)$$

Полученное дифференциальное уравнение (7) для функции $W(z)$, оказывается, совпадает по виду с дифференциальным уравнением

$$z \frac{d^2 \Phi(z)}{dz^2} + (c - z) \frac{d\Phi(z)}{dz} - a\Phi(z) = 0, \quad (8)$$

которому удовлетворяет вырожденная гипергеометрическая функция

$$F(a, c; z) = 1 + \frac{a}{c} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots \\ \dots + \frac{a(a+1) \dots (a+n-1)}{c(c+1) \dots (c+n-1)} \frac{z^n}{n!} + \dots, \quad (9)$$

где z принимает все конечные значения; параметр a произволен; параметр же c , как видно непосредственно из (9), не может быть равным нулю и не может иметь целочисленного отрицательного значения. Сравнивая (8) с (7), видим, что функция $W(z)$ пропорциональна вырожденной гипергеометрической функции, параметры которой $a = -n$ и $c = l + 3/2$, т. е. функции $F(-n, l + 3/2; z)$, и, следовательно, зависит от квантовых чисел n и l . Так как n — целое число, то $F(-n, l + 3/2; z)$, как видно из (9), будет полиномом степени n , что обеспечивает равенство нулю $R_{nl}(z)$ (а также $R_{nl}(\xi)$ и $R_{nl}(r)$) на бесконечности. С учетом всего вышеизложенного и соотношений (6) и (9) функцию $R_{nl}(z)$ с точностью до постоянного множителя можно записать в следующем виде:

$$R_{nl}(z) = N_{nl} e^{-z/2} z^{(l+1)/2} \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{n}{\left(l + \frac{1}{2} + 1\right) \cdot 1!} z + \right. \\ \left. + \frac{n(n-1) z^2}{\left(l + \frac{1}{2} + 1\right) \left(l + \frac{1}{2} + 2\right) \cdot 2!} + \dots \right. \\ \left. + \frac{(-1)^n n(n-1) \dots 2 \cdot 1 \cdot z^n}{\left(l + \frac{1}{2} + 1\right) \left(l + \frac{1}{2} + 2\right) \dots \left(l + \frac{1}{2} + n\right) n!} \right\}, \quad (10)$$

что совпадает с учетом равенства $z = \xi^2$ с выражением (14.62). Множитель N_{nl} определяется путем наложения на радиальную часть волновой функции (2) изотропного гармонического осциллятора условия нормировки:

$$\int_0^\infty \frac{1}{r^2} R_{nl}^2(r) r^2 dr = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) dr = \beta_0 \int_0^\infty R_{nl}^2(\xi) d\xi = 1. \quad (11)$$

С учетом замены переменной $\xi^2 = z$, (6) и (10) условие нормировки (11) можно записать следующим образом:

$$N_{nl}^2 \int_0^\infty \frac{\beta_0}{2} e^{-z} z^{l+1/2} F^2\left(-n, l + \frac{3}{2}; z\right) dz \equiv N_{nl}^2 I_{nl} = 1. \quad (12)$$

Таким образом, чтобы найти N_{nl} , надо взять интеграл I_{nl} . Аналогично, как это делалось в дополнении X, для взятия этого интеграла используем два выражения для функции $F(-n, l + 3/2; z)$: одно, задаваемое в (10) (выражение в фигурных скобках), и другое, задаваемое следующей формулой:

$$F\left(-n, l + \frac{3}{2}; z\right) = \frac{z^{-(l+1/2)} e^z (2l+1)!! 2^n}{[2(n+l)+1]!!} \times \\ \times \frac{d^n (z^{n+l+1/2} e^{-z})}{dz^n}, \quad (13)$$

проверяемой непосредственным расчетом. Подставляя $F(-n, l + 3/2; z)$ из (10) и (13) в интеграл I_{nl} , имеем

$$I_{nl} = \frac{\beta_0 (2l+1)!! \cdot 2^{n-1}}{[2(n+l)+1]!!} \times \\ \times \int_0^\infty \left\{ 1 - \frac{nz}{\left(l + \frac{1}{2} + 1\right) \cdot 1!} + \frac{n(n-1)z^2}{\left(l + \frac{1}{2} + 1\right)\left(l + \frac{1}{2} + 2\right) \cdot 2!} + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{(-1)^n \cdot 2^n z^n (2l+1)!!}{[2(n+l)+1]!!} \right\} \frac{d^n}{dz^n} (z^{n+l+1/2} e^{-z}) dz. \quad (14)$$

Как видно из (14), интеграл I_{nl} имеет вид интеграла, задаваемого левой частью формулы (3.18). Поскольку функция $z^{n+l+1/2} e^{-z}$ равна нулю на пределах интегрирования 0, ∞ , то, применяя правило (3.18) (интегрируя в I_{nl} n раз по частям), получаем

$$I_{nl} = \frac{\beta_0 [(2l+1)!!]^2 \cdot 2^{2n-1} n!}{[2(n+l)+1]!!^2} \int_0^\infty z^{n+l+1/2} e^{-z} dz. \quad (15)$$

Используя табличный интеграл типа $\int_0^\infty z^{n-1/2} e^{-z} dz = (2n-1)!! \sqrt{\pi}/2^n$, имеем

$$I_{nl} = \frac{\beta_0 [(2l+1)!!]^2 \cdot 2^{2n-1} \cdot n! [2(n+l)+1]!! \sqrt{\pi}}{[2(n+l)+1]!!^2 \cdot 2^{n+l+1}} = \\ = \frac{\beta_0 n! \cdot 2^{n-l-2} [(2l+1)!!]^2 \sqrt{\pi}}{[2(n+l)+1]!!}. \quad (16)$$

Зная I_{nl} , из (12) для нормировочного множителя N_{nl} получаем выражение

$$N_{nl} = \frac{2 \sqrt{[2(n+l)+1]!!}}{(2l+1)!! \sqrt{n! \beta_0 (\sqrt{\pi})} 2^{n-l}}. \quad (17)$$

**ХІІ. МАТРИЦА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ S ВОЛНОВОЙ
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ФУНКЦИИ ψ
ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ОДНОЙ
ИНЕРЦИАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ КООРДИНАТ К ДРУГОЙ**

Запишем уравнение Дирака в некоторой инерциальной системе координат:

$$(\gamma_k \nabla_k + \kappa) \psi = 0. \quad (1)$$

Осуществим переход к новой инерциальной системе координат (штрихованной), движущейся по отношению к первой вдоль оси x со скоростью v . Преобразование координат будет задаваться частным преобразованием Лоренца $x'_i = L_{ik} x_k$, где L — матрица Лоренца (24.28'). Поскольку ∇_k — четырехмерный вектор, он преобразуется, как координаты, и при переходе от нештрихованной системы координат к штрихованной его преобразование будет задаваться формулами

$$\nabla'_1 = \frac{\nabla_1 - i\beta \nabla_4}{k}; \quad \nabla'_2 = \nabla_2; \quad \nabla'_3 = \nabla_3; \quad \nabla'_4 = \frac{\nabla_4 + i\beta \nabla_1}{k}, \quad (2)$$

где $\beta = v/c$; $k = \sqrt{1 - \beta^2}$. Подставив (2) в (1), после несложных преобразований с учетом соотношений (24.22) и (24.23) и введения новой матрицы $\alpha_1 = i\gamma_4\gamma_1$, получим

$$\left\{ (\gamma_1 \nabla'_1 + \gamma_4 \nabla'_4) \left(\frac{1 - \alpha_1 \beta}{k} \right) + \gamma_2 \nabla'_2 + \gamma_3 \nabla'_3 + \kappa \right\} \psi = 0. \quad (3)$$

Умножая (3) слева на $(a + \alpha_1 b)$, где a и b — константы, имеем

$$\left\{ (\gamma_1 \nabla'_1 + \gamma_4 \nabla'_4) \left(\frac{a + \beta b}{k} - \alpha_1 \frac{(a\beta + b)}{k} \right) + \right. \\ \left. + (\gamma_2 \nabla'_2 + \gamma_3 \nabla'_3 + \kappa) (a + \alpha_1 b) \right\} \psi = 0. \quad (4)$$

Уравнение (4) в штрихованной системе координат должно иметь такой же вид, как (1), т. е.

$$(\gamma_k \nabla'_k + \kappa) \psi' = 0. \quad (5)$$

Отсюда из сравнения (5) с (4) вытекает

$$\frac{a + \beta b}{k} = a; \quad \frac{-(a\beta + b)}{k} = b. \quad (6)$$

Решая уравнения (6) относительно b , получаем

$$b = \frac{-a\beta}{k+1} \equiv \frac{a(k-1)}{\beta}. \quad (7)$$

Таким образом, волновая функция в штрихованной системе координат равна

$$\psi' = a \left(1 - \frac{\alpha_1 \beta}{1+k} \right) \psi. \quad (8)$$

Произведя аналогичный переход от уравнения (5) к уравнению (1), имеем

$$\psi = a \left(1 + \frac{\alpha_1 \beta}{1+k} \right) \psi'. \quad (9)$$

Из (8) и (9) следует

$$a^2 \left(1 - \frac{\beta^2}{(1+k)^2} \right) = 1, \quad (10)$$

откуда

$$a = \sqrt{\frac{1+k}{2k}} \quad (11)$$

и согласно (7)

$$b = \frac{\beta}{|\beta|} \sqrt{\frac{1-k}{2k}}. \quad (12)$$

После введения обозначений $\text{ch } \omega = 1/k$, $\text{sh } \omega = \beta/k$ константы a и b могут быть записаны: $a = \text{ch}(\omega/2)$ и $b = \text{sh}(\omega/2)$ и матрицу преобразования S в соотношении $\psi' = S\psi$ легко находим из соотношения (8). Она равна $S = \text{ch}(\omega/2) - \alpha_1 \text{sh}(\omega/2) = e^{-\alpha_1(\omega/2)}$, т. е. получается формула (24.35).

ХIII. ИНВАРИАНТНОСТЬ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ ПЕРЕНОСА, ТРЕХМЕРНОГО ВРАЩЕНИЯ, ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ИНВЕРСИИ И ПРИ ОБРАЩЕНИИ ВРЕМЕНИ

1. Преобразование четырехмерного переноса зададим соотношением

$$x'_k = x_k + a_k, \quad (1)$$

где $a_{\nu=1,2,3}$ — вещественные константы; $a_4 = i c \tau$ — чисто мнимая величина. Уравнение Дирака будет инвариантным при преобразовании (1), если оно в системах координат x_k и x'_k будет иметь одинаковую форму:

$$(\gamma_k \nabla_k + \kappa) \psi = 0; \quad (2)$$

$$(\gamma_k \nabla_k + \kappa) \psi' = 0, \quad (3)$$

причем

$$\psi' = S\psi, \quad (4)$$

где S — неособенная матрица (см. 24.4). Так как $\nabla_k' = \nabla_k$, то уравнение (3) с учетом (4) примет вид

$$(\gamma_k \nabla_k + \kappa) S\psi = 0. \quad (5)$$

Умножая уравнение (5) слева на S^{-1} и сравнивая с (2), получаем условия, которым должна удовлетворять матрица S :

$$S^{-1} \gamma_k S = \gamma_k; \quad \gamma_k S = S \gamma_k. \quad (6)$$

Из (6) видно, что матрица S должна коммутировать со всеми матрицами Дирака. Это возможно лишь в том случае, если $S = CI$, где C — постоянная; I — единичная матрица. Равенство $S = CI$ можно вывести, полагая

$$S = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{pmatrix} \quad (7)$$

и определяя все неизвестные матричные элементы a_{ik} непосредственно из уравнений (6) с точностью до произвольной постоянной. Постоянную C нетрудно найти, учитывая, что имеет место $\nabla_k' = \nabla_k$ и что решениями уравнений (2) и (3) будут соответственно волны де Бройля

$$\psi = \psi_0 e^{(-i/\hbar) (p_k x_k)}; \quad (8)$$

$$\psi' = \psi_0 e^{(-i/\hbar) (p_k x_k)}. \quad (9)$$

Из (8) и (9) следует, что имеет место

$$S = e^{(-i/\hbar) p_k a_k} I \quad (10)$$

или, как обычно пишется,

$$S = e^{(-i/\hbar) p_k a_k}. \quad (10')$$

Поскольку функции ψ и ψ' отличаются друг от друга постоянным фазовым множителем, то они описывают одно и то же состояние свободной частицы. Аналогично определяется матрица S и при преобразовании трехмерного переноса $x_v' = x_v + a_v$. Только константы a_k в (10) и (10') заменяются константами a_v .

2. Для простоты рассмотрим случай пространственного вращения вокруг оси $z \equiv x_3$, задаваемого преобразованием

$$\begin{aligned}x'_1 &= x_1 \cos \varphi + x_2 \sin \varphi; & x'_2 &= -x_1 \sin \varphi + x_2 \cos \varphi; \\x'_3 &= x_3; & x'_4 &= x_4,\end{aligned}\quad (11)$$

где φ — угол поворота. Поскольку ∇_k преобразуются как координаты, то имеет место

$$\begin{aligned}\nabla'_1 &= \nabla_1 \cos \varphi + \nabla_2 \sin \varphi; & \nabla'_2 &= -\nabla_1 \sin \varphi + \nabla_2 \cos \varphi; \\ \nabla'_3 &= \nabla_3; & \nabla'_4 &= \nabla_4.\end{aligned}\quad (12)$$

Согласно 24.4 и дополнению XII доказательство инвариантности уравнения Дирака при преобразовании поворота вокруг оси x_3 , задаваемого соотношениями (11), сводится к нахождению соответствующей матрицы S в равенстве (4). Так как матрица рассматриваемого преобразования поворота

$$L = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (13)$$

ортогональна, то для определения матрицы S можно использовать соотношение (24.34):

$$S^{-1} \gamma_m S = L_{mk} \gamma_k; \quad \gamma_m S = L_{mk} S \gamma_k, \quad k = 1, 2, 3, 4. \quad (14)$$

В нашем конкретном случае второе из соотношений (14) в явном виде запишется

$$\begin{aligned}\gamma_1 S &= S(\gamma_1 \cos \varphi + \gamma_2 \sin \varphi); & \gamma_2 S &= S(-\gamma_1 \sin \varphi + \gamma_2 \cos \varphi); \\ \gamma_3 S &= S \gamma_3; & \gamma_4 S &= S \gamma_4.\end{aligned}\quad (15)$$

Найдем S методом, использованным в XII. Напишем вначале обратное преобразование к (12):

$$\begin{aligned}\nabla_1 &= \nabla'_1 \cos \varphi - \nabla'_2 \sin \varphi; & \nabla_2 &= \nabla'_1 \sin \varphi + \nabla'_2 \cos \varphi; \\ \nabla_3 &= \nabla'_3; & \nabla_4 &= \nabla'_4.\end{aligned}\quad (16)$$

Умножая ∇_1 на $\gamma_2^2 = 1$ и ∇_2 на $\gamma_1^2 = 1$ и подставляя (16) в (2), после простых преобразований имеем

$$\begin{aligned}&\{(\gamma_1 \nabla'_1 + \gamma_2 \nabla'_2)(\cos \varphi + \gamma_1 \gamma_2 \sin \varphi) + \\ &+ \gamma_3 \nabla'_3 + \gamma_4 \nabla'_4 + \kappa\} \psi = 0.\end{aligned}\quad (17)$$

Умножим (17) слева на $(a + \gamma_1 \gamma_2 b)$, где a и b — константы. Получим с учетом антикоммутативности матриц γ_i и γ_k следующее уравнение:

$$\{(\gamma_1 \nabla'_1 + \gamma_2 \nabla'_2) [(a \cos \varphi + b \sin \varphi) + \gamma_1 \gamma_2 (a \sin \varphi - b \cos \varphi)] + (\gamma_3 \nabla'_3 + \gamma_4 \nabla'_4 + \kappa) (a + \gamma_1 \gamma_2 b)\} \psi = 0. \quad (18)$$

Выберем теперь константы a и b , чтобы имело место

$$a \cos \varphi + b \sin \varphi = a; \quad a \sin \varphi - b \cos \varphi = b. \quad (19)$$

Выразим b через a из второго уравнения (19):

$$b = \frac{a \sin \varphi}{1 + \cos \varphi} = a \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}. \quad (20)$$

Из (18) следует с учетом (20), что матрица S равна

$$S = a(1 + \gamma_1 \gamma_2 \operatorname{tg}(\varphi/2)). \quad (21)$$

Применяя такой же метод расчета матрицы S^{-1} (рассматривая переход от уравнения (3) к (2)), имеем

$$S^{-1} = a(1 - \gamma_1 \gamma_2 \operatorname{tg}(\varphi/2)). \quad (22)$$

Из соотношения $S^{-1}S = 1$ найдем константу a :

$$a^2(1 - (\gamma_1 \gamma_2)^2 \operatorname{tg}^2(\varphi/2)) = a^2(1 + \operatorname{tg}^2(\varphi/2)) = 1,$$

откуда

$$a = \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right). \quad (23)$$

Итак, окончательно с учетом соотношения (23) получим

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} + \gamma_1 \gamma_2 \sin \frac{\varphi}{2} = \cos \frac{\varphi}{2} + i \sin \frac{\varphi}{2} \Sigma_3. \quad (24)$$

3. Доказательство инвариантности уравнения Дирака при преобразовании пространственной инверсии сводится также к нахождению неособенной матрицы S в (4). Поскольку матрица рассматриваемого преобразования L ортогональна (в ней отличны от нуля лишь диагональные элементы $L_{11} = L_{22} = L_{33} = -1$, $L_{44} = 1$), то и здесь можно использовать второе из соотношений (14). Имеем

$$\gamma_v S = -S \gamma_v, \quad v = 1, 2, 3; \quad \gamma_4 S = S \gamma_4. \quad (25)$$

Из (25) и свойств матриц γ_i, γ_k вытекает, что

$$S = \lambda \gamma_4, \quad (26)$$

где λ — константа.

4. Аналогично находится матрица преобразования волновой функции ψ и тем самым доказывается инвариантность уравнения Дирака при обращении времени. В этом случае отличными от нуля будут следующие элементы ортогональной матрицы преобразования L : $L_{11} = L_{22} = L_{33} = 1$; $L_{44} = -1$. Второе из соотношений (14) тогда примет вид

$$\gamma_\nu S = S \gamma_\nu, \nu = 1, 2, 3; \gamma_4 S = -S \gamma_4. \quad (27)$$

Нетрудно заметить, что этим матричным уравнениям удовлетворяет матрица

$$S = \lambda' \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3, \quad (28)$$

где λ' — константа. Константы λ' и λ могут принимать четыре различных значения ± 1 и $\pm i$ в зависимости от свойств спиноров, из которых состоит биспинор ψ [7].

Следует отметить, что непосредственная подстановка матрицы S в виде (7) в матричные уравнения (25) и (27) с последующим нахождением матричных элементов a_{ik} подтверждает их структуру, задаваемую соответственно (26) и (28).

ХІV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ФОЛДИ — ВУСАЙЗЕНА. «ДРОЖАНИЕ» ЭЛЕКТРОНА

Основная цель использования представления Фолди — Вусайзена — это получить оператор Гамильтона $H = c \vec{\alpha} \vec{p} + m_0 c^2 \alpha_4$ в таком виде, в котором отсутствовали бы матрицы $\vec{\alpha}$, связывающие в уравнении Дирака (26.2) компоненты волновой функции ψ_1, ψ_2 с компонентами ψ_3 и ψ_4 . В этом представлении уравнение Дирака, в котором волновая функция является биспинором, разбивается на два уравнения для спиноров $\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$. Как известно (см. (6.29)), перевод оператора A из одного представления в другое задается формулой $A' = S^{-1} A S$, где S — унитарный оператор, удовлетворяющий равенству $S^{-1} S = I$. В представлении Фолди — Вусайзена производятся следующие замены в уравнении Дирака:

$$H \rightarrow H' = e^{iS} H e^{-iS}; \quad (1)$$

$$\psi \rightarrow \psi' = e^{iS} \psi, \quad (2)$$

где

$$S = -\frac{i}{2|\mathbf{p}|} \alpha_4 (\vec{\alpha} \mathbf{p}) \operatorname{arctg} \frac{|\mathbf{p}|}{m_0 c}. \quad (3)$$

В результате подстановки (3) в (1) после преобразований получим

$$H' = \alpha_4 c \sqrt{\mathbf{p}^2 + m_0^2 c^2} \equiv \alpha_4 E_p. \quad (4)$$

Положим

$$\psi' = \psi^{(+)\prime} + \psi^{(-)\prime}, \quad (5)$$

где

$$\psi^{(\pm)\prime} = (1/2) (1 \pm \alpha_4) \psi'. \quad (6)$$

Тогда уравнение $H'\psi' = E\psi'$ разбивается на два:

$$H'\psi^{(+)\prime} = E_p \psi^{(+)\prime}; \quad (7)$$

$$H'\psi^{(-)\prime} = -E_p \psi^{(-)\prime}. \quad (8)$$

Если оператор координаты x_ν (оператор умножения) переведем из представления Фолди — Вусайзена в представление Дирака, то формула (1) изменится:

$$\hat{X}_\nu = e^{-iS} x_\nu e^{iS} = x_\nu + i\hbar c \frac{\alpha_4 \vec{\alpha}}{2E_p} - i\hbar \frac{\alpha_4 (\vec{\alpha} \mathbf{p}) \mathbf{p} + i(\vec{\sigma} \times \mathbf{p}) |\mathbf{p}|}{2E_p(E_p + m_0 c^2) |\mathbf{p}|}. \quad (9)$$

Нетрудно показать, что оператор $\hat{X}_\nu$ удовлетворяет следующим операторным соотношениям:

$$[\hat{X}_\nu, \hat{X}_\mu] = 0; [\mathbf{P}_\nu, \hat{X}_\mu] = \delta_{\nu\mu}; \quad (10)$$

$$\frac{d\hat{X}_\nu}{dt} = [\hat{H}, \hat{X}_\nu] = \frac{\mathbf{p}}{E_p} \frac{m_0 c^2 \alpha_4 + c \vec{\alpha} \mathbf{p}}{E_p}. \quad (11)$$

Из (11) видно, что собственные значения $d\hat{X}_\nu/dt$ уже будут меньше c . Средние же значения скорости, конечно, будут одинаковы в обоих представлениях.

В связи с определением оператора скорости $\hat{v}_\nu = c \hat{\alpha}$ уделим внимание чисто теоретическому эффекту — «дрожанию» релятивистского электрона (так называемому «дрожанию» Шредингера). Используя оператор скорости $dx_\nu/dt = c \alpha_\nu$, найдем оператор ускорения

$$\frac{d^2 x_v}{dt^2} = c \frac{d\alpha_v}{dt} = \frac{2iH}{\hbar} \frac{dx_v}{dt} - \frac{2ic^2 p_v}{\hbar}. \quad (12)$$

Поскольку H и x_v не зависят явно от времени, то

$$\frac{d^2 x_v}{dt^2} = \left[H, \frac{dx_v}{dt} \right] = \frac{-2}{i\hbar} H \frac{dx_v}{dt}. \quad (13)$$

Интегрируя последнее уравнение, получаем

$$\frac{dx_v}{dt} = \left(\frac{dx_v}{dt} \right)_{t=0} e^{(-2i/\hbar)Ht}. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (12) и учитывая операторное равенство $H^{-1} = H/E^2$, для dx_v/dt окончательно будем иметь

$$\frac{dx_v}{dt} = \frac{i\hbar c}{2} \left(\frac{dx_v}{dt} \right)_{t=0} e^{(-2i/\hbar)Ht} \frac{H}{E^2} + \frac{c^2 p_v H}{E^2}. \quad (15)$$

Из (15) видно, что оператор скорости гармонически зависит от времени. Частота его колебаний очень велика и равна по меньшей мере $2m_0 c^2/\hbar$, поэтому в реальных экспериментах такое «дрожание» наблюдать трудно.

ХV. К ТЕОРИИ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

Покажем, что если оператор момента количества движения частицы удовлетворяет обычным коммутативным соотношениям для моментов

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= -J_z; [J_y, J_z] = -J_x; \\ [J_z, J_x] &= -J_y; [J^2, J_x] = [J^2, J_y] = [J^2, J_z] = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

то собственные значения оператора J^2 равны $j(j+1)\hbar^2$, где j принимает целые или полуцелые положительные значения, а собственные значения оператора проекции момента количества движения J_z равны $m_j \hbar$, где $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$.

Напишем уравнения для собственных функций и собственных значений операторов J^2 и J_z :

$$J^2 \Phi_{J^2, J_z} = J^2 \Phi_{J^2, J_z}; \quad J_z \Phi_{J^2, J_z} = J_z' \Phi_{J^2, J_z}. \quad (2)$$

(В дальнейшем индексов у Φ писать не будем.) Докажем неравенство $J_z'^2 \leq J^2$. С этой целью напишем выражение для среднего значения оператора $J_x^2 + J_y^2$ в состоянии частицы, описываемой волновой функцией Φ :

$$\overline{(J_x^2 + J_y^2)} = (\Phi, (J_x^2 + J_y^2) \Phi) = (J_x \Phi, J_x \Phi) + (J_y \Phi, J_y \Phi) \geq 0. \quad (3)$$

Однако

$$\begin{aligned} \overline{(J_x^2 + J_y^2)} &= \overline{(J^2 - J_z^2)} = (\Phi, (J^2 - J_z^2) \Phi) = \\ &= (J^2 - J_z'^2) (\Phi, \Phi), \end{aligned}$$

откуда ввиду $(\Phi, \Phi) \geq 0$ и (3) следуют неравенства

$$J_z'^2 \leq J^2; \quad |J_z'| \leq \sqrt{J^2}. \quad (4)$$

Ввиду коммутативных соотношений (1) имеет место (см. дополнение VIII)

$$J_z(J_x + iJ_y) \Phi = (J_z' + \hbar)(J_x + iJ_y) \Phi. \quad (5)$$

Это означает, что $(J_x + iJ_y)\Phi$ является собственной функцией оператора J_z , принадлежащей собственному значению его, равному $J_z' + \hbar$. Аналогично можно показать, что функции $(J_x + iJ_y)^2\Phi, \dots, (J_x + iJ_y)^v\Phi, \dots$ принадлежат собственным значениям оператора J_z , равным $J_z' + 2\hbar, J_z' + 3\hbar, \dots$. Вследствие условия (4) эта возрастающая последовательность собственных значений должна обрываться для какого-то максимального значения $J_z' + v\hbar$. Для собственной функции $(J_x + iJ_y)^v\Phi$, принадлежащей этому собственному значению, должно соблюдаться равенство

$$(J_x + iJ_y)(J_x + iJ_y)^v\Phi = 0. \quad (6)$$

Поддействуем на (6) оператором $(J_x - iJ_y)$. Тогда получим

$$\begin{aligned} &(J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y)(J_x + iJ_y)^v\Phi = \\ &= \{J^2 - (J_z' + v\hbar)^2 - \hbar(J_z' + v\hbar)\}(J_x + iJ_y)^v\Phi = 0, \end{aligned}$$

откуда вследствие $(J_x + iJ_y)^v\Phi \neq 0$

$$J^2 - (J_z' + v\hbar)^2 - \hbar(J_z' + v\hbar) = 0. \quad (7)$$

Исходя из соотношения

$$\begin{aligned} J_z(J_x - iJ_y) \Phi &= (J_x - iJ_y)(J_z - \hbar) \Phi = \\ &= (J_z' - \hbar)(J_x - iJ_y) \Phi, \end{aligned} \quad (8)$$

аналогично можно показать, что функции $(J_x - iJ_y)^2\Phi, (J_x - iJ_y)^3\Phi, \dots$ являются собственными функциями опе-

ратора J_z , принадлежащими собственным значениям $J'_z - 2\hbar, J'_z - 3\hbar, \dots$. Из-за условия (4) последовательность этих собственных значений должна оборваться на каком-то минимальном значении $J'_z - \nu'\hbar$. Для соответствующей собственной функции $(J_x - iJ_y)\nu'\Phi$ должно соблюдаться равенство

$$(J_x - iJ_y)(J_x - iJ_y)\nu'\Phi = 0. \quad (9)$$

Поддействовав на (9) оператором $J_x + iJ_y$, имеем

$$(J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y)(J_x - iJ_y)\nu'\Phi = \\ = \{J'^2 - (J_z - \nu'\hbar)^2 + \hbar(J_z - \nu'\hbar)\}(J_x - iJ_y)\nu'\Phi = 0 \quad (10)$$

и, следовательно,

$$J'^2 - (J'_z - \nu'\hbar)^2 + \hbar(J'_z - \nu'\hbar) = 0. \quad (11)$$

Приравнивая (7) и (11) друг к другу, после несложных преобразований получаем

$$\{(J'_z + \nu\hbar) + (J'_z - \nu'\hbar)\}(\nu + \nu' + 1) = 0,$$

откуда

$$J'_z + \nu\hbar = -(J'_z - \nu'\hbar). \quad (12)$$

Из (3) следует, что максимальное и минимальное собственные значения оператора J_x равны друг другу по абсолютной величине и противоположны по знаку. Обозначим сумму положительных целых чисел $\nu + \nu'$ через $2j$. Тогда $\nu' = 2j - \nu$ и соотношение (12) даст $J'_z + \nu\hbar = -(J'_z + 2j\hbar + \nu\hbar)$. Следовательно, $J'_z + \nu\hbar = j\hbar$ и из (7) получим

$$J'^2 = j(j+1)\hbar^2. \quad (13)$$

Поскольку на число $2j = \nu + \nu'$ накладывается единственное требование — оно должно быть целым, но не исключается возможность, что оно может быть как четным, так и нечетным целым числом, то квантовое число j , определяющее собственное значение оператора квадрата момента количества движения, может принимать как целые, так и полуцелые положительные значения. Так как максимальное значение J'_z равно $j\hbar$, а минимальное равно $-j\hbar$, то, вводя обозначение $J'_z = m_j\hbar$, для квантового числа m_j , изменяющегося последовательно на ± 1 , получаем значения

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (14)$$

**XVI. К ТЕОРИИ СЛОЖЕНИЯ МОМЕНТОВ.
КОЭФФИЦИЕНТЫ КЛЕБША — ГОРДАНА**

Найдем общие собственные функции операторов $J^2 = (L + s)^2$ и $J_z = L_z + s_z$, где $s = (\hbar/2)\sigma$ — двухрядный оператор спина (см. 24.2). В этом случае собственные функции оператора s_z , принадлежащие двум собственным его значениям $s_z = m_s \hbar$, $m_s = \pm 1/2$, имеют вид (см. (24.18))

$$\xi_{m_s=1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \xi_{m_s=-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Собственными функциями оператора J_z с определенными $J_z = m_j \hbar$ будут любые линейные комбинации двух функций $Y_l^m s^{-m_s} \xi_{m_s=\pm 1/2}$. Но лишь определенная их линейная комбинация — так называемый шаровой спинор $Y_{j,l,m_j} = c_1 Y_l^m s^{-1/2} \xi_{1/2} + c_2 Y_l^m s^{+1/2} \xi_{-1/2}$ — будет одновременно собственной функцией оператора J^2 . Определим c_1 и c_2 в случае $j = l + 1/2$. Итак, должно быть

$$J^2 Y_{j,l,m_j} = \left(l + \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{1}{2} + 1\right) \hbar^2 Y_{j,l,m_j}. \quad (2)$$

Учитывая, что $J^2 = L^2 + 2Ls + s^2$ и что Y_{j,l,m_j} — собственная функция операторов L^2 и s^2 с собственными значениями $l(l+1)\hbar^2$ и $(3/4)\hbar^2$ соответственно, после несложных преобразований и использования явного вида матриц Паули уравнение (2) запишем в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} L_z & L_x - iL_y \\ L_x + iL_y & -L_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 Y_l^m s^{-1/2} \\ c_2 Y_l^m s^{+1/2} \end{pmatrix} = l\hbar \begin{pmatrix} c_1 Y_l^m s^{-1/2} \\ c_2 Y_l^m s^{+1/2} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет собой, по сути дела, систему двух уравнений:

$$\begin{aligned} c_1 L_z Y_l^m s^{-1/2} + c_2 (L_x - iL_y) Y_l^m s^{+1/2} &= l\hbar c_1 Y_l^m s^{-1/2}; \\ c_1 (L_x + iL_y) Y_l^m s^{-1/2} - c_2 L_z Y_l^m s^{+1/2} &= l\hbar c_2 Y_l^m s^{+1/2}. \end{aligned} \quad (4)$$

После применения в соотношениях (4) формул (23) из дополнения VIII и $L_z Y_l^m = m\hbar Y_l^m$, а затем сокращения на одинаковые шаровые функции будем иметь

$$\sqrt{(l - m_j + 1/2)(l + m_j + 1/2)} c_2 = (l - m_j + 1/2) c_1;$$

$$\sqrt{(l+m_j+1/2)(l-m_j+1/2)} c_1 = (l+m_j+1/2) c_2. \quad (5)$$

Оба уравнения (5) для неизвестных c_1 и c_2 совместны. Выразим c_2 через c_1 , например, из первого уравнения (5)

$$c_2 = \sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{l+m_j+1/2}} c_1. \quad (6)$$

Если наложить на шаровой спинор Y_{j,l,m_j} условие нормировки $\int Y_{j,l,m_j}^* Y_{j,l,m_j} d\Omega = 1$, то должно быть $c_1^2 + c_2^2 = 1$, т. е.

$$c_1^2 \left(1 + \frac{l-m_j+1/2}{l+m_j+1/2} \right) = 1,$$

откуда

$$c_1 = \sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}; \quad c_2 = \sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}.$$

Таким образом, получили коэффициенты Клебша — Гордана, задаваемые соответствующими формулами в соотношениях (25.48) и (25.49). Аналогично вычисляются эти коэффициенты при $j = l - 1/2$. Таким же способом можно найти коэффициенты Клебша — Гордана и в случае сложения моментов $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, где $\mathbf{S} = (\hbar/2)\Sigma$ — четырехрядный оператор спина (см. (25.33)). Общие обозначения для коэффициентов Клебша — Гордана приводятся в формулах (25.47) — (25.49), (26.31).

XVII. РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ ПРИ РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА ДЛЯ ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА

Сначала докажем правильность соотношения (26.24), которое было использовано для доказательства коммутативности оператора K с оператором Гамильтона $H = c\alpha p + m_0 c^2 \alpha_4 - Ze^2/r$. Левую сторону этого соотношения преобразуем с учетом того, что $\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}$ и $\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}$, следующим образом:

$$\begin{aligned} A &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma p \\ \sigma p & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma L & 0 \\ 0 & \sigma L \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma L & 0 \\ 0 & \sigma L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \sigma p \\ \sigma p & 0 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0, (\sigma p)(\sigma L) + (\sigma L)(\sigma p) \\ (\sigma p)(\sigma L) + (\sigma L)(\sigma p), 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1)$$

Так как $(\sigma p)(\sigma L) = pL + i\sigma(p \times L)$, то, учитывая $pL = 0$, матрицу A можно записать так:

$$A = i \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} (p \times L + L \times p) = i\alpha(p \times L + L \times p). \quad (2)$$

Преобразуем оператор, помещенный в скобки в (2):

$$p \times L + L \times p = p \times r \times p + r \times p \times p = (p \cdot p)r - (p \cdot r)p = \\ = -i\hbar p + 3i\hbar p = 2i\hbar p. \quad (3)$$

Здесь учитываем, что $r \times p \times p = 0$ и один из операторов p , помещенный слева, не должен действовать на операторы, находящиеся справа от него (это указываем чертой внизу). Подставляя (3) в (2), получаем правую сторону соотношения (26.24).

Перейдем к нахождению четырехкомпонентной общей собственной функции операторов J^2 , J_z и K , удовлетворяющей уравнениям

$$J^2 \Phi_{j, m_j, K'} = j(j+1)\hbar^2 \Phi_{j, m_j, K'}; \quad (4)$$

$$J_z \Phi_{j, m_j, K'} = m_j \hbar \Phi_{j, m_j, K'}; \quad (5)$$

$$K \Phi_{j, m_j, K'} = \kappa \hbar \Phi_{j, m_j, K'}, \quad (6)$$

где $K = \alpha_4(L\Sigma + \hbar)$. В дальнейшем индексы j , K' и m_j будем опускать. Представим четырехкомпонентную функцию Φ в виде $\Phi = \begin{pmatrix} \Phi^{(1)} \\ \Phi^{(2)} \end{pmatrix}$, где $\Phi^{(1)} = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}$ и $\Phi^{(2)} = \begin{pmatrix} \Phi_3 \\ \Phi_4 \end{pmatrix}$.

Если учесть, что

$$J = L + \frac{\hbar}{2} \Sigma \equiv L + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}; \quad J_z = L_z + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix},$$

то согласно (4) и (5) уравнения для двухкомпонентных функций $\Phi^{(1)}$ и $\Phi^{(2)}$ будут тождественны и их можно записать в виде

$$\hbar L \sigma \Phi^{(i)} = \left\{ j(j+1)\hbar^2 - L^2 - \frac{3}{4}\hbar^2 \right\} \Phi^{(i)}; \quad (4')$$

$$\left(L_z + \frac{\hbar}{2} \sigma_z \right) \Phi^{(i)} = m_j \hbar \Phi^{(i)}, \quad i = 1, 2. \quad (5')$$

Решения уравнений (4') и (5') найдены. Они задаются формулами (25.47)–(25.49) для двух возможных значений квантового числа $j = l \pm 1/2$.

Рассмотрим решение уравнения (6). Легко видеть, что вследствие наличия в операторе K матрицы $\alpha_k = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ это уравнение распадается на два различных уравнения для $\Phi^{(1)}$ и $\Phi^{(2)}$:

$$L\sigma\Phi^{(1)} = (\kappa - 1)\hbar\Phi^{(1)}; \quad (7)$$

$$L\sigma\Phi^{(2)} = -(1 + \kappa)\hbar\Phi^{(2)}. \quad (8)$$

Предположим, что решение уравнения (8) в случае $j = l + 1/2$ имеет вид шарового спинора (25.47):

$$\Phi^{(2)} \equiv Y_{l, l, m_j} = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{l + m_j + 1/2}{2l + 1}} Y_l^{m_j - 1/2} \\ \sqrt{\frac{l - m_j + 1/2}{2l + 1}} Y_l^{m_j + 1/2} \end{bmatrix}. \quad (9)$$

Тогда, подставив (9) в (8), получим

$$\begin{aligned} & -(1 + \kappa) Y_{l, l, m_j} = \\ & = \left\{ \left(l + \frac{1}{2} \right) \left(l + \frac{3}{2} \right) - l(l + 1) - \frac{3}{4} \right\} Y_{l, l, m_j}, \end{aligned} \quad (10)$$

откуда находим $\kappa\hbar = -(l + 1)\hbar = -(j + 1/2)\hbar$, т. е. одно из собственных значений оператора K (см. (26.28)), и Y_{j, l, m_j} , следовательно, является его собственной функцией. Остается найти функцию $\Phi^{(1)}$, которая была бы также собственной функцией оператора K и принадлежала бы тому же собственному значению $\kappa\hbar = -(l + 1)\hbar$. Найдем функцию $\Phi^{(1)}$ также в виде (9), но с неопределенным значением орбитального квантового числа, которое обозначим через l' , т. е. Y_{j, l', m_j} . С учетом вышеуказанного подставим (9) в (7) и будем иметь

$$\begin{aligned} & -(l + 2) Y_{j=l+1/2, l', m_j} = \\ & = \left\{ \left(l + \frac{1}{2} \right) \left(l + \frac{3}{2} \right) - l'(l' + 1) - \frac{3}{4} \right\} Y_{j=l+1/2, l', m_j}, \end{aligned} \quad (11)$$

откуда $l' = l + 1$ (при условии, что $l' > 0$).

Итак, окончательно четырехкомпонентная общая собственная функция $\Phi_{j, m_j, \kappa}$ операторов J^2 , J_z и K для случая $j = l + 1/2$ найдена. Аналогично находится функция $\Phi_{j, m_j, \kappa}$ при $j = l - 1/2$. Напишем эти функции в явном виде:

$$\Phi_{j=l+1/2, m_j, \kappa=-(l+1)} = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{l+m_j+3/2}{2l+3}} Y_{l+1}^{m_j-1/2} \\ \sqrt{\frac{l-m_j+3/2}{2l+3}} Y_{l+1}^{m_j+1/2} \\ \sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}} Y_l^{m_j-1/2} \\ \sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}} Y_l^{m_j+1/2} \end{bmatrix}; \quad (12)$$

$$\Phi_{j=l-1/2, m_j, \kappa=l} = \begin{bmatrix} -\sqrt{\frac{l-m_j-1/2}{2l-1}} Y_{l-1}^{m_j-1/2} \\ \sqrt{\frac{l+m_j-1/2}{2l-1}} Y_{l-1}^{m_j+1/2} \\ -\sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}} Y_l^{m_j-1/2} \\ \sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}} Y_l^{m_j+1/2} \end{bmatrix}$$

или в более компактной форме:

$$\begin{aligned} \Phi_{j=l+1/2, m_j, \kappa=-(l+1)} &= \begin{pmatrix} Y_{l, l+1, m_j} \\ Y_{l, l, m_j} \end{pmatrix}; \\ \Phi_{j=l-1/2, m_j, \kappa=l} &= \begin{pmatrix} Y_{l, l-1, m_j} \\ Y_{l, l, m_j} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (12')$$

где Y_{l, l, m_j} , $Y_{l, l\pm 1, m_j}$ — так называемые шаровые спиноры.

Разделим переменные в уравнении Дирака:

$$(\text{car} + m_0 c^2 \alpha_k - Ze^2/r)\psi = E\psi. \quad (13)$$

С этой целью преобразуем оператор αr в операторе H в (13), чтобы он выражался через интеграл движения — оператор K . Запишем сначала оператор αr в виде

$$(\alpha r) = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} r = \begin{pmatrix} 0 & \sigma r \\ \sigma r & 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

и используем нетрудно доказуемое операторное равенство

$$(\sigma r)(\sigma r) = r^2 + i\sigma L. \quad (15)$$

Умножая (15) слева и справа на оператор $\sigma r/r^2$, получаем для σr с учетом антикоммутативности матриц Паули следующее выражение:

$$\sigma r = \frac{\sigma r}{r} \left(\frac{r p}{r} + \frac{i \sigma L}{r} \right) = \frac{\sigma r}{r} \left\{ \frac{r p - i \hbar}{r} + \frac{i(\sigma L + \hbar)}{r} \right\}. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (14), оператор αr можно представить в виде

$$\begin{aligned} \alpha r &= \frac{1}{r} \begin{pmatrix} 0 & \sigma r \\ \sigma r & 0 \end{pmatrix} \left(\frac{r p - i \hbar}{r} + \frac{i(\sigma L + \hbar)}{r} \right) = \\ &= \alpha_r \left(p_r + \frac{i \alpha_4 K}{r} \right), \end{aligned} \quad (17)$$

где $p_r = \frac{r p - i \hbar}{r} = -i \hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$, а матрица $\alpha_r = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} 0 & \sigma r \\ \sigma r & 0 \end{pmatrix} = \frac{\vec{\alpha} r}{r}$ обладает свойствами матриц Дирака.

Матрица α_r антикоммутирует с матрицей α_4 , и квадрат ее равен единице. Подставим (17) в (13) и с учетом того, что $K\psi = \kappa \hbar \psi$, найдем уравнение Дирака в виде

$$\begin{aligned} &\left\{ c \alpha_r \left(-i \hbar \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) + i c \alpha_r \alpha_4 \frac{\kappa \hbar}{r} + \right. \\ &\quad \left. + m_0 c^2 \alpha_4 - \frac{Z e^2}{r} \right\} \psi = E \psi. \end{aligned} \quad (18)$$

Ни один из операторов в операторе H не действует на угловые переменные. Поэтому если представить функцию ψ в виде

$$\psi = \begin{bmatrix} f_1(r) \Phi_1(\vartheta, \varphi) \\ f_2(r) \Phi_2(\vartheta, \varphi) \\ g_1(r) \Phi_3(\vartheta, \varphi) \\ g_2(r) \Phi_4(\vartheta, \varphi) \end{bmatrix} \quad (19)$$

и подставить в (18), то полученные таким образом уравнения можно сократить на угловые компоненты Φ_i . В результате имеем систему дифференциальных уравнений для радиальных функций. Как упоминалось в 24.3, выбор матриц Дирака в операторе H в известной степени произволен. Можно выбрать такое их представление [2], что решение системы дифференциальных уравнений для четырех радиальных функций разбивается на две одинаковые системы дифференциальных уравнений для двух радиальных функций и в уравнении (18) матрицы α_r и α_4

можно считать двумерными. Полагая их равными согласно [2] $\alpha_r = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ и $\alpha_k = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, а двумерную радиальную функцию представляя в виде $\Psi(r) = \begin{pmatrix} f_k(r) \\ g_k(r) \end{pmatrix}$ и подставляя ее в (18), получаем после несложных преобразований систему дифференциальных уравнений для функций $f_k(r)$ и $g_k(r)$ (26.30).

XVIII. ВЫВОД УРАВНЕНИЙ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ХАРТРИ — ФОКА

Будем исходить из общего случая атома с номером Z и N электронами. Обозначим через $\psi_i(q)$, где $q = (r, s_z \equiv \sigma)$, одноэлектронные функции ($s_z \equiv \sigma$ — спиновая переменная), которые можно считать ортонормированными, т. е. имеет место

$$\int \psi_k^*(q) \psi_i(q) dq = \delta_{ki}. \quad (1)$$

Волновую функцию многоэлектронного атома, находящегося в основном состоянии, запишем в виде

$$\Psi = A \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \dots & \psi_1(q_i) & \dots & \psi_1(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(q_1) & \dots & \psi_N(q_i) & \dots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Для этого состояния и будем проводить в дальнейшем расчеты. Используем следующую теорему: если образовать минор k -го порядка из детерминанта функции Ψ , умножить его на сопряженный с ним минор и проинтегрировать по переменным, входящим в минор, получим единицу. Если тот же минор умножим на другой сопряженный минор, но составленный из тех же столбцов, и проинтегрируем, то получим нуль.

Нормируем функцию Ψ : $\int \Psi^* \Psi dq_1 \dots dq_N = 1$. Используя указанную теорему, получаем $A = 1/\sqrt{N!}$.

В первом приближении можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, поэтому

$$\psi_i(q) = \psi_i(r) \eta_i(\sigma), \quad (3)$$

где $\eta_i(\sigma)$ — спинорные функции. Имеются два типа таких функций: $\eta_+(\sigma)$ и $\eta_-(\sigma)$, описывающих состояния электрона с проекциями спина $\hbar/2$ и $-\hbar/2$ соответственно.

При этом имеет место

$$\eta_+^* \eta_+ = \eta_-^* \eta_- = 1; \quad \eta_+^* \eta_- = 0. \quad (4)$$

Оператор Гамильтона атома представим в известном виде (см. 31.3):

$$\begin{aligned} H_A &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, k \\ i \neq k}} \frac{e^2}{r_{ik}} = \\ &= \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, k \\ i \neq k}} \frac{e^2}{r_{ik}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Напишем выражение для энергии атома по Хартри — Фоку:

$$E' = \int \Psi^* H_A \Psi dq_1 \dots dq_N. \quad (6)$$

Обозначим $W_i = \int \Psi^* H_i \Psi dq_1 \dots dq_N$; $V_{jl} = \int \Psi^* \times (e^2/r_{jl}) \Psi dq_1 \dots dq_N$. Тогда

$$E' = \sum_{i=1}^N W_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} V_{jl} = W + V. \quad (7)$$

Сначала найдем W_i . Разложим Ψ по i -му столбцу на миноры $(N-1)$ -го порядка. Используя указанную выше теорему, можно в выражении для W_i выполнить интегрирование по $N-1$ переменным с учетом (1). В результате получим $(N-1)!$. Тогда для W_i имеем

$$\begin{aligned} W_i &= \int \Psi^* H_i \Psi dq_1 \dots dq_N = \\ &= \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(q_i) H_i \psi_k(q_i) dq_i = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(r_i) H_i \psi_k(r_i) dr_i, \quad dr_i = dx_i dy_i dz_i; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} W &= \sum_{i=1}^N W_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(r_i) H_i \psi_k(r_i) dr_i = \\ &= \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(r) H \psi_k(r) dr. \end{aligned} \quad (9)$$

Перейдем к нахождению V_{jl} . Разложим Ψ по минорам второго порядка для j -го и l -го столбцов. Используя

указанную теорему, можно в выражении V_{jl} выполнить интегрирование по всем переменным кроме q_i и q_l . В результате получим $(N-2)!$. Тогда

$$\begin{aligned} V_{jl} &= e^2 \int \frac{1}{r_{jl}} \Psi^* \Psi dq_1 \dots dq_N = \\ &= \frac{(N-2)!}{N!} \frac{e^2}{2} \iint \frac{1}{r_{jl}} \sum_{i,k=1}^N \left| \frac{\psi_i^*(q_j) \psi_i^*(q_l)}{\psi_k^*(q_j) \psi_k^*(q_l)} \right| \left| \frac{\psi_i(q_j) \psi_i(q_l)}{\psi_k(q_j) \psi_k(q_l)} \right| dq_j dq_l = \\ &= \frac{1}{N(N-1)} \frac{e^2}{2} \iint \frac{1}{r_{jl}} \sum_{i,k=1}^N \{ |\psi_i(q_j)|^2 |\psi_k(q_l)|^2 + \\ &\quad + |\psi_k(q_j)|^2 |\psi_i(q_l)|^2 - \psi_i^*(q_j) \psi_k^*(q_l) \psi_k(q_j) \psi_i(q_l) - \\ &\quad - \psi_i^*(q_l) \psi_k^*(q_j) \psi_i(q_j) \psi_k(q_l) \} dq_j dq_l. \end{aligned}$$

В подчеркнутых слагаемых переобозначаем переменные интегрирования $q_j \leftrightarrow q_l$. Итак,

$$\begin{aligned} V_{jl} &= \frac{e^2}{N(N-1)} \iint \frac{1}{r_{jl}} \sum_{i,k=1}^N \{ |\psi_i(q_j)|^2 |\psi_k(q_l)|^2 - \\ &\quad - \psi_i^*(q_j) \psi_k^*(q_l) \psi_k(q_j) \psi_i(q_l) \} dq_j dq_l = \\ &= \frac{e^2}{N(N-1)} \iint \frac{1}{r_{jl}} \left\{ \left(\sum_{i=1}^N |\psi_i(q_j)|^2 \right) \left(\sum_{i=1}^N |\psi_i(q_l)|^2 \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left| \sum_{i=1}^N \psi_i^*(q_j) \psi_i(q_l) \right|^2 \right\} dq_j dq_l = \\ &= \frac{e^2}{N(N-1)} \iint \frac{1}{r_{jl}} \left(\sum_{i=1}^N |\psi_i(r_j)|^2 \right) \left(\sum_{i=1}^N |\psi_i(r_l)|^2 \right) dr_j dr_l - \\ &- \frac{e^2}{N(N-1)} \iint \frac{1}{r_{jl}} \left| \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r_j) \psi_i(r_l) \eta_i^*(\sigma_j) \eta_i(\sigma_l) \right|^2 dq_j dq_l. \quad (10) \end{aligned}$$

Пусть первые p электронов обладают проекциями спина, равными $+\hbar/2$, а остальные $N-p$ электронов — проекциями спина, равными $-\hbar/2$.

Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} \psi_i(q) &= \psi_i(r) \eta_+(\sigma), \quad i \leq p; \\ \psi_i(q) &= \psi_i(r) \eta_-(\sigma), \quad i > p. \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 & \left| \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r_j) \psi_i(r_l) \eta_i^*(\sigma_j) \eta_i(\sigma_l) \right|^2 = \\
 & = \left| \sum_{i=1}^p \psi_i^*(r_j) \psi_i(r_l) \right|^2 |\eta_+(\sigma_j)|^2 |\eta_+(\sigma_l)|^2 + \\
 & + \left| \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(r_j) \psi_i(r_l) \right|^2 |\eta_-(\sigma_j)|^2 |\eta_-(\sigma_l)|^2 + \\
 & + \left\{ \sum_{i=1}^p \psi_i^*(r_j) \psi_i(r_l) \right\} \left\{ \sum_{i=p+1}^N \psi_i(r_j) \psi_i^*(r_l) \right\} \times \\
 & \times \eta_+^*(\sigma_j) \eta_-(\sigma_j) \eta_+(\sigma_l) \eta_-^*(\sigma_l) + \left\{ \sum_{i=1}^p \psi_i(r_j) \psi_i^*(r_l) \right\} \times \\
 & \times \left\{ \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(r_j) \psi_i(r_l) \right\} \eta_+(\sigma_j) \eta_-^*(\sigma_j) \eta_+^*(\sigma_l) \eta_-(\sigma_l). \quad (12)
 \end{aligned}$$

Подставляя (12) в V_{jl} и «интегрируя» по σ_j, σ_l с использованием ортонормировки функций η_+, η_- , имеем

$$\begin{aligned}
 V_{jl} = & \frac{e^2}{N(N-1)} \iint \frac{1}{r_{jl}} \left\{ \left(\sum_{i=1}^N |\psi_i(r_j)|^2 \right) \left(\sum_{i=1}^N |\psi_i(r_l)|^2 \right) - \right. \\
 & \left. - \left| \sum_{i=1}^p \psi_i^*(r_j) \psi_i(r_l) \right|^2 - \left| \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(r_j) \psi_i(r_l) \right|^2 \right\} dr_j dr_l. \quad (13)
 \end{aligned}$$

Введем обозначения:

$$\left. \begin{aligned}
 \rho(r) &= \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2; \\
 \rho_+(r, r') &= \sum_{i=1}^p \psi_i^*(r) \psi_i(r'); \\
 \rho_-(r, r') &= \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r'),
 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

причем $\rho_{\pm}^*(r, r') = \rho_{\pm}(r', r)$. Тогда

$$\begin{aligned}
 V = \frac{1}{2} \sum_{j,l=1}^N V_{jl} = & \frac{e^2}{2} \iint \{ \rho(r) \rho(r') - |\rho_+(r, r')|^2 - \\
 & - |\rho_-(r, r')|^2 \} \frac{dr dr'}{|r - r'|}. \quad (15)
 \end{aligned}$$

Окончательно

$$E' = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) H \psi_i(r) dr + \frac{e^2}{2} \iint \{ \rho_+(r) \rho(r') - \\ - |\rho_+(r, r')|^2 - |\rho_-(r, r')|^2 \} \frac{dr dr'}{|r - r'|}. \quad (16)$$

Перейдем теперь к выводу уравнений Хартри — Фока. Поскольку имеем дело с основным состоянием, должно быть

$$E = \min E' = \min \int \Psi^* H_A \Psi dq_1 \dots dq_N. \quad (17)$$

Наложим дополнительные условия на функции $\psi_i(r)$:

$$\int \psi_i^*(r) \psi_l(r) dr = \delta_{il}, \quad i, l = 1, \dots, p; \\ \int \psi_i^*(r) \psi_l(r) dr = \delta_{il}, \quad i, l = p+1, \dots, N. \quad (18)$$

По методу Лагранжа должно быть:

$$\delta \left(E' - \sum_{i,l=1}^p E_{il} \int \psi_i^*(r) \psi_l(r) dr - \right. \\ \left. - \sum_{i,l=p+1}^N E_{il} \int \psi_i^*(r) \psi_l(r) dr \right) = 0. \quad (19)$$

Функции $\psi_i(r)$, $\psi_i^*(r)$ варьируются независимо:

$$\delta E' = \sum_{i=1}^N \delta \psi_i H \psi_i^* dr + \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) H \delta \psi_i(r) dr + \\ + \frac{e^2}{2} \iint \{ \delta \rho(r) \rho(r') + \rho(r) \delta \rho(r') - \delta \rho_+(r, r') \rho_+(r, r') - \\ - \rho_+^*(r, r') \delta \rho_+(r, r') - \delta \rho_-(r, r') \rho_-(r, r') - \\ - \rho_-^*(r, r') \delta \rho_-(r, r') \} \frac{dr dr'}{|r - r'|}; \quad (20)$$

$$\delta \rho(r) = \sum_{i=1}^N \{ \delta \psi_i^*(r) \psi_i(r) + \psi_i^*(r) \delta \psi_i(r') \}; \quad (21)$$

$$\delta \rho_+(r, r') = \sum_{i=1}^p \{ \delta \psi_i^*(r) \psi_i(r') + \psi_i^*(r) \delta \psi_i(r') \}; \quad (22)$$

$$\delta \rho_-(r, r') = \sum_{i=p+1}^N \{ \delta \psi_i^*(r) \psi_i(r') + \psi_i^*(r) \delta \psi_i(r') \}. \quad (23)$$

Аналогично находятся $\delta\rho_+^*(r, r')$ и $\delta\rho_-^*(r, r')$. Теперь учтем, что 1) $\rho_\pm^*(r, r') = \rho_\pm(r', r)$; 2) переменные интегрирования r, r' перестановочны, поэтому возьмем в $\delta\psi_i$, $\delta\psi_i^*$ один и тот же аргумент r ; 3) в силу эрмитовости H имеет место

$$\int \psi_i^* H \delta\psi_i dr = \int \delta\psi_i(r) (H\psi_i(r))^* dr. \quad (24)$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} \delta E' = & \sum_{i=1}^N \int \delta\psi_i^*(r) H\psi_i(r) dr + \sum_{i=1}^N \int \delta\psi_i(r) (H\psi_i(r))^* dr + \\ & + e^2 \sum_{i=1}^N \left\{ \rho(r') \psi_i(r) \delta\psi_i^*(r) + \rho(r') \psi_i^*(r') \delta\psi_i(r) - \right. \\ & \quad - \sum_{i, l=1}^p \psi_i^*(r') \psi_l(r) \psi_l(r) \delta\psi_i^*(r) - \\ & \quad - \sum_{i, l=1}^p \psi_l(r') \psi_i^*(r') \psi_l^*(r) \delta\psi_i(r) - \\ & \quad - \sum_{i, l=p+1}^N \psi_i^*(r') \psi_l(r') \psi_l(r) \delta\psi_i^*(r) - \\ & \quad \left. - \sum_{i, l=p+1}^N \psi_l(r') \psi_i^*(r') \psi_l^*(r) \delta\psi_i(r) \right\} \frac{dr dr'}{|r - r'|}. \quad (25) \end{aligned}$$

Варьирование нормировочных интегралов даст

$$\delta \int \psi_i^*(r) \psi_l(r) dr = \int \{ \delta\psi_i^*(r) \psi_l(r) + \psi_i^*(r) \delta\psi_l(r) \} dr. \quad (26)$$

Приравнявая к нулю коэффициенты при $\delta\psi_i^*(r)$, получаем уравнения Хартри — Фока для $i = 1, \dots, p$ и $i = p + 1, p + 2, \dots, N$ (31.19) и (31.20) соответственно. Коэффициенты при вариациях $\delta\psi_i$ в выражении (25) дают уравнения, комплексно-сопряженные к уравнениям (31.19) и (31.20).

ХИ. О НАСЫЩАЕМОСТИ АТОМНОЙ СВЯЗИ

Покажем на примере молекулы водорода, что атомной связи присуще свойство насыщаемости.

Допустим, что к молекуле водорода присоединяется

еще один атом водорода, электронную волновую функцию которого можно записать в виде

$$\psi_c = \psi_c(r_{c3}) S_{1/2}(s'_{3z}), \quad (1)$$

где r_{c3} — расстояние между протоном (c) и электроном (3) этого атома. Для определенности предположим, что молекула водорода и присоединившийся к ней атом водорода находятся в основных состояниях (см. 32.1), а электрон в присоединившемся атоме водорода находится в спиновом состоянии с проекцией спина $s'_{3z} = \hbar/2$ (см. 29.1). Учитывая, что электроны в создавшейся квантовой системе должны описываться волновой антисимметричной функцией, последнюю записываем в виде

$$\begin{aligned} \psi_a(r_{a1}, r_{b2}, r_{c3}; s'_{1z}, s'_{2z}, s'_{3z}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ & \Phi_s(r_{a1}, r_{b2}) \psi_c(r_{c3}) \times \\ & \times S_a(s'_{1z}, s'_{2z}) S_{1/2}(s'_{3z}) + \Phi_s(r_{a1}, r_{c3}) \psi_b(r_{b2}) S_a(s'_{1z}, \\ & s'_{3z}) S_{1/2}(s'_{2z}) + \Phi_s(r_{b2}, r_{c3}) \psi_a(r_{a1}) S_a(s'_{2z}, s'_{3z}) S_{1/2}(s'_{1z}) \}, \quad (2) \end{aligned}$$

где $1/\sqrt{3}$ — нормировочный множитель;

$$\begin{aligned} S_a(s'_{iz}, s'_{kz}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ & S_{1/2}(s'_{iz}) S_{-1/2}(s'_{kz}) - \\ & - S_{-1/2}(s'_{iz}) S_{1/2}(s'_{kz}) \}, \quad i \neq k \quad (3) \end{aligned}$$

(остальные обозначения те же, что и в 29.1 и 32.1).

Так как спинорные функции ортонормированы, то расчет плотности вероятности $w(r_{a1}, r_{b2}, r_{c3})$ после суммирования по проекциям спинов даст:

$$\begin{aligned} w(r_{a1}, r_{b2}, r_{c3}) = \sum_{s'_{1z}, s'_{2z}, s'_{3z}} |\Psi_a|^2 = \\ = \frac{1}{3} \{ |\Phi_s(r_{a1}, r_{b2})|^2 |\psi_c(r_{c3})|^2 + |\Phi_s(r_{a1}, r_{b2})|^2 |\psi_c(r_{c2})|^2 + \\ + |\Phi_s(r_{a2}, r_{b3})|^2 |\psi_c(r_{c1})|^2 \}. \quad (4) \end{aligned}$$

Формулу (4) можно преобразовать, вводя обозначения, использованные в соотношениях (32.32) и (32.34). После преобразований получим

$$\begin{aligned} w(r_{a1}, r_{b2}, r_{c3}) = \frac{1}{3} \{ & [\rho_a(1) \rho_b(2) + 2\rho_{ab}(1) \rho_{ab}(2) + \\ & + \rho_a(2) \rho_b(1)] \rho_c(3) + [\rho_a(1) \rho_b(3) + 2\rho_{ab}(1) \rho_{ab}(3) + \\ & + \rho_a(3) \rho_b(1)] \rho_c(2) + [\rho_a(2) \rho_b(3) + 2\rho_{ab}(2) \rho_{ab}(3) + \\ & + \rho_a(3) \rho_b(2)] \rho_c(1) \}, \quad (4') \end{aligned}$$

где плотности заряда и обменные плотности заряда соответственно равны

$$\rho_a(1) = -e\psi_a^2(r_{a1}); \rho_b(1) = -e\psi_b^2(r_{b1}); \rho_c(1) = -e\psi_c^2(r_{c1}); \quad (5)$$

$$\rho_{ab}(i) = -e\psi_a(r_{ai})\psi_b(r_{bi}), i = 1, 2, 3. \quad (6)$$

Из (4') видно, что обменные плотности типа ρ_{cb} и ρ_{ac} здесь отсутствуют. Отсюда вытекает, что электронное облако присоединившегося атома не перекрывается с электронными облаками атомов, входящих в молекулу водорода (см. 32.3). Следовательно, атомная связь между молекулой водорода и присоединившимся атомом водорода отсутствует, т. е. атомная связь обладает свойством насыщения.

XX. S- И T-МАТРИЦЫ РАССЕЯНИЯ

На основании (23.50) и (23.52) формула для полного сечения упругого рассеяния запишется так:

$$Q^{\text{упр}} = \frac{4\pi^3}{k_a^2} \sum_l (2l+1) |(T_l(E))_{aa}|^2. \quad (1)$$

Из (23.51) с учетом (23.52), (1) и унитарности матрицы вытекает

$$\begin{aligned} Q^{\text{неупр}} &= \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{b \neq a} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |(S_l(E))_{ba}|^2 = \\ &= \frac{4\pi^3}{k_a^3} \sum_{b \neq a} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |(T_l(E))_{ba}|^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Связь между S- и T-матрицами обычно задается в общей теории возмущений, зависящих от времени.

В качестве исходных возьмем формулы (16.13)—(16.14'') с пределами интегрирования от $t = -\infty$ до $t = \infty$. Матричные элементы S_{mn} из (16.14) могут быть представлены в виде суммы матричных элементов, отвечающих различным приближениям теории возмущений (см. [2]):

$$S_{mn} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} S_{mn}^{(\alpha)}, \quad (3)$$

где $S_{mn}^{(0)} = 0_{mn}$;

$$S_{mn}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} W_{mn} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(i/\hbar)(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t} dt =$$

$$= 2\pi i \delta(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) W_{mn}. \quad (4)$$

Для вычислений интегралов в (5) используем замену $E_m^{(0)} - E_n^{(0)} \rightarrow E_m^{(0)} - E_n^{(0)} + i\eta$, где η — малый положительный параметр, вводимый для обеспечения сходимости интеграла на нижнем пределе. После вычисления интегралов следует учесть, что $\eta \rightarrow 0$. Тогда

$$S_{mn}^{(2)} = -2\pi i \delta(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_{m', \eta \rightarrow 0} \frac{W_{mm'} W_{m'n}}{E_n^{(0)} - E_{m'}^{(0)} + i\eta}. \quad (5)$$

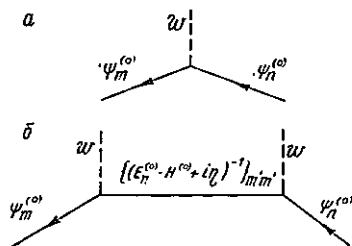


Рис. 57

Таким же способом преобразуются и остальные матричные элементы $S_{mn}^{(\alpha)}$. Введем новую T -матрицу, элементы которой T_{mn} связаны с матричными элементами S_{mn} следующей зависимостью:

$$S_{mn} = -2\pi i \delta(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) T_{mn}, \quad (6)$$

где

$$T_{mn} = W_{mn} + \sum_{m', \eta \rightarrow 0} \frac{W_{mm'} W_{m'n}}{E_n^{(0)} - E_{m'}^{(0)} + i\eta} +$$

$$+ \sum_{m', m'', \eta \rightarrow 0} \frac{W_{mm'} W_{m'm''} W_{m''n}}{(E_n^{(0)} - E_{m'}^{(0)} + i\eta)(E_n^{(0)} - E_{m''}^{(0)} + i\eta)} + \dots \quad (7)$$

Из (7) видно, что в первом приближении теории возмущений $T_{mn} = W_{mn}$. Учитывая, что волновые функции $\psi_m^{(0)}$ промежуточных состояний частицы являются соб-

ственными функциями оператора $H^{(0)}$ (см. 16.2), можно записать отдельные слагаемые, входящие в $T_{mn}^{(2)}$, в несколько иной символической форме. Так, например, матричный элемент $T_{mn}^{(2)}$, задаваемый вторым членом в выражении (7), можно представить в виде

$$T_{mn}^{(2)} = \sum_{m', \eta \rightarrow 0} \frac{W_{mm'} W_{m'n}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)} + i\eta} = \\ = \sum_{m', \eta \rightarrow 0} W_{mm'} \{ (E_n^{(0)} - H^{(0)} + i\eta)^{-1} \}_{m'n} W_{m'n}. \quad (8)$$

Матричные элементы различного порядка, входящие в (7), могут быть изображены диаграммами Фейнмана (рис. 57). Если W является оператором взаимодействия частицы с внешним полем, то матричному элементу первого порядка $T_{mn}^{(1)}$ будет соответствовать рис. 57, а (сплошными линиями показаны начальные и конечные состояния частицы, а штриховой — оператор W). Этот рисунок изображает процесс однократного рассеяния частицы внешним полем. Матричному же элементу $T_{mn}^{(2)}$, задаваемому (8), соответствует рис. 57, б, который изображает процесс двукратного рассеяния частицы внешним полем.

Основная

1. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1983. 664 с.
2. Давыдов А. С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973. 703 с.
3. Соколов А. А., Лоскутов Ю. М., Тернов И. М. Квантовая механика. М.: Просвещение, 1965. 638 с.
4. Соколов А. А., Тернов И. М. Квантовая механика и атомная физика. М.: Просвещение, 1970. 423 с.
5. Соколов А. А., Тернов И. М., Жуковский В. Ч. Квантовая механика. М.: Наука, 1979. 528 с.
6. Фок В. А. Начала квантовой механики. М.: Наука, 1976. 376 с.

Дополнительная и цитированная

7. Ахиезер А. И., Берестецкий В. Б. Квантовая электродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 655 с.
8. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Релятивистская квантовая теория. М.: Наука, 1968. 480 с.
9. Бете Г. Квантовая механика. М.: Мир, 1965. 333 с.
10. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: Физматгиз, 1960. 562 с.
11. Биберман Л. М., Сушкин Н. Г., Фабрикант В. А. Дифракция поочередно летящих электронов // Докл. АН СССР. 1949. Т. 66. С. 185—186.
12. Боголюбов Н. Н., Медведев Б. В., Поливанов М. К. Вопросы теории дисперсионных соотношений. М.: Физматгиз, 1958. 203 с.
13. Боголюбов Н. Н., Ширков Д. В. Введение в теорию квантованных полей. М.: Наука, 1984. 597 с.
14. Богуш А. А., Мороз Л. Г. Введение в теорию классических полей. Минск: Наука и техника, 1968. 386 с.
15. Бом Д. Квантовая теория. М.: Наука, 1965. 727 с.
16. Борисоглебский Л. А. Квантовая механика: Краткий курс. Минск: Изд-во БГУ им. В. И. Ленина, 1981. 544 с.
17. Борисоглебский Л. А., Комаров Л. И. Об определении волновой функции квантовомеханической системы из экспериментальных данных // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. 1986. № 1. С. 107—111.
18. Бьёркен Дж. Д., Дрелл С. Д. Релятивистская квантовая теория. М.: Наука, 1978. 295 с.
19. Воронцов Ю. И. Соотношение неопределенности энергия — время измерения // УФН. 1981. Т. 133. С. 351—365.

20. Буц С., Иошковский С. А. Бета-распад. М.: Атомиздат, 1970. 397 с.
21. Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике. М.: ИЛ, 1952. 279 с.
22. Грешин А. Ф. Квантовая механика. М.: Просвещение, 1974. 207 с.
23. Грин Х. Матричная квантовая механика. М.: Мир, 1968. 163 с.
24. Дирак П. А. М. Принципы квантовой механики. М.: Физматгиз, 1960. 434 с.
25. Ельшицкий М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962. 892 с.
26. Елютин П. В., Кривченко В. Д. Квантовая механика с задачами. М.: Наука, 1976. 334 с.
27. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика: Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.
28. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. М.; Л.: Гостехиздат, 1948. 364 с.
29. Ландсберг Г. С. Оптика. М.; Л.: Наука, 1976. 926 с.
30. Макки Дж. Лекции по математическим основам квантовой механики. М.: Мир, 1965. 221 с.
31. Мак-Коннел Дж. Квантовая динамика частиц. М.: ИЛ, 1962. 314 с.
32. Медведев Б. В. Начала теоретической физики. М.: Наука, 1977. 496 с.
33. Мессиа А. Квантовая механика. М.: Наука, 1978. Т. 1. 478 с.; Т. 2. 583 с.
34. Мотт Н., Снеддон И. Волновая механика и ее применение. М.: Наука, 1966. 427 с.
35. Мэтьюз П. Релятивистская квантовая теория взаимодействий элементарных частиц. М.: ИЛ, 1959. 184 с.
36. Нейман фон И. Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964. 367 с.
37. Паули В. Общие принципы волновой механики. М.; Л.: ОГИЗ, 1947. 332 с.
38. Савельев И. В. Основы теоретической физики. М.: Наука, 1979. 351 с.
39. Силин В. П., Файнберг В. Я. Метод Тамма — Данкова // УФН. 1955. Т. 56. С. 569—635.
40. Соколов А. А. Введение в квантовую электродинамику. М.: Физматгиз, 1958. 534 с.
41. Соколов А. А., Иваненко Д. Д. Квантовая теория поля. М.; Л.: ГИИТЛ, 1952. 780 с.
42. Соколов А. А., Тернов И. М., Жуковский В. И., Борисов А. В. Калибровочные поля. М.: Изд-во МГУ, 1986. 260 с.
43. Тарасов Л. В. Основы квантовой механики. М.: Высш. шк., 1978. 289 с.
44. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 8. Квантовая механика. М.: Мир, 1966. 271 с.
45. Фейнман Р., Хибс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968. 362 с.
46. Ферми Э. Квантовая механика: Конспект лекций. М.: Мир, 1965. 367 с.
47. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. М.: Мир, 1974. Т. 1. 341 с.; Т. 2. 315 с.

- Ч. 1. 388 с.; Ч. 2. 716 с.
49. *Фролов В. П.* Черные дыры и квантовые процессы в них // УФН. 1986. Т. 118. С. 473—503.
50. *Швингер Ю.* Теория квантованных полей. М.: ИЛ, 1956. 252 с.
51. *Shewell J. R.* On the Formation of Quantum-Mechanical operators // Am. J. Phys. 1959. Vol. 27. P. 16—21.
52. *Schwinger J.* On Gauge Invariance and Vacuum Polarisation // Phys. Rev. 1951. Vol. 82. P. 664—679.
53. *Шехтер В. М.* Слабое взаимодействие с нейтральными токами // УФН. Т. 119. С. 593—632.
54. *Шифф Л.* Квантовая механика. М.: ИЛ, 1959. 473 с.
55. *Шпольский Э. В.* Атомная физика. Т. 2. Основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома. М.: Наука, 1984. 438 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3

Глава I

Основные понятия и принципы квантовой механики

Краткий исторический очерк	5
§ 1. Первоначальные квантовые теории	7
1.1. Квантовая теория света	7
1.2. Теория Бора	12
§ 2. Волны де Бройля. Понятие волновой функции	16
2.1. Длина волны де Бройля	16
2.2. Опыты Дэвиссона и Джермера	17
2.3. Опыты Томсона и Тартаковского	18
2.4. Дисперсия волн де Бройля	20
2.5. Пакет волн де Бройля	21
2.6. Вероятностная интерпретация волн де Бройля. Волновая функция	24
2.7. Принцип суперпозиции состояний	30
2.8. Аналогия между механикой и оптикой. Уравнение Шредингера для частицы, движущейся в потенциальном поле	34

Глава II

Математический аппарат и общие положения квантовой механики

§ 3. Операторы и их свойства	38
3.1. Примеры операторов	38
3.2. Действия над операторами	39
3.3. Собственные значения и собственные функции операторов	40
3.4. Линейные операторы	42
3.5. Скалярное произведение двух функций	43
3.6. Сопряженные линейные операторы	44
3.7. Эрмитовы (самосопряженные) операторы	46
§ 4. Основные аксиомы квантовой механики	48
4.1. Формулировка аксиом и их обсуждение	48
4.2. Операторы простейших физических величин	52
§ 5. Ортонормировка собственных функций линейных самосопряженных операторов	59
5.1. Дискретный спектр собственных значений оператора при отсутствии вырождения	59
5.2. Дискретный спектр собственных значений оператора при наличии вырождения	62
5.3. Нормировка собственных функций оператора, обладающего сплошным спектром собственных значений	62
6. Функция Дирака	63

3.4. Построение волн де Бройля с использованием условия периодичности	70
§ 6. Элементы теории представлений	72
6.1. Волновая функция в представлении оператора $\hat{L}$, обладающего дискретным спектром собственных значений	73
6.2. Волновая функция в представлении оператора $\hat{L}$, обладающего непрерывным спектром собственных значений	79
6.3. Операторы в различных представлениях	80
6.4. Условие возможности одновременного точного измерения физических величин	89
6.5. Обобщение теории представлений на случай систем с тремя и более степенями свободы и зависимости волновой функции от времени	93
6.6. Средние значения физических величин	96
§ 7. Соотношение неопределенностей	98
7.1. Вывод соотношения неопределенностей	99
7.2. Иллюстрация соотношения неопределенностей	101
7.3. Критика ошибочных толкований соотношения неопределенностей	108
§ 8. Зависимость волновых функций и операторов от времени	111
8.1. Временное уравнение Шредингера — основное уравнение квантовой механики	111
8.2. Определение волновой функции в начальный момент времени	115
8.3. Законы сохранения в квантовой механике	120
8.4. Стационарные состояния атомных систем	124
8.5. Производные операторов по времени. Уравнения движения в квантовой механике	128
8.6. Основные методы описания изменений в состоянии частицы со временем	135
8.7. Интегралы движения	139

Глава III

Одномерные задачи

§ 9. Потенциальные барьеры и ямы прямоугольной формы	143
9.1. Потенциальный барьер бесконечной ширины	143
9.2. Потенциальный барьер конечной ширины	146
9.3. Потенциальная яма бесконечной глубины	149
9.4. Потенциальная яма конечной глубины	150
§ 10. Квазиклассическое приближение. Метод Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна	152
10.1. Предельный переход от временного уравнения Шредингера к уравнению Гамильтона — Якоби классической механики	152
10.2. Применение квазиклассического приближения для случая одномерного движения частицы в потенциальном поле	153
10.3. Решения уравнения Шредингера (10.6) вблизи «точки поворота» x_0 и их асимптотическое поведение при $x \ll x_0$ и $x \gg x_0$	157
10.4. Условие квантования	158
10.5. Потенциальный барьер произвольной формы	160
10.6. Теория α -распада	161
10.7. Холодная эмиссия	161

§ 11. Энергетические уровни гармонического осциллятора	167
11.1. Энергетические уровни и волновые функции линейного квантового гармонического осциллятора	167
11.2. Квантовая и классическая вероятности местонахождения гармонического осциллятора	173
11.3. Нулевая энергия и соотношение неопределенностей	175
11.4. Осциллятор в различных представлениях	177

Глава IV

Движение в центральном поле

§ 12. Орбитальный момент количества движения	184
12.1. Собственные значения оператора квадрата орбитального момента количества движения и одной из его проекций	184
12.2. Пространственное квантование	188
12.3. Общие собственные функции операторов L^2 и L_z	189
§ 13. Ротатор со свободной осью	190
13.1. Энергетические уровни и волновые функции ротатора	190
13.2. Четные и нечетные состояния	192
13.3. Плотность вероятности	195
13.4. Вращательное движение ядер в двухатомной молекуле	196
§ 14. Движение частицы в поле центральных сил с $U(r) \neq \text{const}$	199
14.1. Дифференциальное уравнение для радиальных функций	199
14.2. Общее исследование дифференциального уравнения для радиальных функций	200
14.3. Водородоподобные атомы	204
14.4. Учет движения ядра	208
14.5. Волновые функции водородоподобных атомов	210
14.6. Изотропный гармонический осциллятор	213

Глава V

Теория возмущений

§ 15. Теория возмущений, не зависящих от времени	217
15.1. Общая теория	217
15.2. Теория возмущений в отсутствие вырождения	219
15.3. Теория возмущений при наличии двух близких энергетических уровней нулевого приближения	223
15.4. Теория возмущений при наличии вырождения	224
15.5. Анггармонический осциллятор	226
15.6. Атом водорода, находящийся в однородном электрическом поле	229
§ 16. Теория возмущений, зависящих от времени	233
16.1. Вероятность вынужденных квантовых переходов между состояниями в дискретном спектре энергий	233
16.2. Вероятность вынужденных квантовых переходов из состояния дискретного спектра в состояние со сплошным спектром энергии	239
16.3. Адиабатическое и внезапное включение возмущения. Периодическое возмущение	242
	619

Полуклассическая теория излучения

§ 17. Вероятности поглощения и вынужденного испускания света атомными системами	249
17.1. Вероятность вынужденных дипольных электрических переходов	251
17.2. Вероятности вынужденных квадрупольных электрических и дипольных магнитных переходов	256
17.3. Интенсивность спектральной линии	260
§ 18. Спонтанные переходы	261
18.1. Вероятности спонтанных переходов	261
18.2. Среднее время жизни атома в возбужденном состоянии	263
18.3. Принцип соответствия	265
18.4. Естественная ширина спектральной линии	267
§ 19. Правила отбора	268
19.1. Правила отбора для дипольных электрических переходов	268
19.2. Правила отбора для мультипольных переходов	272
§ 20. Понятие о квантовых генераторах	274
§ 21. Квантовая теория дисперсии и комбинационного рассеяния света	279
21.1. Дисперсия	279
21.2. Комбинационное рассеяние	288

Глава VII

Элементы теории рассеяния

§ 22. Упругое рассеяние в центральном поле	292
22.1. Определение эффективных сечений рассеяния	292
22.2. Дифференциальное эффективное сечение упругого рассеяния в центральном поле в приближении Борна	293
22.3. Упругое рассеяние быстрых заряженных частиц атомами	299
§ 23. Расчет эффективных сечений рассеяния методом парциальных волн	302
23.1. Упругое рассеяние	302
23.2. Парциальное сечение Q_0 при рассеянии частиц в поле со сферически симметричным прямоугольным потенциалом	306
23.3. Неупругое рассеяние	309

Глава VIII

Основы релятивистской квантовой механики. Нерелятивистское приближение

§ 24. Релятивистские частицы в свободном состоянии. Общая теория	311
24.1. Уравнение Клейна — Фока	311
24.2. Нерелятивистская теория спина. Уравнение Паули	317
24.3. Уравнение Дирака	323
24.4. Релятивистская инвариантность уравнения Дирака. Уравнение непрерывности	326

Шредингера	330
24.6. Доказательство существования решений уравнения Дирака с отрицательными значениями энергии	331
24.7. Тензорная размерность матриц Дирака	335
§ 25. Релятивистские частицы в электромагнитном поле. Общая теория	337
25.1. Волновое уравнение релятивистского электрона в электромагнитном поле	337
25.2. Оператор скорости	340
25.3. Уравнения движения	342
25.4. Доказательство существования собственного магнитного момента и спина у релятивистского электрона	343
25.5. Квантование полного момента количества движения. Сложение моментов	350
25.6. Бесспиновая частица в электромагнитном поле	353
§ 26. Решение уравнения Дирака в частных случаях	355
26.1. Электрон в отсутствие полей	355
26.2. Релятивистский электрон в кулоновском поле ядра. Водородоподобные атомы	360
§ 27. Нерелятивистское приближение	369
27.1. Уравнение Дирака в приближенной форме при пренебрежении членами порядка малости $(v/c)^2$	369
27.2. Уравнение Дирака в приближенной форме с точностью до членов порядка малости $(v/c)^2$	372
27.3. Правила отбора с учетом спинных эффектов	376
27.4. Расщепление спектральных линий атома в магнитном поле. Эффекты Зеемана	377
27.5. Сверхтонкая структура основного уровня атома водорода	385

Глава IX

Квантовая теория систем многих частиц

§ 28. Общая теория систем одинаковых частиц	390
28.1. Системы многих частиц	390
28.2. Принцип неразличимости одинаковых частиц	393
28.3. Симметричные и антисимметричные волновые функции	395
28.4. Принцип запрета	398
28.5. Волновые функции в нулевом приближении, описывающие системы одинаковых частиц	399
§ 29. Атом гелия. Упругое рассеяние одинаковых частиц	401
29.1. Качественная теория атома гелия	401
29.2. Приближенная количественная теория атома гелия	405
29.3. Обменные эффекты в упругом рассеянии заряженных одинаковых частиц в кулоновском поле	410
§ 30. Многоэлектронные атомы	413
30.1. Электронные конфигурации основных уровней и состояний атомов	413
30.2. Электронные оболочки и Периодическая система элементов Менделеева	420
30.3. Систематика уровней и состояний атомов	422
30.4. Одновалентные атомы	425
§ 31. Приближенные методы расчета энергетических уровней и волновых функций многоэлектронных атомов	428

31.3. Метод самосогласованного поля Хартри — Фока . . .	431
31.4. Вариационный метод Ритца	434
§ 32. Молекула водорода. Химическая связь	435
32.1. Теория Гайтлера — Лондона молекулы водорода . . .	435
32.2. Пара- и ортоводород	443
32.3. Ион молекулы водорода	444
32.4. Понятие о химической связи в молекулах	447
32.5. Силы Ван-дер-Ваальса	451
32.6. Основная классификация электронных состояний двухатомных молекул при неподвижных ядрах	454
32.7. Энергетические уровни двухатомной молекулы . . .	456

Глава X

Вторично-квантованные поля

§ 33. Вторичное квантование	458
33.1. Метод вторичного квантования	460
§ 34. Квантование свободных полей и другие случаи приме- нения метода вторичного квантования	467
34.1. Квантовая механика фотона	467
34.2. Квантование свободного электромагнитного поля . . .	474
34.3. Квантование свободного электронно-позитронного поля	479
34.4. Основные уравнения квантовой электродинамики . . .	483
34.5. Вероятность спонтанных дипольных электрических переходов	486
34.6. Лэмбовский сдвиг энергетических уровней электрона в атоме водорода	489
34.7. К теории β -распада. Несохранение пространственной четности	492

Глава XI

Элементы квантовой теории твердого тела

§ 35. Одноэлектронные состояния в кристалле. Малые колеба- ния атомов	499
35.1. Движение электрона в периодическом поле. Зоны Бриллюэна	500
35.2. Модель Кронига — Пенни	504
35.3. Энергетические зоны электрона при одномерном дви- жении в поле с потенциалом $V(x) = \sum_n U(x - na)$ в при- ближении сильной связи	507
35.4. Структура одноэлектронных волновых функций в трехмерном случае	509
35.5. Малые колебания атомов	511
§ 36. Основные понятия зонной теории	513

Глава XII

Общий формализм квантовой теории

§ 37. Векторы и совекторы состояний	51
§ 38. Векторы и операторы в пространстве Гильберта . . .	52

38.1. Векторы	521
38.2. Операторы	527
39. Использование векторов и операторов пространства Гильберта в квантовой теории	531

Глава XIII

Квантовая теория процесса измерения

§ 40. Роль измерительного прибора в квантовой механике	539
§ 41. Общая теория процесса измерения	542
§ 42. Возмущающие и невозмущающие измерения физических величин	548
§ 43. Заключение	553
43.1. О применимости квантовых теорий	553
43.2. О познаваемости микромира	556

Дополнения

I. Представление взаимодействия	560
II. Матрица плотности	561
III. Определение волновой функции частицы перед процессом измерения с помощью измерений физических величин, изображаемых некоммутирующими операторами со сплошными спектрами невырожденных собственных значений	564
IV. Переход от квантовых уравнений движения к классическим	567
V. О решении уравнений (10.20)	570
VI. Трехмерная потенциальная яма	572
VII. Уровень Ферми	573
VIII. Нормировка шаровых функций и некоторые их свойства	575
IX. Симметрия и интегралы движения	579
X. Нормировка радиальной функции водородоподобного атома	582
XI. Определение волновой функции изотропного гармонического осциллятора с использованием интегралов движения $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$	584
XII. Матрица преобразования S волновой четырехкомпонентной функции ψ при переходе от одной инерциальной системы координат к другой	588
XIII. Инвариантность уравнения Дирака при преобразованиях переноса, трехмерного вращения, пространственной инверсии и при обращении времени	589
XIV. Представление Фолди — Вусайзена. «Дрожащие» электроны	593
XV. К теории момента количества движения	595
XVI. К теории сложения моментов. Коэффициенты Клебша — Гордана	598
XVII. Разделение переменных при решении уравнения Дирака для водородоподобного атома	599
XVIII. Вывод уравнений самосогласованного поля Хартри — Фока	604
IX. О насыщенности атомной связи	609
X. S - и T -матрицы рассеяния	611
Литература	614

Учебное издание

БОРИСОГЛЕБСКИЙ Леонид Александрович

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Редактор *Л. Ф. Верниковская*
Младший редактор *Т. А. Рыжкова*
Художник *В. С. Шалимо*
Художественный редактор *С. В. Баленок*
Технический редактор *В. П. Безбородова*
Корректор *Л. В. Лебедева*

ИБ № 955

Сдано в набор 13.01.87. Подписано в печать 03.02.88.
Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 1. Гарнитура
литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 32,76. Усл.
кр.-отт. 33,16. Уч.-изд. л. 32,2. Тираж 3240 экз. Заказ 36.
Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Университетское» Государственного комитета БССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 220048, Минск, проспект Машерова, 11.
Ордена Трудового Красного Знамени типография издательства ЦК КПБ. 220041, Минск, Ленинский проспект, 79.