

1 Спин

1.1 Опыт Штерна-Герлаха

В классической физике движение заряженной частицы создаёт магнитный момент

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{2c} \int [\mathbf{r} \times \mathbf{j}] d^3\mathbf{r} = \frac{e}{2c} [\mathbf{r} \times \mathbf{v}] = \frac{e}{2mc} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = \frac{e}{2mc} \mathbf{M}, \quad (1.1)$$

а энергия взаимодействия с магнитным полем равна $V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. Значит в квантовой механике магнитный момент должен быть связан с орбитальным моментом соотношением $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \mu_B \hat{\mathbf{l}}$, где величина $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ — магнетон Бора (если речь идёт об электроне). Гамильтониан взаимодействия такой системы с внешним магнитным полем равен $\hat{V} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}$.

Теперь рассмотрим опыт, проведённый Штерном и Герлахом (1921) над атомами серебра и другими. Поток атомов, двигаясь вдоль оси x , влетает в область с неоднородным магнитным полем, направленным по оси z . В этой области на частицы будет действовать сила $F_z = -\frac{\partial V}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$, а значит частицы будут отклоняться от прямолинейной траектории. Причём величина этого отклонения прямо пропорциональна проекции μ_z .

В классике возможные значения этой проекции заполняют интервал $-\mu \leq \mu_z \leq \mu$, то есть область на экране, на которую падают частицы, должна быть размытой. Однако в квантовой механике проекция орбитального момента на ось z может принимать только дискретный набор значений. Значит возможные значения μ_z ограничиваются множеством $-\mu_B l, -\mu_B(l-1), \dots, \mu_B l$. Таким образом, на экране должна наблюдаться $2l+1$ полоса. Оказалось, что для атомов с чётным Z количество полос нечётно, а для атомов с нечётным Z количество полос чётно (для серебра 2 полосы). Объяснить чётное значение $2l+1$ в рамках теории орбитального момента невозможно.

1.2 Общая теория углового момента

Напомним некоторые факты, относящиеся к теории углового момента, который мы теперь будем обозначать $\hat{\mathbf{j}}$. Коммутатор разных компонент момента имеет вид $[\hat{j}_i, \hat{j}_k] = i\epsilon_{ikl}\hat{j}_l$, а $[\hat{j}_i, \hat{j}^2] = 0$. Удобно также ввести операторы $\hat{j}_{\pm} = \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y$. Состояния системы будем характеризовать квантовыми числами $|j, m\rangle$, где m — проекция момента на ось z , а j — максимальная проекция при заданном значении \hat{j}^2 . Используя только выражения для коммутаторов, можно показать, что

$$\begin{aligned} \hat{j}_z |j, m\rangle &= m |j, m\rangle, \\ \hat{j}^2 |j, m\rangle &= j(j+1) |j, m\rangle, \\ \hat{j}_+ |j, m\rangle &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle, \\ \hat{j}_- |j, m\rangle &= \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Возможные значения m лежат в диапазоне $-j \leq m \leq j$ с интервалом 1. Всего возможно $2j+1$ значение проекции момента.

Таким образом, из общей теории углового момента следует, что $2j+1$ должно быть целым числом. В случае орбитального момента величина j должна быть целой, чтобы обеспечить однозначность собственных функций. Однако для момента, не связанного с орбитальным движением, разрешены и полуцелые значения j .

1.3 Спин 1/2

Мы приходим к выводу, что результаты опыта Штерна-Герлаха говорят о том, что электрон имеет внутренний момент импульса (*спин*), равный 1/2 (Уленбек и Гаудсмит, 1925). Простые оценки показывают, что внутренний момент импульса не может быть связан с вращением электрона, иначе скорость вращения оказалась бы больше скорости света. Спин имеет некоторую другую природу. По сути, это внутреннее свойство частицы, такое же, как масса или заряд. Оператор спина (в единицах \hbar) будем обозначать \hat{s} .

Частица со спином 1/2 может иметь два спиновых состояния, различающихся проекциями спина на ось z (то есть имеет внутреннюю степень свободы):

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = |+\rangle = |\uparrow\rangle, \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = |-\rangle = |\downarrow\rangle. \quad (1.3)$$

Найдём матричные элементы оператора \hat{s}_z между этими состояниями:

$$\begin{aligned} \langle + | \hat{s}_z | + \rangle &= \frac{1}{2}, & \langle + | \hat{s}_z | - \rangle &= 0, \\ \langle - | \hat{s}_z | + \rangle &= 0, & \langle - | \hat{s}_z | - \rangle &= -\frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Удобно записать их в виде матрицы в спиновом пространстве, которую мы будем называть матрицей спина,

$$\begin{pmatrix} \langle + | \hat{s}_z | + \rangle & \langle + | \hat{s}_z | - \rangle \\ \langle - | \hat{s}_z | + \rangle & \langle - | \hat{s}_z | - \rangle \end{pmatrix} = \hat{s}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

Аналогичным образом запишем матрицы

$$\hat{s}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \hat{s}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.6)$$

Произвольная спиновая волновая функция может быть представлена в виде суперпозиции $|\chi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$, где a и b — комплексные числа, связанные соотношением $|a|^2 + |b|^2 = 1$. Запишем её в виде столбца, называемого *спинором*:

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}. \quad (1.7)$$

Действие любого спинного оператора на такой спинор представляет собой просто умножение матрицы спина на данный спинор. Собственные векторы матрицы \hat{s}_z в таком представлении имеют вид

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.8)$$

Матрицы Паули

Удобно ввести так называемые *матрицы Паули*:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.9)$$

Тогда оператор спина связан с ними правилом $\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}$. Матрицы Паули, как и оператор спина, являются эрмитовыми. Эти матрицы удовлетворяют соотношениям $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I$, $\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z$, $\sigma_y\sigma_z = -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x$, $\sigma_z\sigma_x = -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y$, $\text{Tr } \boldsymbol{\sigma} = 0$, где I — единичная матрица. Запишем их в виде одной формулы: $\sigma_i\sigma_j = I\delta_{ij} + i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$. Из свойств матриц Паули следует, в частности, что $(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v})^2 = \mathbf{v}^2 I$ для произвольного вектора \mathbf{v} .

Матрицы Паули вместе с единичной матрицей образуют полный базис в пространстве матриц 2×2 . То есть любую такую матрицу A можно представить в виде $A = aI + \mathbf{b}\boldsymbol{\sigma}$, где $a = \frac{1}{2} \text{Tr } A$, а $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \text{Tr } (\boldsymbol{\sigma}A)$.

1.4 Преобразование спиноров при поворотах

Как известно, для системы с моментом \mathbf{j} оператор поворота на угол θ вокруг оси \mathbf{n} имеет вид $U(\theta, \mathbf{n}) = e^{i\theta\mathbf{j}\mathbf{n}}$. В частности, для частицы со спином $1/2$ получаем

$$U(\theta, \mathbf{n}) = e^{i\frac{\theta}{2}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{i^k \theta^k}{2^k k!} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n})^k = I \cos \frac{\theta}{2} + i\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (1.10)$$

Видно, что матрица поворота на угол $\theta = 2\pi$ равна $U(2\pi, \mathbf{n}) = -I$, то есть спинор меняет знак при полном повороте системы координат. Хотя поворот спинора не является однозначной операцией, это не влияет на физические наблюдаемые, так как они всегда квадратичны по волновым функциям. Сразу отметим, что поворот объекта на угол θ эквивалентен повороту системы координат на угол $-\theta$.

Можно показать, что при поворотах системы координат оператор спина преобразуется, как вектор. Например, при повороте системы координат вокруг оси z ($U(-\theta, z) = e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_z}$)

$$\begin{aligned} \sigma_x &\rightarrow U(\theta, z)\sigma_x U^\dagger(\theta, z) = \left(I \cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2} \right) \sigma_x \left(I \cos \frac{\theta}{2} + i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2} \right) = \sigma_x \cos \theta + \sigma_y \sin \theta, \\ \sigma_y &\rightarrow U(\theta, z)\sigma_y U^\dagger(\theta, z) = \left(I \cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2} \right) \sigma_y \left(I \cos \frac{\theta}{2} + i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2} \right) = \sigma_y \cos \theta - \sigma_x \sin \theta, \\ \sigma_z &\rightarrow U(\theta, z)\sigma_z U^\dagger(\theta, z) = \left(I \cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2} \right) \sigma_z \left(I \cos \frac{\theta}{2} + i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2} \right) = \sigma_z. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Теперь найдём выражение для спинора, соответствующего состоянию с проекцией спина $+\frac{1}{2}$ на ось z' , направленную по вектору \mathbf{n} с углами θ и φ . Пусть в исходной системе отсчёта этот спинор имеет вид $\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. Повернём систему координат вокруг оси y на угол $-\theta$, а затем вокруг старой оси z на угол $-\varphi$

$$\chi_+(\mathbf{n}) = U(-\varphi, z)U(-\theta, y)\chi_+ = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -\sin \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix}. \quad (1.12)$$

Отметим, что такой спинор представляет собой общий вид двухкомпонентного спинора с точностью до несущественной фазы. Среднее значение вектора спина в этом состоянии равно

$$\begin{aligned} \langle \hat{s}_x \rangle &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} & \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} 2 \cos \varphi = \frac{1}{2} \sin \theta \cos \varphi, \\ \langle \hat{s}_y \rangle &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} & \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -i \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \\ i \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} 2 \sin \varphi = \frac{1}{2} \sin \theta \sin \varphi, \\ \langle \hat{s}_z \rangle &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} & \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ -\sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left(\cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) = \frac{1}{2} \cos \theta. \end{aligned} \quad (1.13)$$

То есть $\langle \hat{\mathbf{s}} \rangle = \frac{1}{2} \mathbf{n}$. Спинор (1.12) можно найти и явным способом, как собственный вектор матрицы $\frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}$, являющейся проекцией спина на направление \mathbf{n} . Таким образом, для любого состояния частицы со спином $1/2$ существует направление, проекция спина на которое равна $\frac{1}{2}$. Говорят, что такая частица всегда поляризована. Уже для спина 1 легко построить состояния, в которых средняя проекция спина на любое направление равна нулю.

Учёт орбитального движения

Если частица со спином находится в центральном потенциале $U(r)$, то полная волновая функция будет являться произведением координатной и спиновой частей, то есть можно записать $\Psi_\lambda(\mathbf{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_\lambda$. При повороте системы координат мы должны преобразовать как координатную, так и спиновую волновую функцию. Значит полный оператор поворота имеет вид

$$U(\theta, \mathbf{n}) = e^{i\theta \hat{\mathbf{l}} \mathbf{n}} e^{i\theta \hat{\mathbf{s}} \mathbf{n}} = e^{i\theta (\hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}) \mathbf{n}}, \quad (1.14)$$

где мы учли коммутативность операторов спина и орбитального момента. Таким образом, поворот системы описывается оператором полного момента импульса $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$.

1.5 Проекционные операторы

Рассмотрим операторы $\Lambda_\pm = \frac{1}{2} (I \pm \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n})$. Они удовлетворяют соотношениям

$$\Lambda_\pm^2 = \frac{1}{4} (I \pm 2\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n} + (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n})^2) = \frac{1}{2} (I \pm \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}) = \Lambda_\pm, \quad \Lambda_+ \Lambda_- = \frac{1}{4} (I - (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n})^2) = 0, \quad (1.15)$$

то есть являются проекционными операторами. Они выделяют из любого спинора компоненту, соответствующую проекциям $\pm \frac{1}{2}$ на направление \mathbf{n} . Например,

$$\begin{aligned} \Lambda_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & 1 - \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos \theta \\ \sin \theta e^{i\varphi} \end{pmatrix} = \cos \frac{\theta}{2} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix}, \\ \Lambda_- \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 - \cos \theta & -\sin \theta e^{-i\varphi} \\ -\sin \theta e^{i\varphi} & 1 + \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 - \cos \theta \\ -\sin \theta e^{i\varphi} \end{pmatrix} = \sin \frac{\theta}{2} \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} \\ -\cos \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

1.6 Движение спина в магнитном поле

Наличие у частицы внутреннего момента импульса приводит к появлению дополнительного вклада в магнитный момент частицы. В общем случае спиновый магнитный момент можно записать в виде $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = \frac{e\hbar}{2mc} g \hat{\mathbf{s}}$, где величина g называется *гиромагнитным отношением*. В квантовой механике нет никаких ограничений на величину g , однако релятивистская теория (уравнение Дирака) предсказывает, что гиромагнитное отношение для точечной заряженной частицы со спином $1/2$ должно быть равно 2, а для точечной нейтральной — 0. Существенные отличия от этих значений говорят о том, что частица имеет сложную внутреннюю структуру.

В случае электрона величина $\frac{|e|\hbar}{2m_e c} = \mu_B$ называется магнетоном Бора, а в случае протона или нейтрона используют ядерный магнетон $\mu_N = \frac{|e|\hbar}{2m_p c}$. Приведём для справки магнитные

моменты некоторых частиц:

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{\mu}}_s^e &= -\mu_B g_e \hat{\mathbf{s}}, & g_e &\approx 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi}\right) \approx 2, \\ \hat{\boldsymbol{\mu}}_s^p &= \mu_N g_p \hat{\mathbf{s}}, & g_p &= 2 \cdot 2,79, \\ \hat{\boldsymbol{\mu}}_s^n &= \mu_N g_n \hat{\mathbf{s}}, & g_n &= -2 \cdot 1,91.\end{aligned}\tag{1.17}$$

Как известно, потенциал взаимодействия магнитного момента с магнитным полем можно записать в виде $\hat{V} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B}$. Таким образом, уравнение Шредингера для частицы со спином $1/2$, помещённой во внешнее магнитное поле, имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B} \chi,\tag{1.18}$$

где χ — некоторый спинор. Для простоты пока рассматриваем только спиновые степени свободы (или говорим о нейтральной неподвижной частице). Направим ось квантования z по полю и введём частоту $\Omega = \frac{geB}{2mc}$. Тогда уравнение принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = -\hbar \Omega \hat{s}_z \chi = -\frac{\hbar \Omega}{2} \sigma_z \chi.\tag{1.19}$$

Для спинора $\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ уравнение удобно записать в матричном виде:

$$\dot{\chi} = \begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \end{pmatrix} = \frac{i\Omega}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{i\Omega}{2} \begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} a(t) = a(0)e^{\frac{i\Omega t}{2}}, \\ b(t) = b(0)e^{-\frac{i\Omega t}{2}}. \end{cases}\tag{1.20}$$

Для спинора общего вида, задаваемого в начальный момент времени формулой (1.12), решение имеет вид

$$a(t) = \cos \frac{\theta}{2} e^{\frac{i}{2}(\Omega t - \varphi)}, \quad b(t) = \sin \frac{\theta}{2} e^{-\frac{i}{2}(\Omega t - \varphi)}.\tag{1.21}$$

Вычислим средний спин для такого спинора:

$$\begin{aligned}\langle \hat{s}_x \rangle &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a^*(t) & b^*(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = \text{Re } a^* b = \frac{1}{2} \sin \theta \cos (\varphi - \Omega t), \\ \langle \hat{s}_y \rangle &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a^*(t) & b^*(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = \text{Im } a^* b = \frac{1}{2} \sin \theta \sin (\varphi - \Omega t), \\ \langle \hat{s}_z \rangle &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a^*(t) & b^*(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} = \frac{|a|^2 - |b|^2}{2} = \frac{1}{2} \cos \theta.\end{aligned}\tag{1.22}$$

То есть спин прецессирует вокруг оси z с частотой Ω . Если в дополнение к этому полю включить магнитное поле, вращающееся в плоскости xy с частотой ω , то можно менять проекцию спина на ось z . Причём наиболее эффективно переворот спина происходит в том случае, когда частота поля совпадает с частотой прецессии спина, то есть $\omega = \Omega$. В этом состоит суть явлений электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР), широко используемых для получения информации о разных веществах.

Гейзенберговское представление

Удобно рассматривать движение спина в магнитном поле в гейзенберговском представлении, в котором зависимость от времени переносится на операторы. Используя гамильтониан взаимодействия $\hat{H} = -\mu g \hat{\mathbf{s}} \mathbf{B}$, находим

$$\dot{\hat{s}}_i = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{s}_i] = -\frac{i\mu g}{\hbar} B_j [\hat{s}_j, \hat{s}_i] = \frac{\mu g}{\hbar} B_j \varepsilon_{jik} \hat{s}_k \quad \Longrightarrow \quad \dot{\hat{\mathbf{s}}} = \frac{\mu g}{\hbar} [\hat{\mathbf{s}} \times \mathbf{B}], \quad (1.23)$$

то есть оператор спина прецессирует вокруг вектора магнитного поля.

Для электрона, у которого $g \approx 2$, получаем закон прецессии $\dot{\hat{\mathbf{s}}} \approx \frac{e}{mc} [\hat{\mathbf{s}} \times \mathbf{B}]$. Теперь сравним его с законом прецессии вектора скорости в магнитном поле $\dot{\mathbf{v}} = \frac{e}{mc} [\mathbf{v} \times \mathbf{B}]$. Видим, что для электрона частота прецессии спина почти совпадает с частотой обращения самой частицы. Поэтому угол между спином и скоростью почти не меняется с течением времени.

2 Уравнение Шредингера в электромагнитном поле

Напомним, что классическая функция Гамильтона в электромагнитном поле имеет вид

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2}{2m} + e\varphi(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал электрического поля, а $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ — вектор-потенциал магнитного поля. Электрическое и магнитное поля связаны с этими потенциалами соотношениями

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \varphi, \quad \mathbf{B} = [\nabla \times \mathbf{A}]. \quad (2.2)$$

В соответствии с постулатами квантовой механики мы должны заменить канонический импульс на оператор импульса $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$. Тогда уравнение Шредингера в электромагнитном поле примет вид (пока мы рассматриваем частицу без спина)

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2}{2m} + e\varphi(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.3)$$

2.1 Калибровочная инвариантность

Из электродинамики известно, что поля, а значит и все остальные наблюдаемые, не меняются при изменении калибровки потенциалов, то есть при преобразовании

$$\varphi(\mathbf{r}) \rightarrow \tilde{\varphi}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{c} \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}) \rightarrow \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}}, \quad (2.4)$$

где $f(\mathbf{r}, t)$ — произвольная функция координат и времени. Независимость всех наблюдаемых от калибровки называется *калибровочной инвариантностью*. Любая физическая теория должна быть калибровочно инвариантной.

Для того, чтобы обеспечить калибровочную инвариантность квантовой механики необходимо преобразовывать не только потенциалы, но и волновую функцию в соответствии с правилом

$$\psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = e^{i\frac{e}{\hbar c} f(\mathbf{r}, t)} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.5)$$

где $f(\mathbf{r}, t)$ — та же самая функция. Тогда действие оператора импульса на новую волновую функцию можно записать в виде

$$\hat{\mathbf{p}}\tilde{\psi} = -i\hbar\nabla \left(e^{i\frac{e}{\hbar c}f(\mathbf{r}, t)}\psi \right) = e^{i\frac{e}{\hbar c}f(\mathbf{r}, t)} \left(\hat{\mathbf{p}}\psi + \frac{e}{c} \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \psi \right). \quad (2.6)$$

То есть оператор импульса при изменении калибровки преобразуется по закону $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}}$. При этом комбинация

$$\hat{\mathcal{P}} = \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{c} \left(\mathbf{A}(\mathbf{r}) + \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \right) = \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

остаётся калибровочно инвариантной, а значит может иметь физический смысл. Эту величину часто называют *удлиненным импульсом*.

При одновременном преобразовании волновой функции и потенциалов уравнение Шредингера не меняет свою форму:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial t} &= \frac{\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) \right)^2}{2m} \tilde{\psi} + e\tilde{\varphi}(\mathbf{r})\tilde{\psi}, \\ i\hbar e^{i\frac{e}{\hbar c}f} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{e}{c} \frac{\partial f}{\partial t} e^{i\frac{e}{\hbar c}f} \psi &= e^{i\frac{e}{\hbar c}f} \frac{\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2}{2m} \psi + e \left(\varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \right) e^{i\frac{e}{\hbar c}f} \psi. \end{aligned} \quad (2.8)$$

В результате получается исходное уравнение (2.3).

Ещё немного о калибровочной инвариантности

Можно взглянуть на калибровочную инвариантность с другой стороны. Рассмотрим обычное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.9)$$

Очевидно, что оно инвариантно относительно замены $\psi \rightarrow e^{i\alpha} \psi$, где фаза α является константой. Такое преобразование называется *глобальным калибровочным преобразованием*. Все физические наблюдаемые также не зависят от фазы волновой функции. Если же сделать *локальное калибровочное преобразование*, то есть $\psi \rightarrow e^{i\alpha(\mathbf{r})} \psi$, то инвариантность уравнения Шредингера нарушится. Действительно, оператор импульса получит добавку

$$\hat{\mathbf{p}}(e^{i\alpha(\mathbf{r})} \psi) = e^{i\alpha(\mathbf{r})} \left(-i\hbar \nabla \psi + \hbar \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \psi \right). \quad (2.10)$$

Для того, чтобы уравнение Шредингера оставалось инвариантным относительно таких преобразований необходимо ввести дополнительную функцию $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, преобразующуюся по закону $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \frac{\hbar c}{e} \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}}$, и заменить оператор импульса на $\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r})$. Можно показать, что такая функция $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ имеет все свойства вектор-потенциала электромагнитного поля.

Описанный способ введения нового взаимодействия оказывается очень полезным в квантовой теории поля. Таким образом вводятся все калибровочные взаимодействия в стандартной модели физики элементарных частиц. Там волновая функция представляет собой многокомпонентный вектор, а значит можно потребовать инвариантности теории относительно унитарных преобразований соответствующей размерности. При этом возникают глюонные поля, отвечающее за сильные взаимодействия, а также поля W^\pm и Z^0 бозонов, переносящие слабые взаимодействия.

2.2 Соотношение между скоростью и импульсом

Найдём выражение для оператора скорости в присутствии электромагнитного поля:

$$\hat{v}_i = \dot{r}_i = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, r_i] = \frac{i}{\hbar} \left[\frac{\hat{\mathcal{P}}^2}{2m}, r_i \right] = \frac{i}{2m\hbar} \left(\hat{\mathcal{P}}_j [\hat{\mathcal{P}}_j, r_i] + [\hat{\mathcal{P}}_j, r_i] \hat{\mathcal{P}}_j \right) = \frac{\hat{\mathcal{P}}_i}{m}. \quad (2.11)$$

Таким образом, оператор скорости имеет вид $\hat{\mathbf{v}} = \frac{1}{m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)$. Он калибровочно инвариантен, а значит является наблюдаемой величиной. Коммутатор разных компонент оператора скорости равен

$$\begin{aligned} [\hat{v}_i, \hat{v}_j] &= \frac{1}{m^2} \left[\hat{p}_i - \frac{e}{c} A_i(\mathbf{r}), \hat{p}_j - \frac{e}{c} A_j(\mathbf{r}) \right] = -\frac{e}{m^2 c} ([\hat{p}_i, A_j] + [A_i, \hat{p}_j]) = \\ &= \frac{ie\hbar}{m^2 c} (\nabla_i A_j - \nabla_j A_i) = \frac{ie\hbar}{m^2 c} \varepsilon_{ijk} B_k. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Значит компоненты скорости, ортогональные магнитному полю, не являются одновременно измеримыми.

2.3 Плотность тока

Найдём выражение для тока в присутствии электромагнитного поля. Для простоты будем использовать кулоновскую калибровку, в которой $[\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}] = -i\hbar \nabla \mathbf{A} = 0$. Как обычно, запишем два уравнения Шредингера (учитывая равенство $\hat{\mathbf{p}}^* = -\hat{\mathbf{p}}$)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2mc^2} + e\varphi \right] \psi(\mathbf{r}, t), \\ -i\hbar \frac{\partial \psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2mc^2} + e\varphi \right] \psi^*(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Теперь умножим первое на ψ^* , второе на ψ и вычислим их разность:

$$\begin{aligned} i\hbar \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) &= -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*) + \frac{ie\hbar \mathbf{A}}{mc} (\psi^* \nabla \psi + \psi \nabla \psi^*), \\ \frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{e\mathbf{A}}{mc} |\psi|^2 \right) = -\nabla \cdot \mathbf{j}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Таким образом, ток принимает вид

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e\mathbf{A}}{mc} |\psi|^2 = \frac{1}{2m} \left[\psi^* \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi + \psi \left(\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right)^* \right]. \quad (2.15)$$

Видно, что это выражение является калибровочно инвариантным.

2.4 Эффект Ааронова-Бомы

Рассмотрим стандартную схему интерференционного опыта Юнга с прохождением пучка электронов через две щели. Добавим, однако, соленоид с магнитным полем, перпендикулярным плоскости эксперимента. Хотя магнитное поле вне соленоида равно нулю, вектор-потенциал отличен от нуля, а значит он может влиять на волновую функцию электронов.

Для простоты возьмём квазиклассическую волновую функцию, которая в присутствии магнитного поля может быть записана в виде

$$\psi(\mathbf{r}) \propto e^{i\varphi(\mathbf{r})}, \quad \varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\hbar} \int_L \left(\mathbf{p}(\mathbf{r}') - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}', \quad (2.16)$$

где интегрирование производится вдоль классической траектории движения частицы. Учёт вектор-потенциала в фазе волновой функции необходим для сохранения калибровочной инвариантности.

Тогда набег фазы волновой функции частицы при прохождении по верхнему и нижнему путям будут равны

$$\varphi_1 = \frac{1}{\hbar} \int_{L_1} \left(\mathbf{p}(\mathbf{r}) - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}, \quad \varphi_2 = \frac{1}{\hbar} \int_{L_2} \left(\mathbf{p}(\mathbf{r}) - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

Разность фаз $\varphi_1 - \varphi_2$, определяющая интерференционную картину, состоит из двух вкладов: геометрическая разность фаз и часть, связанная с магнитным полем.

$$\begin{aligned} \varphi_g &= \frac{1}{\hbar} \int_{L_1} \mathbf{p}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{\hbar} \int_{L_2} \mathbf{p}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\hbar} \oint \mathbf{p}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ \varphi_A &= -\frac{e}{\hbar c} \int_{L_1} \mathbf{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e}{\hbar c} \int_{L_2} \mathbf{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{e}{\hbar c} \oint \mathbf{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{e}{\hbar c} \iint \text{rot } \mathbf{A} d\mathbf{S} = -\frac{e}{\hbar c} \Phi. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Таким образом, магнитная добавка к разности фаз связана с потоком магнитного поля, проходящего через соленоид, и является калибровочно инвариантной. Однако смещение интерференционной картины определяется магнитным полем, отсутствующим на классической траектории движения частицы. Никакого противоречия здесь нет, так как электроны, проходящие по обоим путям, являются частью одного волнового пакета и охватывают всю область. Для экспериментального наблюдения этого эффекта использовался соленоид с радиусом 14 мкм.

2.5 Квантование магнитного потока

Известно, что глубина проникновения магнитного поля внутрь сверхпроводника составляет около $\lambda \sim 10^{-6}$ см (эффект Мейснера). Это происходит из-за поверхностных токов, которые фактически экранируют магнитное поле. Таким образом, можно считать, что внутри сверхпроводника и магнитное поле, и ток равен нулю.

Движение электронов сверхпроводимости оказывается возможным описать с помощью макроскопической волновой функции вида $\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})} e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{r})}$. Ток, соответствующий такой функции, равен

$$\mathbf{j} = \frac{\tilde{e}\hbar}{2\tilde{m}i} 2\rho(\mathbf{r}) \frac{i}{\hbar} \nabla S(\mathbf{r}) - \frac{\tilde{e}^2 \mathbf{A}(\mathbf{r})}{\tilde{m}c} \rho(\mathbf{r}) = \frac{\tilde{e}\rho(\mathbf{r})}{\tilde{m}} \left(\nabla S(\mathbf{r}) - \frac{\tilde{e}}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right) = 0, \quad (2.19)$$

где \tilde{m} — масса, а \tilde{e} — заряд носителей в сверхпроводнике. Из опыта известно, что $\tilde{e} = 2e$. Теперь проинтегрируем выражение в скобках по замкнутому контуру внутри сверхпроводника:

$$\oint \nabla S(\mathbf{r}) d\mathbf{l} = \frac{2e}{c} \oint \mathbf{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{l} = \frac{2e}{c} \iint \mathbf{B}(\mathbf{r}) d\mathbf{S} = \frac{2e}{c} \Phi, \quad (2.20)$$

где Φ — поток магнитного поля через поверхность, охватываемую данным контуром. С другой стороны этот интеграл связан с набегом фазы волновой функции ΔS . В силу однозначности волновой функции должно выполняться условие $\Delta S = 2\pi n\hbar$. Таким образом, мы получаем равенство

$$\Phi_n = \frac{\pi\hbar c}{e} n. \quad (2.21)$$

Если сверхпроводник односвязный, то поток через данный контур равен нулю. Если же контур охватывает какую-то полость, то поток магнитного поля через неё квантуется. Квант потока $\Phi_0 = \frac{\pi\hbar c}{e} = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Вб.

2.6 Движение заряженной частицы в однородном магнитном поле

Рассмотрим движение бесспиновой заряженной частицы в магнитном поле $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. Уравнение Шредингера в таком поле удобнее всего решать, выбрав вектор-потенциал в виде $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$. Получаем стационарное уравнение Шредингера

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{(\hat{p}_y - \frac{e}{c} Bx)^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z). \quad (2.22)$$

Поскольку гамильтониан коммутирует с операторами \hat{p}_y и \hat{p}_z , будем искать волновую функцию в виде $\psi(x, y, z) = e^{\frac{i}{\hbar}(p_y y + p_z z)} \psi(x)$. Тогда уравнение принимает вид

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{(p_y - \frac{e}{c} Bx)^2}{2m} \right) \psi(x) = \left(E - \frac{p_z^2}{2m} \right) \psi(x). \quad (2.23)$$

Вводя $\varepsilon = E - \frac{p_z^2}{2m}$, $\omega = \frac{eB}{mc}$ и $x_0 = \frac{cp_y}{eB}$, получаем уравнение Шредингера для осциллятора со смещённой точкой равновесия

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 (x - x_0)^2}{2} \right) \psi(x) = \varepsilon \psi(x). \quad (2.24)$$

В результате получаем спектр энергий в виде $E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m}$ (уровни Ландау). Отметим, что частота ω совпадает с ларморовской частотой классического движения в магнитном поле. Полные волновые функции также выражаются через волновые функции осциллятора:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}(p_y y + p_z z)} \psi_n \left(x - \frac{cp_y}{eB} \right). \quad (2.25)$$

Волновые функции, в отличие от спектра энергий, зависят от выбора калибровки магнитного поля. Однако все эти волновые функции описывают одну и ту же физическую реальность.

Обратим также внимание на то, что, несмотря на вид волновой функции, движение вдоль оси y не является свободным. Действительно, компоненты скорости движения частицы в плоскости xu даются выражениями $\hat{v}_x = \frac{\hat{p}_x}{m}$, $\hat{v}_y = \frac{p_y}{m} - \frac{eB}{mc} x$.

Кратность вырождения

Видно, что уровни энергии не зависят от p_y , значит присутствует вырождение. На классическом языке это вырождение по положению центра окружности, соответствующей классической траектории в плоскости xy . Если движение в этой плоскости ограничено площадью S , то можно оценить кратность вырождения в квазиклассическом случае по формуле

$$N_{xy} = \frac{\Delta y \Delta p_y}{2\pi\hbar} = \frac{L_y}{2\pi\hbar} \frac{eB}{c} \Delta x_0 = \frac{eBS}{2\pi\hbar c} = \frac{\Phi}{2\Phi_0}. \quad (2.26)$$

В случае, когда движение вдоль поля также ограничено, то число возможных состояний будет

$$\Delta N = N_{xy} \frac{\Delta z \Delta p_z}{2\pi\hbar} = \frac{eBV}{4\pi^2\hbar^2 c} \Delta p_z. \quad (2.27)$$

Выражение $\frac{dN}{dp_z} = \frac{eBV}{4\pi^2\hbar^2 c}$ даёт плотность состояний в интервале импульсов p_z .

2.7 Уравнение Паули

Как мы уже обсуждали, наличие у частицы спина приводит к дополнительному взаимодействию вида $\hat{V} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B}$, где $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s$ — спиновая часть магнитного момента. Тогда уравнение Шредингера для заряженной частицы со спином 1/2 в магнитном поле принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2}{2m} + e\varphi(\mathbf{r}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B} \right] \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.28)$$

где Ψ — волновая функция, являющаяся спинором. Это уравнение называется *уравнением Паули*. Зачастую спиновые и пространственные координаты разделяются, и тогда собственные функции гамильтониана можно искать в виде $\Psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \cdot \chi$.

3 Сложение моментов

Во многих задачах приходится рассматривать взаимодействие нескольких систем, каждая из которых обладает своим моментом $\hat{\mathbf{j}}_i$. Для понимания особенностей таких систем достаточно рассмотреть две частицы, обладающие моментами $\hat{\mathbf{j}}_1$ и $\hat{\mathbf{j}}_2$. Если эти частицы не взаимодействуют между собой, то состояние системы описывается волновой функцией вида $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$. Взаимодействие между частицами часто приводит к тому, что их моменты по отдельности перестают коммутировать с полным гамильтонианом, однако суммарный момент $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2$ по-прежнему сохраняется.

• Один из таких примеров — атом гелия. Полный гамильтониан атома содержит слагаемое $U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$, описывающее взаимодействие между электронами. Очевидно, что это взаимодействие не сохраняет орбитальные моменты электронов, то есть

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{l}}_1, U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] &= \left[\frac{\mathbf{r}_1}{\hbar} \times [\hat{\mathbf{p}}_1, U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \right] = -i[\mathbf{r}_1 \times \nabla U] \neq 0, \\ [\hat{\mathbf{l}}_2, U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] &= \left[\frac{\mathbf{r}_2}{\hbar} \times [\hat{\mathbf{p}}_2, U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \right] = i[\mathbf{r}_2 \times \nabla U] \neq 0. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Однако суммарный орбитальный момент сохраняется:

$$[\hat{\mathbf{l}}, U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] = [\hat{\mathbf{l}}_1 + \hat{\mathbf{l}}_2, U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] = -i[(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times \nabla U] = 0. \quad (3.2)$$

Поэтому при рассмотрении атома гелия нужно классифицировать возможные состояния по собственным числам операторов $\hat{\mathbf{l}}^2$ и \hat{l}_z .

• Другой пример — атом водорода с учётом так называемого спин-орбитального взаимодействия. Благодаря относительному движению протона и электрона последний чувствует не только электрическое, но и магнитное поле

$$\mathbf{B} = \frac{1}{c} [\mathbf{E} \times \mathbf{v}] = -\frac{e}{mcr^3} [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] = -\frac{e\hbar}{mcr^3} \hat{\mathbf{l}}. \quad (3.3)$$

Энергия взаимодействия спинового магнитного момента электрона с этим полем имеет вид $\hat{V} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B} = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 r^3} \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{l}}$. Такое взаимодействие не сохраняет ни спин, ни орбитальный момент, однако сохраняет полный момент $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$.

Итак, рассмотрим задачу о сложении моментов $\hat{\mathbf{j}}_1$ и $\hat{\mathbf{j}}_2$ в полный момент $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2$. Под этим понимается переход от базиса $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$ к базису $|j_1, j_2, j, m\rangle = |j, m\rangle$. Такой базис возможен, так как все операторы $\hat{\mathbf{j}}_1^2$, $\hat{\mathbf{j}}_2^2$, $\hat{\mathbf{j}}^2$ и \hat{j}_z коммутируют друг с другом. Для решения задачи о сложении моментов нужно ответить на следующие вопросы:

1. Какие возможны проекции полного момента m при заданных m_1, m_2 .
2. Какие возможны значения полного момента j при заданных j_1, j_2 .
3. Каким образом один набор базисных состояний выражается через другой набор.

Теперь найдём ответы на эти вопросы.

1. Понятно, что поскольку оператор $\hat{j}_z = \hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}$, то при заданных проекциях m_1 и m_2 проекция полного момента $m = m_1 + m_2$.

2. Определим, в каком диапазоне может меняться полный момент j . Поскольку максимальная проекция полного момента $m_{\max} = j_1 + j_2$, то это состояние должно соответствовать $j_{\max} = j_1 + j_2$. Пусть теперь проекция $m = j_1 + j_2 - 1$. Такую проекцию можно получить двумя возможными способами: $m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1$; или наоборот $m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2$. То есть в нашем базисе должно быть два состояния с такой проекцией. Очевидно, одно из них соответствует моменту $j = j_1 + j_2$, а другое моменту $j = j_1 + j_2 - 1$. Аналогично, проекция $m = j_1 + j_2 - 2$ присутствует в трёх состояниях: $j = j_1 + j_2$, $j = j_1 + j_2 - 1$ и $j = j_1 + j_2 - 2$, значит добавляется ещё состояние с моментом $j = j_1 + j_2 - 2$. Количество возможных проекций перестанет увеличиваться, когда $m = |j_1 - j_2|$ — это и будет минимальное возможное значение полного момента: $j_{\min} = |j_1 - j_2|$. Итого, при сложении моментов возможны значения полного момента $j = |j_1 - j_2|, \dots, j_1 + j_2$. Это условие называют *правилом треугольника*. Формально оно выглядит, как правило сложения двух векторов с длинами j_1 и j_2 . Суммарное количество состояний

$$\sum_{|j_1 - j_2|}^{j_1 + j_2} (2j + 1) = \sum_{j=0}^{j_1 + j_2} (2j + 1) - \sum_{j=0}^{|j_1 - j_2| - 1} (2j + 1) = (j_1 + j_2 + 1)^2 - (j_1 - j_2)^2 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1), \quad (3.4)$$

то есть мы учли все возможные состояния.

3. Любое состояние из нового базиса может быть выражено через линейную комбинацию состояний старого базиса и наоборот

$$\begin{aligned} |j_1, j_2, j, m\rangle &= \sum_{m_1 m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle, \\ |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle &= \sum_{jm} \tilde{C}_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1, j_2, j, m\rangle. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Коэффициенты разложения называются *коэффициентами Клебша-Гордана*. По определению они являются скалярным произведением

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m \rangle, \quad \tilde{C}_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \langle j_1, j_2, j, m | j_1, m_1, j_2, m_2 \rangle = (C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm})^*. \quad (3.6)$$

Коэффициенты Клебша-Гордана всегда можно выбрать действительными, тогда коэффициенты прямого и обратного преобразования совпадают: $\tilde{C}_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}$. Кроме того, из условия ортогональности $\langle j_1, j_2, j', m' | j_1, j_2, j, m \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$ следует

$$\sum_{m_1 m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j'm'} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \delta_{jj'} \delta_{mm'}, \quad (3.7)$$

а из условия $\langle j_1, m'_1, j_2, m'_2 | j_1, m_1, j_2, m_2 \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}$ следует

$$\sum_{jm} C_{j_1 m'_1 j_2 m'_2}^{jm} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}. \quad (3.8)$$

3.1 Сложение двух спинов 1/2

Рассмотрим сложение спинов $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$. Система из двух частиц со спином 1/2 может иметь 4 различных спиновых состояния: $\chi_+(1)\chi_+(2)$, $\chi_+(1)\chi_-(2)$, $\chi_-(1)\chi_+(2)$, $\chi_-(1)\chi_-(2)$. В соответствии с правилами сложения моментов система может находиться в состоянии с полным спином $S = 1$ (проекции $\sigma = -1, 0, +1$) или $S = 0$. Состояния $\chi_{1\sigma}$ образуют спиновый триплет, а состояние χ_{00} является синглетным.

Спиновые волновые функции с максимальной и минимальной проекциями спина строятся тривиально: $\chi_{11}(1, 2) = \chi_+(1)\chi_+(2)$, $\chi_{1-1}(1, 2) = \chi_-(1)\chi_-(2)$. Очевидно, что проекции полного спина \hat{S}_z в этих состояниях равны ± 1 , значит они принадлежат триплету. Для получения третьего состояния этого триплета с проекцией $\hat{S}_z = 0$ воспользуемся понижающим оператором $\hat{S}_- = \hat{s}_{1-} + \hat{s}_{2-}$ (помним про нормировочный $\sqrt{(j+m)(j-m+1)}$):

$$\hat{S}_- \chi_{11}(1, 2) = \sqrt{2} \chi_{10}(1, 2) = \chi_-(1)\chi_+(2) + \chi_+(1)\chi_-(2). \quad (3.9)$$

Таким образом, $\chi_{10}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_-(1)\chi_+(2) + \chi_+(1)\chi_-(2))$.

Для того, чтобы найти функцию χ_{00} , запишем общий вид спинора, имеющего нулевую проекцию полного спина: $\chi_{00}(1, 2) = a \chi_-(1)\chi_+(2) + b \chi_+(1)\chi_-(2)$. Теперь учтём нормировку и воспользуемся её ортогональностью уже известной функции χ_{10} :

$$\begin{cases} \chi_{10}^+ \chi_{00} = a + b = 0, \\ \chi_{00}^+ \chi_{00} = a^2 + b^2 = 1, \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} a = \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ b = -\frac{1}{\sqrt{2}}. \end{cases} \quad (3.10)$$

Таким образом, $\chi_{00}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{-}(1)\chi_{+}(2) - \chi_{+}(1)\chi_{-}(2))$.

В результате, мы нашли следующие коэффициенты Клебша-Гордана:

$$C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{11} = C_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{1-1} = 1, \quad C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{10} = C_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{00} = -C_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (3.11)$$

Свойства симметрии

Запишем правила действия оператора квадрата полного спина на состояния с определённым S :

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1\hat{s}_2 \implies S(S+1) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\sigma_1\sigma_2. \quad (3.12)$$

Отсюда следует, что скалярное произведение $\sigma_1\sigma_2$ в таких состояниях также имеет определённое значение:

$$\sigma_1\sigma_2 = 2S(S+1) - 3 = \begin{cases} -3, & S = 0, \\ 1, & S = 1. \end{cases} \quad (3.13)$$

Отметим, что все волновые функции $\chi_{1\sigma}$ симметричны по перестановке частиц, а χ_{00} антисимметрична. Поэтому оператор $P_\sigma = \frac{1}{2}(1 + \sigma_1\sigma_2)$ имеет смысл оператора перестановки спинов. Действительно, $P_\sigma = -1$ при $S = 0$ и $P_\sigma = 1$ при $S = 1$. Можно это проверить явно:

$$P_\sigma = \frac{1}{2} + 2\hat{s}_1\hat{s}_2 = \frac{1}{2} + 2\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z} + \hat{s}_{1+}\hat{s}_{2-} + \hat{s}_{1-}\hat{s}_{2+} \implies P_\sigma\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) = \chi_{-}(1)\chi_{+}(2). \quad (3.14)$$

Через оператор перестановки легко выразить проекторы на состояния с определённым полным спином (синглет и триплет):

$$\Lambda_s = \frac{1}{2}(1 - P_\sigma), \quad \Lambda_t = \frac{1}{2}(1 + P_\sigma). \quad (3.15)$$

3.2 Сложение спина и орбитального момента

Другой важный пример — сложение спина $1/2$ и орбитального момента в полный момент $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$. В отсутствии спин-орбитального взаимодействия волновые функции можно записать в виде $Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi_\lambda$. Однако в случае, когда спин и орбитальный момент по отдельности перестают сохраняться, нужно переходить к функциям $\Omega_{jm}^l = \sum_{\mu\lambda} C_{l\mu\frac{1}{2}\lambda}^{jm} Y_{l\mu}(\theta, \varphi)\chi_\lambda$. Возможные значения полного момента $j = l \pm \frac{1}{2}$. Для нахождения функций построим проекторы на соответствующие состояния.

Возводя в квадрат равенство $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$, находим $\hat{l}\hat{s} = \frac{1}{2}(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4})$. То есть

$$\hat{l}\hat{s} = \begin{cases} \frac{l}{2}, & j = l + \frac{1}{2}, \\ -\frac{l+1}{2}, & j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (3.16)$$

Тогда проекторы на состояния с моментами $j = l \pm \frac{1}{2}$ имеют вид

$$\Lambda_{l+\frac{1}{2}} = \frac{l+1+2\hat{l}\hat{s}}{2l+1}, \quad \Lambda_{l-\frac{1}{2}} = \frac{l-2\hat{l}\hat{s}}{2l+1}. \quad (3.17)$$

Для дальнейших вычислений удобно пользоваться выражением $\hat{l}\hat{s} = \hat{l}_z\hat{s}_z + \frac{1}{2}(\hat{l}_+\hat{s}_- + \hat{l}_-\hat{s}_+)$.

Теперь запишем общий вид функции, имеющей проекцию m :

$$\Omega_{jm}^l = a Y_{l,m-\frac{1}{2}} \chi_+ + b Y_{l,m+\frac{1}{2}} \chi_- . \quad (3.18)$$

Чтобы получить функцию с моментом $j = l + \frac{1}{2}$, потребуем

$$\begin{cases} \Lambda_{l+\frac{1}{2}} \Omega_{jm}^l = \Omega_{jm}^l , \\ \Lambda_{l-\frac{1}{2}} \Omega_{jm}^l = 0 , \end{cases} \quad (3.19)$$

Достаточно использовать одно из этих уравнений, например второе:

$$\begin{aligned} (l - m + \tfrac{1}{2}) a Y_{l,m-\frac{1}{2}} \chi_+ - \sqrt{(l - m + \tfrac{1}{2})(l + m + \tfrac{1}{2})} a Y_{l,m+\frac{1}{2}} \chi_- + \\ + (l + m + \tfrac{1}{2}) b Y_{l,m+\frac{1}{2}} \chi_- - \sqrt{(l - m + \tfrac{1}{2})(l + m + \tfrac{1}{2})} b Y_{l,m-\frac{1}{2}} \chi_+ = 0 . \end{aligned} \quad (3.20)$$

Приравнявая нулю коэффициент при $Y_{l,m-\frac{1}{2}} \chi_+$, получаем соотношение $a = b \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{l-m+\frac{1}{2}}}$. С учётом нормировки $a^2 + b^2 = 1$ находим

$$a = C_{l,m-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2},m} = \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} , \quad b = C_{l,m+\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2},m} = \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} . \quad (3.21)$$

Таким образом, мы получили

$$\Omega_{l+\frac{1}{2},m}^l = \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,m-\frac{1}{2}} \chi_+ + \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,m+\frac{1}{2}} \chi_- . \quad (3.22)$$

Аналогичным образом можно найти

$$\Omega_{l-\frac{1}{2},m}^l = \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,m-\frac{1}{2}} \chi_+ - \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,m+\frac{1}{2}} \chi_- . \quad (3.23)$$

4 Преобразование волновых функций при поворотах

Любой поворот системы координат можно описать тремя углами Эйлера. Обычно выбирают углы α — поворот вокруг оси z , β — поворот вокруг новой оси y и γ — поворот вокруг новой оси z . Тогда оператор поворота имеет вид

$$\hat{U}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{i\gamma\hat{j}_z} e^{i\beta\hat{j}_y} e^{i\alpha\hat{j}_z} = e^{i\alpha\hat{j}_z} e^{i\beta\hat{j}_y} e^{i\gamma\hat{j}_z} . \quad (4.1)$$

Поскольку операторы момента не меняют значение j , то при повороте может измениться только проекция момента. Значит повернутую волновую функцию можно разложить по базису:

$$\hat{U}(\alpha, \beta, \gamma) |j, m\rangle = \sum_{m'} |j, m'\rangle \langle j, m' | \hat{U}(\alpha, \beta, \gamma) |j, m\rangle . \quad (4.2)$$

Матричные элементы образуют D -функцию Вигнера:

$$\langle j, m' | \hat{U}(\alpha, \beta, \gamma) |j, m\rangle = \langle j, m' | e^{i\alpha\hat{j}_z} e^{i\beta\hat{j}_y} e^{i\gamma\hat{j}_z} |j, m\rangle = D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) . \quad (4.3)$$

При заданном моменте j это матрица размера $(2j+1) \times (2j+1)$, выражающая состояния с разными проекциями момента друг через друга при повороте системы координат. Она называется *матрицей конечных вращений*. Зависимость от углов α и γ является экспоненциальной, так что можно записать

$$D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) = e^{im'\alpha + im\gamma} d_{m'm}^j(\beta). \quad (4.4)$$

Теперь мы можем записать преобразование сферических функций при повороте в виде

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sum_{m'} D_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma) Y_{lm'}(\tilde{\theta}, \tilde{\varphi}). \quad (4.5)$$

В частности, при $\tilde{\theta} = 0$ и $\tilde{\varphi} = 0$ получаем

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = D_{0m}^l(\varphi, \theta, \gamma) Y_{l0}(0, 0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} D_{0m}^l(\varphi, \theta, \gamma), \quad (4.6)$$

так как $Y_{lm}(0, 0) = \delta_{m0} Y_{l0}(0, 0) = \delta_{m0} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}$.

Теперь посмотрим, как будет преобразовываться состояние двух частиц с моментами j_1 и j_2 :

$$\hat{U}(\alpha, \beta, \gamma) |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle = \sum_{m'_1 m'_2} D_{m'_1 m_1}^{j_1}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m'_2 m_2}^{j_2}(\alpha, \beta, \gamma) |j_1, m'_1\rangle |j_2, m'_2\rangle. \quad (4.7)$$

С другой стороны, этот же результат можно получить, используя разложение по состояниям с определённым полным моментом:

$$\begin{aligned} \hat{U}(\alpha, \beta, \gamma) |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle &= \hat{U}(\alpha, \beta, \gamma) \sum_{jm} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j, m\rangle = \sum_{jmm'} D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j, m'\rangle = \\ &= \sum_{jmm'm'_1 m'_2} D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} C_{j_1 m'_1 j_2 m'_2}^{jm'} |j_1, m'_1\rangle |j_2, m'_2\rangle. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Сравнивая оба выражения, мы получаем, что

$$D_{m'_1 m_1}^{j_1}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m'_2 m_2}^{j_2}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{jmm'} D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} C_{j_1 m'_1 j_2 m'_2}^{jm'}. \quad (4.9)$$

Таким образом, произведение двух сферических функций можно представить в виде разложения

$$\begin{aligned} Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{(4\pi)^2}} D_{0m_1}^{l_1}(\varphi, \theta, \gamma) D_{0m_2}^{l_2}(\varphi, \theta, \gamma) = \\ &= \sum_{lm} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} C_{l_1 0 l_2 0}^{l0} Y_{lm}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (4.10)$$

5 Правила отбора для тензорных операторов

Будем называть *тензорным оператором ранга L* такой оператор, который преобразуется при поворотах так же, как и сферические функции Y_{LM} , то есть

$$\hat{U}(\alpha, \beta, \gamma) \hat{T}_{LM} \hat{U}^\dagger(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{M'} D_{MM'}^L(\alpha, \beta, \gamma) \hat{T}_{LM'}. \quad (5.1)$$

Так, например, любой скаляр не меняется при поворотах, как и Y_{00} . Три компоненты вектора можно выразить через три функции Y_{1m} , а пять компонент симметричного бесследового тензора второго ранга связаны с пятью Y_{2m} . Посмотрим, как закон преобразования произвольного оператора при вращениях приводит к появлению правил отбора для его матричных элементов $\langle j_1, m_1 | \hat{T}_{LM} | j_2, m_2 \rangle$.

Скалярный оператор

Рассмотрим произвольный скалярный оператор \hat{S} . Это может быть r^2 , $U(r)$, $\hat{\mathbf{l}}^2$, $\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}$ или любой другой. Важно, что этот оператор не меняется при повороте системы координат, а значит коммутирует с оператором полного момента системы $\hat{\mathbf{j}}$, в частности

$$[\hat{j}_z, \hat{S}] = 0, \quad [\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{S}] = 0. \quad (5.2)$$

Состояния системы будем обозначать $|j, m, \alpha\rangle$, где $j(j+1)$ — собственное значение $\hat{\mathbf{j}}^2$, m — собственное значение \hat{j}_z , а α — любые другие квантовые числа. Тогда

$$\begin{aligned} \langle j', m', \alpha' | [\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{S}] | j, m, \alpha \rangle &= (j'(j'+1) - j(j+1)) \langle j', m', \alpha' | \hat{S} | j, m, \alpha \rangle = 0, \\ \langle j', m', \alpha' | [\hat{j}_z, \hat{S}] | j, m, \alpha \rangle &= (m' - m) \langle j', m', \alpha' | \hat{S} | j, m, \alpha \rangle = 0. \end{aligned} \quad (5.3)$$

То есть матричный элемент от скалярного оператора $\langle j', m', \alpha' | \hat{S} | j, m, \alpha \rangle$ может быть отличен от нуля только при $j = j'$ и $m = m'$. Говорят, что такой оператор не меняет проекцию и величину момента.

Векторный оператор

Теперь рассмотрим произвольный векторный оператор $\hat{\mathbf{V}}$. Это может быть как полярный, так и аксиальный вектор. Главное, что он преобразуется при повороте системы координат как радиус-вектор. Отсюда следует, что $[\hat{j}_i, \hat{V}_j] = i\varepsilon_{ijk}\hat{V}_k$. Поскольку $[\hat{j}_z, \hat{V}_z] = 0$, значит матричный элемент $\langle j', m', \alpha' | \hat{V}_z | j, m, \alpha \rangle$ может быть отличен от нуля только при $m = m'$. Введём *циклические компоненты* $\hat{V}_\pm = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{V}_x \pm i\hat{V}_y)$, для которых выполнены равенства $[\hat{j}_z, \hat{V}_\pm] = \pm \hat{V}_\pm$. Вычисляя матричный элемент от этого равенства, находим

$$\langle j', m', \alpha' | [\hat{j}_z, \hat{V}_\pm] \mp \hat{V}_\pm | j, m, \alpha \rangle = (m' - m \mp 1) \langle j', m', \alpha' | \hat{V}_\pm | j, m, \alpha \rangle = 0. \quad (5.4)$$

Таким образом, матричные элементы компонент $\langle j', m', \alpha' | \hat{V}_\pm | j, m, \alpha \rangle$ отличны от нуля только при $m' = m \pm 1$, то есть эти компоненты повышают (понижают) проекцию на 1.

Теперь вычислим коммутаторы (учитываем, что $\hat{j}\hat{V} = \hat{V}\hat{j}$ и $\hat{j}(\hat{V}\hat{j}) = (\hat{V}\hat{j})\hat{j}$)

$$\begin{aligned} [\hat{j}^2, \hat{V}] &= [\hat{j}^2, \hat{V}_j] = \hat{j}_i i \varepsilon_{ijk} \hat{V}_k + i \varepsilon_{ijk} \hat{V}_k \hat{j}_i = i [\hat{V} \times \hat{j}] - i [\hat{j} \times \hat{V}], \\ [\hat{j}^2, [\hat{j}^2, \hat{V}]] &= 2\hat{j}^2 \hat{V} + 2\hat{V} \hat{j}^2 - 4\hat{j} (\hat{V}\hat{j}). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Вычисляя матричный элемент от последнего коммутатора по состояниям с $j \neq j'$, получаем

$$\begin{aligned} \langle j', m', \alpha' | [\hat{j}^2, [\hat{j}^2, \hat{V}]] | j, m, \alpha \rangle &= (j'(j'+1) - j(j+1))^2 \langle j', m', \alpha' | \hat{V} | j, m, \alpha \rangle = \\ &= 2(j'(j'+1) + j(j+1)) \langle j', m', \alpha' | \hat{V} | j, m, \alpha \rangle. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Матричный элемент от слагаемого $\hat{j}(\hat{V}\hat{j})$ обращается в ноль, так как ни скаляр, ни оператор \hat{j} не меняют значение полного момента. Чтобы матричный элемент от вектора \hat{V} мог быть отличен от нуля, необходимо выполнение равенства

$$(j'(j'+1) - j(j+1))^2 = 2(j'(j'+1) + j(j+1)) \implies j'(j'+1) = j(j+1) + 1 \pm (2j+1). \quad (5.7)$$

Таким образом, $j' = j \pm 1$. Мы приходим к выводу, что векторный оператор может изменить значение полного момента не более, чем на 1.

Векторная модель

Теперь вычислим матричный элемент от равенства (5.5) по состояниям с одинаковым j . В результате, получаем соотношение

$$\begin{aligned} \langle j, m', \alpha' | \hat{V} | j, m, \alpha \rangle &= \frac{\langle j, m', \alpha' | \hat{j} (\hat{V}\hat{j}) | j, m, \alpha \rangle}{j(j+1)} = \\ &= \frac{1}{j(j+1)} \sum_{JM} \langle j, m', \alpha' | \hat{j} | J, M, \alpha \rangle \langle J, M, \alpha' | \hat{V}\hat{j} | j, m, \alpha \rangle = \\ &= \frac{\langle j, \alpha' | \hat{V}\hat{j} | j, \alpha \rangle}{j(j+1)} \langle j, m', \alpha' | \hat{j} | j, m, \alpha \rangle. \end{aligned} \quad (5.8)$$

При выводе последней формулы учтено, что скалярный оператор не меняет момент и его проекцию, а матричные элементы такого оператора не могут зависеть от проекции момента.

Мы получили, что матричный элемент любого векторного оператора по состояниям с одинаковым j пропорционален матричному элементу от оператора полного момента. Причём коэффициент пропорциональности имеет смысл проекции вектора \mathbf{V} на вектор момента импульса. Это утверждение называют *векторной моделью*. Фактически, эта модель говорит о том, что единственный вектор, который характеризует систему — это вектор полного момента импульса. Поэтому среднее значение любого другого вектора должно быть параллельно ему. Классическая аналогия этого утверждения — любой вектор вращается вокруг направления полного момента, поэтому среднее значение вектора определяется его проекцией на вектор \hat{j} .

Общий случай

Используя формулу (4.10) и ортогональность сферических функций, можно вычислить интеграл от произведения трёх сферических функций:

$$\int Y_{l_1 m_1}^*(\theta, \varphi) Y_{l m}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) d\Omega = \sqrt{\frac{(2l+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_1+1)}} C_{l_0 l_2 0}^{l_1 0} C_{l m l_2 m_2}^{l_1 m_1}. \quad (5.9)$$

По сути, этот интеграл является матричным элементом $\langle l_1, m_1 | Y_{lm} | l_2, m_2 \rangle$. Поскольку правила отбора определяются трансформационными свойствами операторов и состояний, то это утверждение можно обобщить для произвольных операторов ранга L :

$$\langle j_1, m_1 | \hat{T}_{LM} | j_2, m_2 \rangle = A(L, j_1, j_2) C_{LM j_2 m_2}^{j_1 m_1}. \quad (5.10)$$

Это утверждение называется *теоремой Вигнера-Эккарта*. Отсюда сразу следуют правила отбора для матричных элементов тензорного оператора: такие матричные элементы могут быть отличны от нуля только в том случае, если $m_1 = m_2 + M$, а моменты j_1 , j_2 и L удовлетворяют неравенству треугольника.

6 Тождественные частицы

В классической физике все частицы считаются уникальными. Предполагается, что мы можем пронумеровать их и наблюдать за траекториями каждой из частиц. Однако в квантовой механике понятие траектории отсутствуют. Поэтому в квантовой механике *частицы одного сорта различить невозможно*. Говорят, что все частицы одного сорта являются *тождественными*.

Плотность вероятности для системы из двух тождественных частиц должна быть симметричной по перестановке частиц, то есть

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = W(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad \implies \quad |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2. \quad (6.1)$$

Значит при перестановке частиц волновая функция системы может только изменить фазу. Введём оператор перестановки частиц, который действует по правилу

$$\hat{\mathbb{P}}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \gamma \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad |\gamma| = 1. \quad (6.2)$$

Применяя этот оператор второй раз, находим

$$\hat{\mathbb{P}}^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \gamma^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad \implies \quad \gamma = \pm 1. \quad (6.3)$$

Таким образом, волновая функция системы двух тождественных частиц может быть либо симметричной, либо антисимметричной по перестановке частиц. Если волновая функция не меняется при перестановке частиц, то такие частицы подчиняются *статистике Бозе-Эйнштейна*, а сами частицы называют *бозонами*. Если же волновая функция меняет знак при перестановке частиц, такие частицы подчиняются *статистике Ферми-Дирака* и называются *фермионами*. Паули показал, что все частицы с целым спином являются бозонами, а с полуцелым — фермионами.

Волновая функция двух различных невзаимодействующих частиц может быть записана в виде произведения $\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$, где $q = (\mathbf{r}, \sigma)$ — набор координатных и спиновых переменных. Если же речь идёт о системе из двух бозонов, то мы должны написать симметричную комбинацию

$$\psi_B(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) + \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)). \quad (6.4)$$

Аналогичным образом должна симметризоваться волновая функция системы из большего числа бозонов (она должна быть симметрична по перестановке любых двух частиц):

$$\psi_B(q_1, \dots, q_N) = \sqrt{\frac{N_{k_1}! \dots N_{k_N}!}{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \psi_{k_1}(q_1) \dots \psi_{k_N}(q_N), \quad (6.5)$$

где сумма идёт по всем перестановкам индексов k_1, \dots, k_N , причём некоторые из этих индексов могут совпадать. N_{k_i} — число частиц в состоянии с волновой функцией ψ_{k_i} , а $N = \sum_{k_i} N_{k_i}$.

Волновая функция системы двух тождественных фермионов, напротив, должна быть антисимметрична, то есть

$$\psi_F(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)). \quad (6.6)$$

Тогда для системы из N фермионов имеем

$$\psi_F(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^P \psi_{k_1}(q_1) \dots \psi_{k_N}(q_N), \quad (6.7)$$

где P — чётность перестановки. Этот результат можно наглядно записать в виде определителя, называемого *детерминантом Слэтера*:

$$\psi_F(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(q_1) & \psi_{k_1}(q_2) & \dots & \psi_{k_1}(q_N) \\ \psi_{k_2}(q_1) & \psi_{k_2}(q_2) & \dots & \psi_{k_2}(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_N}(q_1) & \psi_{k_N}(q_2) & \dots & \psi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}. \quad (6.8)$$

Отсюда сразу видно, что при совпадении любых двух индексов k_i и k_j определитель обращается в ноль. Таким образом, мы получили *принцип Паули*, утверждающий, что в системе тождественных фермионов никакие два из них не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии.

В отсутствии магнитного поля волновая функция разделяется на координатную и спиновую. В этом случае оказывается удобным симметризовать их по отдельности, то есть ввести

$$\begin{aligned} \psi_{S,A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \pm \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)), \\ \chi_{S,A}(\sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(\sigma_1)\chi_2(\sigma_2) \pm \chi_1(\sigma_2)\chi_2(\sigma_1)). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Полная волновая функция системы тождественных бозонов должна быть произведением координатной и спиновой волновых функций одной чётности, а в случае фермионов, наоборот, разной чётности. Таким образом, например, координатная волновая функция двух электронов должна быть чётной, если их суммарный спин равен 0, и нечётной, если спин равен 1.

7 Атом гелия

Гамильтониан атома гелия имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (7.1)$$

Уравнение Шредингера с таким гамильтонианом уже не решается точно, поэтому мы рассмотрим приближённые способы вычисления энергии связи такой системы. Поскольку $Z = 2$, потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядром превосходит энергию их взаимодействия друг с другом. Поэтому можно ожидать, что волновые функции электронов будут близки к водородоподобным, а взаимодействие между электронами приведёт лишь к небольшим поправкам.

7.1 Теория возмущений

Невозмущённые волновые функции двух электронов строятся как (правильно симметризованные) произведения волновых функций электронов водородоподобного атома

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)\chi_{\lambda_1}(1)\chi_{\lambda_2}(2). \quad (7.2)$$

При этом энергия связи таких состояний равна $E_{n_1 n_2} = -\frac{Z^2}{n_1^2}\text{Ry} - \frac{Z^2}{n_2^2}\text{Ry}$. Сперва рассмотрим основное состояние атома гелия, которое соответствует квантовым числам $n_1 = n_2 = 1$. Так как координатная волновая функция автоматически получается симметричной, должна быть антисимметрична спиновая волновая функция. Значит основное состояние гелия является синглетным, то есть полный спин электронов равен 0.

Пользуясь теорией возмущений, найдём поправку к энергии за счёт взаимодействия электронов:

$$\Delta E = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (7.3)$$

Как известно, потенциал взаимодействия электронов можно разложить в ряд по полиномам Лежандра

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \theta), \quad (7.4)$$

где $r_{<}$ и $r_{>}$ — меньший и больший из двух радиусов r_1 и r_2 . Из-за сферической симметрии волновых функций вклад в интеграл даёт только слагаемое с $l = 0$. В результате получаем выражение

$$\begin{aligned} \Delta E &= e^2 \left(\frac{Z^3}{\pi a_B^3} \right)^2 \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 e^{-\frac{2Zr_1}{a_B} - \frac{2Zr_2}{a_B}} \frac{1}{r_{>}} = \frac{32Z^6 e^2}{a_B^6} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-\frac{2Zr_1}{a_B}} \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-\frac{2Zr_2}{a_B}} = \\ &= \frac{32Z^6 e^2}{a_B^6} \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-\frac{2Zr_1}{a_B}} \frac{a_B^2}{4} \frac{d^2}{dZ^2} \frac{a_B}{2Z} \left(1 - e^{-\frac{2Zr_1}{a_B}} \right) = \\ &= \frac{8Z^3 e^2}{a_B^3} \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-\frac{2Zr_1}{a_B}} \left[1 - \left(1 + \frac{2Zr_1}{a_B} + \frac{2Z^2 r_1^2}{a_B^2} \right) e^{-\frac{2Zr_1}{a_B}} \right] = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_B} = \frac{5Z}{4} \text{Ry}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Итого, по теории возмущений мы нашли энергию связи основного состояния атома гелия

$$E_0 = -2Z^2 \text{Ry} + \frac{5Z}{4} \text{Ry} = -5,5 \text{Ry}. \quad (7.6)$$

7.2 Вариационный метод

Наличие в атоме второго электрона должно частично экранировать ядро, эффективно уменьшая его заряд. Поэтому будем искать волновую функцию двух электронов в виде

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\tilde{Z}^3}{\pi a_B^3} e^{-\frac{\tilde{Z}r_1}{a_B} - \frac{\tilde{Z}r_2}{a_B}}, \quad (7.7)$$

где \tilde{Z} — свободный параметр. Усреднение гамильтониана по такой волновой функции даёт

$$\begin{aligned} E(\tilde{Z}) &= -2\tilde{Z}^2 \text{Ry} + \frac{5\tilde{Z}}{4} \text{Ry} + (\tilde{Z} - Z) \left\langle \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} \right\rangle = \\ &= -2\tilde{Z}^2 \text{Ry} + \frac{5\tilde{Z}}{4} \text{Ry} + 4\tilde{Z} (\tilde{Z} - Z) \text{Ry} = \left(2\tilde{Z}^2 - 4Z\tilde{Z} + \frac{5\tilde{Z}}{4} \right) \text{Ry}. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Тогда минимум энергии достигается при $\tilde{Z} = Z - \frac{5}{16}$. Соответствующая энергия связи равна

$$E_0 = -2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \text{Ry} = -5,695 \text{Ry}. \quad (7.9)$$

К слову, точная энергия связи электронов в атоме гелия $E_B = -5,808 \text{Ry}$.

7.3 Обменное взаимодействие

Теперь рассмотрим возбуждённые состояния атома гелия с $n_1 \neq n_2$. Поскольку полный спин двух электронов может принимать два значения, возможны следующие варианты: полный спин равен 0 и координатная волновая функция симметрична либо полный спин равен 1 и координатная волновая функция антисимметрична. Так волновые функции двух электронов, находящихся в состояниях n_1 и n_2 , можно записать в виде

$$\begin{aligned} \psi_{S=0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)) \cdot \chi_{00}, \\ \psi_{S=1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)) \cdot \chi_{1\lambda}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Считая взаимодействие между электронами малым, оценим его влияние по теории возмущений. Так как уровни энергии невозмущённого гамильтониана вырождены по значениям полного спина, мы должны рассмотреть секулярное уравнение. Однако недиагональные матричные элементы зануляются из-за разной симметрии волновых функций с разными значениями спина. В свою очередь, диагональные матричные элементы равны

$$\begin{aligned} \Delta E_{S=0} &= \left\langle \psi_{S=0} \left| \hat{V} \right| \psi_{S=0} \right\rangle = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 |\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &\quad + \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \psi_{n_1}^*(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}^*(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) = I + J, \\ \Delta E_{S=1} &= \left\langle \psi_{S=1} \left| \hat{V} \right| \psi_{S=1} \right\rangle = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 |\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &\quad - \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \psi_{n_1}^*(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}^*(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) = I - J. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Интеграл I соответствует прямому взаимодействию двух электронов, а аналога интеграла J в классике нет. Его называют *обменным интегралом* или *обменным взаимодействием*. Мы приходим к выводу, что даже в том случае, когда взаимодействие между частицами не зависит от их спина, энергия системы может быть разной в зависимости от полного спина частиц. Причину этого понять легко: из-за разной симметрии волновых функций электроны находятся в среднем ближе друг к другу, если их суммарный спин равен 0. Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, в таком состоянии их энергия возрастает.

Состояния гелия с полным спином электронов, равным нулю, называют *парагелием*, а с полным спином единица — *ортогелием*. Из сказанного выше следует, что основное состояние является парагелием, а возбуждённые состояния могут быть обоих типов. Переходы между ортогелием и парагелием связаны с переворотом спина, поэтому их вероятность мала (время жизни нижнего состояния ортогелия $8 \cdot 10^3$ с).

8 Самосогласованное поле

Как мы видели, даже для атома гелия уравнение Шредингера не решается точно. Поправки, вычисленные по теории возмущений оказываются большими, а значит нельзя ожидать от этого метода большой точности. В случае более сложных атомов теория возмущений работает ещё хуже, поэтому нужны другие методы приближённого нахождения энергий электронов в атомах. Одним из таких методов является метод самосогласованного поля, идея которого очень проста.

Будем считать, что каждый электрон движется независимо от остальных в поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами. Чем больше электронов в атоме, тем меньше каждый отдельный электрон влияет на флуктуации общего поля. Каждый электрон чувствует потенциал

$$U(\mathbf{r}_a) = -\frac{Ze^2}{r_a} + \sum_{b \neq a} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|}. \quad (8.1)$$

Вместо него будем рассматривать средний потенциал

$$\overline{U(\mathbf{r}_a)} = -\frac{Ze^2}{r_a} + \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2 \tilde{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}'|}, \quad (8.2)$$

где электронная плотность может быть вычислена по формуле

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu \neq \nu_a} |\psi_\nu(\mathbf{r})|^2. \quad (8.3)$$

Тогда уравнение Шредингера для электрона в таком поле имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{\nu_a}(\mathbf{r}) - \frac{Ze^2}{r} \psi_{\nu_a}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3\mathbf{r}' \sum_{\nu \neq \nu_a} \frac{|\psi_\nu(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\nu_a}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\nu_a} \psi_{\nu_a}(\mathbf{r}). \quad (8.4)$$

Это интегродифференциальное уравнение называется *уравнением Хартри*. Поскольку оно является нелинейным по волновым функциям, его прямое решение затруднительно. Обычно действуют методом последовательных приближений: сперва находят волновые функции нулевого приближения в отсутствии взаимодействия между электронами. Затем вычисляют по этим волновым функциям электронную плотность и делают следующую итерацию. И так до

тех пор, пока найденные волновые функции не будут с достаточной точностью воспроизводить коллективное поле электронов.

Уравнение Хартри хорошо воспроизводит все характерные свойства атомных уровней. Состояния каждого электрона можно описывать теми же квантовыми числами, что и в водородоподобном атоме: n, l, m, σ . При этом, если энергия связи электрона в водородоподобном атоме зависит только от главного квантового числа, то теперь она зависит и от орбитального момента электрона. Энергия электрона растёт как с ростом главного квантового числа, так и с ростом орбитального момента.

Состояния с одинаковым главным квантовым числом образуют оболочку: K, L, M, и т.д. Состояния с одинаковым орбитальным моментом внутри одной оболочки составляют подоболочку. Оболочка с главным квантовым числом n содержит подоболочки с $0 \leq l \leq n - 1$. Оболочки с разными квантовыми числами могут пересекаться по энергии. Например подоболочка ($n = 3, l = 2$) лежит между ($n = 4, l = 0$) и ($n = 4, l = 1$) (что известно из таблицы Менделеева).

С математической точки зрения уравнение Хартри можно получить из вариационного принципа, предполагая, что волновая функция системы из Z электронов может быть записана в виде произведения $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) = \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) \cdots \psi_{\nu_Z}(\mathbf{r}_Z)$. Рассмотрим этот вывод на примере атома гелия, гамильтониан которого имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}. \quad (8.5)$$

Усредним его по волновой функции вида $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2)$. Получаем

$$\langle \hat{H} \rangle = I_{\nu_2\nu_2} \langle \nu_1 | \hat{H}_1 | \nu_1 \rangle + I_{\nu_1\nu_1} \langle \nu_2 | \hat{H}_2 | \nu_2 \rangle + \langle \nu_1\nu_2 | \hat{V} | \nu_1\nu_2 \rangle, \quad (8.6)$$

где $I_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$. Используя метод неопределённых множителей Лагранжа, будем минимизировать выражение $\langle \hat{H} \rangle - E \cdot I_{\nu_1\nu_1} I_{\nu_2\nu_2}$.

Варьируя по функции $\psi_{\nu_1}^+(\mathbf{r}_1)$, получаем уравнение

$$I_{\nu_2\nu_2} \hat{H}_1 \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) + \langle \nu_2 | \hat{H}_2 | \nu_2 \rangle \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) + \int d^3\mathbf{r}_2 \psi_{\nu_2}^+(\mathbf{r}_2) \hat{V} \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) - E \cdot I_{\nu_2\nu_2} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) = 0. \quad (8.7)$$

Поскольку должно выполняться условие нормировки $I_{\nu_2\nu_2} = 1$, можно переписать полученное уравнение в виде

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) - \frac{Ze^2}{r_1} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) + e^2 \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{|\psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_{\nu_1} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1), \quad (8.8)$$

где введено обозначение $\varepsilon_{\nu_1} = E - \langle \nu_2 | \hat{H}_2 | \nu_2 \rangle$. Нетрудно заметить, что это уравнение совпадает с уравнением Хартри для атома гелия.

Теперь понятно, как можно улучшить приближение самосогласованного поля. Мы знаем, что правильная волновая функция двух электронов должна быть антисимметрична по перестановке частиц. То есть нужно искать волновую функцию в виде

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_1)). \quad (8.9)$$

Тогда вариация функционала $\langle \hat{H} \rangle - E (I_{\nu_1\nu_1} I_{\nu_2\nu_2} - I_{\nu_1\nu_2}^2)$ даёт *уравнение Хартри-Фока*. Кроме обычного потенциала взаимодействия электрона с полем это уравнение учитывает и обменное взаимодействие. Альтернативный способ учёта обменного взаимодействия — использование теории возмущений, где в качестве нулевого приближения взяты решения уравнения Хартри.

9 Приближение Томаса-Ферми

Рассмотрим ещё одно приближение, которое применимо для многоэлектронных атомов с $Z \gg 1$. Будем рассматривать электроны как газ невзаимодействующих фермионов, движущихся в самосогласованном поле. Сперва оценим характерные расстояния, на которых расположены внешние и внутренние электроны. Потенциал вблизи ядра совпадает с кулоновским $-Ze^2/r$, поэтому радиус орбиты внутренних электронов $\sim a_B/Z$. Внешние электроны, напротив, чувствуют сильно экранированный потенциал, так что радиус их орбиты $\sim a_B$ и слабо зависит от заряда ядра. На промежуточных расстояниях $\frac{a_B}{Z} \ll r \ll a_B$ электронный газ можно рассматривать квазиклассически.

Рассмотрим электроны, расположенные в слое радиуса r . В основном состоянии системы электроны стремятся занять низшие уровни энергии, однако принцип Паули не даёт двум фермионам находиться в одном и том же состоянии. Поэтому заняты будут все состояния с энергией, меньшей некоторой величины, называемой *энергией Ферми*. Энергия Ферми не может зависеть от радиуса, иначе электроны переместились бы в слой, где есть незанятые уровни с меньшей энергией. Поскольку при $r \rightarrow \infty$ электронов нет, энергия Ферми должна быть равной нулю. Тогда соответствующий *импульс Ферми*

$$p_F = \sqrt{2m(E_F - U(r))} = \sqrt{2me\varphi(r)}, \quad (9.1)$$

где $\varphi(r)$ — потенциал, в котором движутся электроны.

Если в системе заняты все состояния с импульсами, не превосходящими импульса Ферми, то полное количество занятых состояний (число электронов) можно вычислить по формуле

$$N = 2 \int \frac{d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = 2V \int_0^{p_F} \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V p_F^3}{3\pi^2\hbar^3} \quad \Rightarrow \quad n = \frac{N}{V} = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3}. \quad (9.2)$$

Таким образом, концентрация электронов оказывается связанной с импульсом Ферми, который в свою очередь зависит от потенциала.

Однако связь между электростатическим потенциалом и плотностью заряда даётся уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) = -4\pi(Ze\delta(\mathbf{r}) - en(\mathbf{r})). \quad (9.3)$$

Используя теперь связь плотности электронов с импульсом Ферми, получаем уравнение на потенциал

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = 4\pi e \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3} = \frac{8\sqrt{2}e}{3\pi\hbar^3} (me\varphi(\mathbf{r}))^{\frac{3}{2}} \quad (9.4)$$

с граничным условием $\varphi(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{Ze}{r}$ при $r \rightarrow 0$. Полученное уравнение называется *уравнением Томаса-Ферми*.

Запишем потенциал через новую функцию $\varphi(r) = \frac{Ze}{r}\chi(r)$. Кроме того, перейдём к новым координатам $r = x \cdot a_B Z^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{3\pi}{8\sqrt{2}}\right)^{\frac{2}{3}} \approx 0,885 a_B Z^{-\frac{1}{3}} \cdot x$. Тогда уравнение Томаса-Ферми принимает универсальный вид

$$\sqrt{x} \chi''(x) = \chi^{\frac{3}{2}}(x), \quad \chi(0) = 1, \quad \chi(\infty) = 0. \quad (9.5)$$

Это уравнение можно решить численно. Оказывается, что функция $\chi(x)$ довольно быстро убывает: $\chi(1) = 0,42$, $\chi(2) = 0,24$, $\chi(4) = 0,11$, $\chi(10) = 0,024$. При этом $\chi'(0) = -1,59$, а значит

$$\varphi(r) \approx \frac{Ze}{r} - 1,8 Z^{\frac{4}{3}} \frac{e}{a_B}. \quad (9.6)$$

Оценка параметров

Оценим характерные масштабы атомных величин в модели Томаса-Ферми. Общее количество занятых квантовых состояний можно оценить как

$$\left(\frac{\langle r \rangle \langle p \rangle}{\hbar} \right)^3 \sim Z, \quad (9.7)$$

где $\langle r \rangle$ и $\langle p \rangle$ — характерные радиусы орбит и импульсы электронов. С другой стороны средняя кинетическая и потенциальная энергии связаны теоремой вириала

$$\langle K \rangle \sim |\langle U \rangle| \quad \Rightarrow \quad \frac{\langle p \rangle^2}{2m} \sim \frac{Ze^2}{\langle r \rangle} \quad \Rightarrow \quad \langle r \rangle \langle p \rangle \sim \frac{Zme^2}{\langle p \rangle}. \quad (9.8)$$

В результате получаем, что

$$\left(\frac{Zme^2}{\hbar \langle p \rangle} \right)^3 \sim Z \quad \Rightarrow \quad \langle p \rangle \sim \frac{\hbar}{a_B} Z^{\frac{2}{3}}, \quad \langle r \rangle \sim a_B Z^{-\frac{1}{3}}. \quad (9.9)$$

Из уравнения Томаса-Ферми можно найти, что половина всего электронного заряда сосредоточена внутри радиуса $R_{1/2} = 1,33 a_B / Z^{\frac{1}{3}}$, что согласуется с полученными оценками. Найдём также характерную энергию электрона и всего атома в целом:

$$E_e \sim -Ry \cdot Z^{\frac{4}{3}}, \quad E_{ат} \sim Z \cdot E_e \sim -Ry \cdot Z^{\frac{7}{3}}. \quad (9.10)$$

Оценим также величину квазиклассической волновой функции внешних электронов на малых расстояниях $r \sim a_B / Z$. Характерный импульс будет

$$p(r) = \sqrt{2m \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right)} \approx \sqrt{2m \frac{Ze^2}{r}} \sim \frac{\hbar}{a_B} Z. \quad (9.11)$$

Тогда

$$\psi(r) \sim \frac{\sqrt{\hbar}}{a_B} \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \cos \Phi(r) \sim \frac{\sqrt{\hbar}}{a_B} \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \sim \frac{\sqrt{\hbar}}{a_B} \frac{Z}{a_B} \sqrt{\frac{a_B}{Z\hbar}} \sim \sqrt{\frac{Z}{a_B^3}}. \quad (9.12)$$

Таким образом, $|\psi(0)|^2 \sim |\psi(\frac{a_B}{Z})|^2 \sim \frac{Z}{\pi a_B^3 n^3}$, где зависимость от n и коэффициент восстановлены по аналогии с водородоподобным атомом.

10 Электронная конфигурация, атомные термы

Мы выяснили, что в первом приближении электроны в атоме можно считать независимыми друг от друга. При этом каждый электрон движется в некотором коллективном потенциале, а его состояние характеризуется квантовыми числами n, l, l_z, σ . Уровни электронов в атоме ещё называют *атомными орбиталями*. Тогда описать состояние атома в целом можно, перечислив все занятые атомные уровни. Совокупность состояний всех атомных электронов называется *электронной конфигурацией*. К примеру, электронная конфигурация основного состояния атома водорода — $1s$, основного состояния гелия — $1s^2$, а первого возбуждённого — $1s 2s$.

Однако внешний наблюдатель не видит состояние каждого электрона по отдельности. Для него атом характеризуется полным орбитальным моментом $\hat{\mathbf{L}} = \sum_a \hat{\mathbf{l}}_a$ и полным спином $\hat{\mathbf{S}} = \sum_a \hat{\mathbf{s}}_a$. Состояние атома с определёнными L и S называется *атомным термом*. Каждый терм вырожден по проекциям орбитального момента и спина, и общая кратность вырождения равна $(2L + 1)(2S + 1)$. Величину $2S + 1$ называют *мультиплетностью* терма.

Атомные термы записывают в виде ^{2S+1}L . Терм основного состояния водорода, таким образом, равен 2S , основного состояния гелия — 1S , первые возбуждённые состояния гелия могут иметь термы $^1S, ^3S, ^1P, ^3P$. Рассмотрим теперь более сложную электронную конфигурацию $n_1p n_2p n_3p$. Для неё возможны следующие термы: $^2F, ^4F, ^2D, ^4D, ^2P, ^4P, ^2S, ^4S$. Ситуация меняется, если все электроны находятся в одной оболочке, то есть конфигурация имеет вид np^3 . В этом случае некоторые термы оказываются запрещены из-за принципа Паули. Возможны следующие конфигурации: $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}, \boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{}\boxed{\uparrow}, \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{}, \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}, \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\downarrow}, \boxed{\uparrow}\boxed{\downarrow}\boxed{\uparrow}, \boxed{\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ и им симметричные. Соответствующие этим конфигурациям термы равны $^2D, ^2P, ^4S$.

Рассмотрим другой вопрос: какие возможны термы при разном количестве электронов на одной p -орбитали? Конфигурации p и p^5 могут иметь только терм 2P . Конфигурации p^2 (и p^4) могут иметь вид $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{}\boxed{}, \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}, \boxed{\uparrow}\boxed{\downarrow}\boxed{}, \boxed{}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{}, \boxed{\uparrow}\boxed{}\boxed{\uparrow}, \boxed{\uparrow}\boxed{}\boxed{\downarrow}$. Соответствующие термы равны $^1D, ^3P, ^1S$. Конфигурацию p^3 мы уже рассмотрели раньше.

11 Тонкая структура уровней

Атомные термы в первом приближении вырождены по проекциям орбитального момента и спина. Однако это вырождение частично снимается релятивистскими поправками. Расщепление атомных уровней за счёт релятивистских поправок называется *тонкой структурой* уровней.

11.1 Атом водорода

Начнём с рассмотрения тонкой структуры атома водорода, которую можно вычислить аналитически. Первая поправка связана просто с отличием релятивистской кинетической энергии от нерелятивистской:

$$E = \sqrt{m^2c^4 + \mathbf{p}^2c^2} \approx mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} \quad \Rightarrow \quad \hat{V}_1 = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2}. \quad (11.1)$$

Вторая поправка связана с тем, что на движущийся электрон действует не только электрическое поле, но и магнитное:

$$\mathbf{B} = \left[\mathbf{E} \times \frac{\mathbf{v}}{c} \right] \quad \Rightarrow \quad \delta\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{B} = -\frac{e\hbar}{2mc}g_s\hat{\mathbf{s}} \left[\mathbf{E} \times \frac{\mathbf{v}}{c} \right]. \quad (11.2)$$

Учитывая, что электрическое поле $\mathbf{E} = -\nabla\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{\mathbf{r}}{r}\frac{d\varphi}{dr}$, получаем поправку

$$\delta\hat{H} = -\frac{e\hbar g_s}{2m^2c^2}\hat{\mathbf{s}} [\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{p}}] = \frac{\hbar^2}{m^2c^2r} \frac{g_s}{2} \frac{dU}{dr} \hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}. \quad (11.3)$$

Однако дополнительные сложности возникают из-за того, что система покоя электрона не является инерциальной. Это приводит к тому, что вектор спина будет поворачиваться. Изменение спина за счёт такого кинематического эффекта равно (в нерелятивистском пределе)

$$\Delta\mathbf{s} = -\frac{1}{2c^2} [\mathbf{s} \times [\Delta\mathbf{v} \times \mathbf{v}]] \quad \Rightarrow \quad \dot{\mathbf{s}} = -\frac{1}{2c^2} [\mathbf{s} \times [\dot{\mathbf{v}} \times \mathbf{v}]]. \quad (11.4)$$

Вспоминая, что $\dot{\mathbf{v}} = \frac{e}{m}\mathbf{E}$, находим

$$\dot{\mathbf{s}} = -\frac{e}{2mc^2} [\mathbf{s} \times [\mathbf{E} \times \mathbf{v}]] = \frac{1}{2mc^2 r} \frac{dU}{dr} [\mathbf{s} \times [\mathbf{r} \times \mathbf{v}]] = \frac{\hbar}{2m^2 c^2 r} \frac{dU}{dr} [\mathbf{s} \times \mathbf{l}]. \quad (11.5)$$

Поскольку $\dot{\mathbf{s}} = \frac{i}{\hbar} [\delta \hat{H}, \hat{\mathbf{s}}]$, такое уравнение движения для оператора спина эквивалентно добавлению к гамильтониану слагаемого

$$\delta \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r} \frac{dU}{dr} \hat{\mathbf{l}} \hat{\mathbf{s}}. \quad (11.6)$$

Итого, гамильтониан спин-орбитального взаимодействия имеет вид

$$\hat{V}_2 = \frac{\hbar^2}{m^2 c^2 r} \frac{g_s - 1}{2} \frac{dU}{dr} \hat{\mathbf{l}} \hat{\mathbf{s}}. \quad (11.7)$$

Таким образом, для электрона эта поправка оказывается вдвое меньше, чем следует из наивных соображений (так называемая томасовская половинка).

Наконец, третья поправка (так называемый дарвиновский член) возникает из-за невозможности локализации релятивистской частицы на расстояниях, меньших её комптоновской длины волны $\lambda_C = \frac{\hbar}{mc} = a_B/137$. Это приводит к некоторому размытию потенциала и необходимости заменить (оценки по порядку величины)

$$U(\mathbf{r}) \rightarrow \langle U(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) \rangle \sim \left\langle U(\mathbf{r}) + \delta \mathbf{r} \nabla U + \frac{1}{2} \delta r_i \delta r_j \nabla_i \nabla_j U \right\rangle \sim U(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} \lambda_C^2 \Delta U(\mathbf{r}). \quad (11.8)$$

Полное выражение для релятивистской поправки к гамильтониану водородоподобного атома имеет вид

$$\hat{V}_{\text{рел}} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3 c^2} + \frac{\hbar^2}{m^2 c^2 r} \frac{g_s - 1}{2} \frac{dU}{dr} \hat{\mathbf{l}} \hat{\mathbf{s}} + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \Delta U = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3 c^2} + \frac{Ze^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 r^3} \hat{\mathbf{l}} \hat{\mathbf{s}} + \frac{\pi Ze^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \delta(\mathbf{r}). \quad (11.9)$$

Последнее слагаемое работает только для s -состояний, а второе, наоборот, только для состояний с ненулевым орбитальным моментом. Видно, что из-за релятивистских поправок спин и орбитальный момент электрона по отдельности перестают сохраняться. Однако полный момент импульса $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$ по-прежнему сохраняется, поэтому теперь состояния электрона нужно характеризовать квантовыми числами n , l , j , и j_z . Поправка к уровням энергии водородоподобного атома (тонкая структура) оказывается равна

$$\Delta E = \langle nljj_z | \hat{V}_{\text{рел}} | nljj_z \rangle = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) Z^2 \text{Ry}, \quad (11.10)$$

где α — постоянная тонкой структуры (отсюда и происходит её название). В результате уровни энергии расщепляются по значению полного момента j , причём относительная величина этого расщепления $\sim (Z\alpha)^2$. Интересной особенностью атома водорода является то, что вырождение по l остаётся даже с учётом тонкой структуры.

11.2 Общий случай

Теперь рассмотрим тонкую структуру многоэлектронного атома. Наиболее интересные эффекты связаны со спин-орбитальным взаимодействием, так как именно оно приводит к расщеплению термов. Для многоэлектронного атома это взаимодействие имеет вид

$$\hat{V}_{LS} = \sum_a \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_a} \frac{dU}{dr_a} \hat{\mathbf{l}}_a \hat{\mathbf{s}}_a. \quad (11.11)$$

Теперь усредним это взаимодействие по состояниям с определёнными значениями абсолютной величины полного орбитального момента электронов $\hat{\mathbf{L}} = \sum_a \hat{\mathbf{l}}_a$ и полного спина $\hat{\mathbf{S}} = \sum_a \hat{\mathbf{s}}_a$. В соответствии с векторной моделью среднее значение каждого спина $\langle \hat{\mathbf{s}}_a \rangle$ будет пропорционально полному спину, а среднее значение каждого $\langle \hat{\mathbf{l}}_a \rangle$ будет пропорционально полному орбитальному моменту. Это значит, что после такого усреднения спин-орбитальное взаимодействие примет вид $\hat{V}_{LS} = A \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}}$, где A — некоторый коэффициент.

Понятно, что в результате такого взаимодействия орбитальный момент и спин перестают сохраняться, зато сохраняется полный момент атома $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$. Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие расщепляет атомные термы по значению полного момента J .

Оценим характерную величину коэффициента A , используя модель Томаса-Ферми. В соответствии с определением

$$A = \left\langle \sum_a \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_a} \frac{dU}{dr_a} \right\rangle, \quad (11.12)$$

где сумма, фактически, берётся только по электронам внешней оболочки, так как орбитальный момент и спин внутренних оболочек равны нулю. Основной вклад при усреднении даёт область малых расстояний, на которых потенциал близок к кулоновскому $U \approx -\frac{Ze^2}{r}$. Тогда

$$A \sim \frac{Ze^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \int d^3 \mathbf{r} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \frac{1}{r^3} \sim \frac{Ze^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \left| \psi_n \left(\frac{a_B}{Z} \right) \right|^2 \sim \frac{Ze^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{Z}{a_B^3 n^3} \sim \frac{(Z\alpha)^2}{n^3} \text{Ry}. \quad (11.13)$$

Усредняя теперь спин-орбитальное взаимодействие по состоянию с определёнными орбитальным моментом, полным моментом и спином, мы находим поправки к уровням энергии

$$\Delta E_{LS} = \left\langle JLS \left| A \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} \right| JLS \right\rangle = \frac{A}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)). \quad (11.14)$$

***LS* и *jj* связь**

Описанная здесь схема получения тонкой структуры атомных уровней подразумевает, что величина тонкого расщепления мала по сравнению с расстоянием между термами с различными L и S . Когда спин-орбитальное взаимодействие мало, можно говорить о сложении спинов электронов в полный спин атома, а орбитальных моментов в полный орбитальный момент. Такая ситуация называется *LS-типом связи*. Это приближение хорошо работает для лёгких атомов.

В противоположном предельном случае релятивистские поправки велики по сравнению с расщеплением термов с разными L и S . В этом случае орбитальные моменты и спины каждого электрона складываются в полные моменты $\hat{\mathbf{j}}_a = \hat{\mathbf{l}}_a + \hat{\mathbf{s}}_a$, а уже из них складывается полный момент атома $\hat{\mathbf{J}} = \sum_a \hat{\mathbf{j}}_a$. Такая ситуация называется *jj-типом связи*. В чистом виде этот тип связи не встречается, однако для тяжёлых атомов характерна ситуация, промежуточная между *LS* и *jj*-типами связи.

12 Таблица Менделеева

12.1 Правила Хунда

Каждой электронной конфигурации атома могут соответствовать несколько термов с разными квантовыми числами L , S , J . Энергии этих термов отличаются, поэтому важным явля-

ется вопрос о том, какой из них будет соответствовать основному состоянию атома. Ответить на этот вопрос помогают эмпирические *правила Хунда*:

1. Состояние с низшей энергией соответствует максимальному значению спина $S = S_{\max}$. Качественно объяснить происхождение этого правила можно следующим образом. Максимальному спину соответствует наиболее симметричная спиновая волновая функция. Значит координатная волновая функция, наоборот, должна быть наиболее антисимметричной, то есть электроны в среднем находятся дальше всего друг от друга. Это приводит к тому, что кулоновская энергия отталкивания электронов будет минимальна:

$$\int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_Z |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z)|^2 \sum_{a < b} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} \rightarrow \min. \quad (12.1)$$

2. Среди термов с максимальным спином S наименьшей энергией обладает терм с наибольшим орбитальным моментом $L = L_{\max}$. Проиллюстрируем качественно это правило на примере конфигурации p^2 , которая в числе прочих может иметь $L = 0$ и $L = 2$. Угловая волновая функция каждого из электронов равна $Y_{1m}(\mathbf{n}) \sim \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \mathbf{n}$. Значит состояние с $L = 0$ должно содержать $\psi_{00} = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2$, если электроны близко друг к другу. Функция с $L = 2$ $\psi_{22} = Y_{11}Y_{11} = \frac{3}{8\pi} (n_{1x} + in_{1y})(n_{2x} + in_{2y})$. Тогда отношение квадратов модулей этих волновых функций при $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2$

$$\frac{|\psi_{22}|^2}{|\psi_{00}|^2} = \frac{3}{4} (n_x^2 + n_y^2)^2 < 1. \quad (12.2)$$

То есть состояние с большим L должно иметь меньшую энергию отталкивания.

3. Наименьшей энергии соответствует состояние с минимальным $J = |L - S|$, если подоболочка заполнена меньше, чем на половину, и с максимальным $J = L + S$, если подоболочка заполнена больше, чем на половину. Это правило связано с учётом спин-орбитального взаимодействия. Знак константы A определяется производной потенциала $\frac{dU}{dr_a} > 0$. Значит $A > 0$, если оболочка заполнена меньше, чем на половину. Если же оболочка заполнена больше, чем на половину, то добавим и вычтем сумму по дыркам

$$\hat{V}_{LS} = \left\langle \sum_{a=1}^n \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_a} \frac{dU}{dr_a} \hat{\mathbf{l}}_a \hat{\mathbf{s}}_a \right\rangle = - \left\langle \sum_{a=n+1}^N \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_a} \frac{dU}{dr_a} \hat{\mathbf{l}}_a \hat{\mathbf{s}}_a \right\rangle = -\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} \left\langle \sum_{a=n+1}^N \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_a} \frac{dU}{dr_a} \right\rangle. \quad (12.3)$$

Здесь учтено, что для полностью заполненной оболочки $L = S = 0$. Таким образом, в этом случае $A < 0$. Из выражения (11.14) видно, что при положительном A наименьшей энергии соответствует минимальное J , а при отрицательном A наоборот.

12.2 Структура гамильтониана атома

Полный гамильтониан атома, таким образом, можно представить в виде суммы нескольких слагаемых:

$$\hat{H} = \sum_a \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m} - \sum_a \frac{Ze^2}{r_a} + \sum_{a < b} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} + \hat{V}_{\text{рел}} = \hat{H}_{\text{сам}} + \hat{V}_{\text{ост}} + \hat{V}_{\text{рел}}. \quad (12.4)$$

Самосогласованное поле определяет одноэлектронные уровни энергии, которые заполняются в соответствии с принципом запрета Паули. Возникает электронная конфигурация, грубо описывающая уровни энергии в атоме.

Остаточное кулоновское взаимодействие уже не сохраняет орбитальные моменты отдельных электронов, но сохраняет полный орбитальный момент L и полный спин S . С учётом остаточного взаимодействия уровни энергии атома зависят от значений L и S . Характерная величина остаточного взаимодействия — доли Ридберга.

Наконец, релятивистские поправки, самой важной из которых является спин-орбитальное взаимодействие, приводят к расщеплению уровней энергии по значению полного момента J . Для обозначения атомных термов с определённым значением полного момента используется запись вида $^{2S+1}L_J$.

12.3 Заполнение оболочек

Атомные оболочки заполняются электронами в порядке возрастания энергии этих оболочек. Порядок оказывается следующим:

1s	2 состояния
2s, 2p	8 состояний
3s, 3p	8 состояний
4s, 3d, 4p	18 состояний
5s, 4d, 5p	18 состояний
6s, 4f, 5d, 6p	32 состояния
7s, 5f, 6d, 7p	32 состояния

Можно определить атомный номер Z , при котором начинает заполняться оболочка с определённым орбитальным моментом l . В приближении Томаса-Ферми эффективный потенциал для электрона равен

$$U_{\text{эфф}}(r) = -\frac{Ze^2}{r}\chi(r) + \frac{\hbar^2 \left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{2mr^2}. \quad (12.5)$$

Условие появления связанных состояний можно записать следующим образом: должна существовать точка r_0 , для которой $U(r_0) = 0$, $U'(r_0) = 0$. Решение этих уравнений даёт соотношение $Z = 0,155(2l+1)^3$, имеющее точность порядка 10%. Однако если написать $Z = 0,17(2l+1)^3$, то получатся точные значения Z . Орбитальные моменты $l = 1, 2, 3, 4$ появляются при $Z = 5, 21, 58, 124$, соответственно. Поскольку атомов с $Z = 124$ не существует, то максимальный орбитальный момент электронов, который встречается в таблице Менделеева $l = 3$.

Ещё один интересный вопрос: почему все f -элементы имеют схожие химические свойства? Оказывается, что для $l = 3$ центробежный потенциал становится настолько сильным, что устойчивые орбиты электронов имеют меньшие радиусы, чем для s и p -элементов. Поэтому f -электроны расположены внутри атомов и не влияют на химические свойства.

13 Влияние ядра на атомные уровни

13.1 Сверхтонкая структура

Мы выяснили, что за счёт релятивистских поправок линии излучения атомов расщепляются по значениям полного момента, то есть приобретают тонкую структуру. Однако если

увеличить разрешающую способность приборов, то оказывается, что и эти линии расщеплены. Эта структура называется сверхтонкой и связана со взаимодействием магнитного момента электронов с магнитным моментом ядра (взаимодействием с квадрупольным моментом ядра даёт меньший вклад).

Ядра с чётным числом протонов и нейтронов имеют нулевой магнитный момент. Если же одно из этих чисел нечётно, то магнитный момент ядра будет порядка ядерного магнетона $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$. Вектор-потенциал, создаваемый ядром имеет вид $\mathbf{A} = \frac{[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}]}{r^3} = -[\boldsymbol{\mu} \times \nabla \frac{1}{r}]$. Тогда магнитное поле ядра

$$\begin{aligned} \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} &\implies B_i = \varepsilon_{ijk} \nabla_j A_k = -\varepsilon_{ijk} \nabla_j \varepsilon_{kmn} \mu_m \nabla_n \frac{1}{r} = -(\delta_{im} \delta_{jn} - \delta_{in} \delta_{jm}) \mu_m \nabla_j \nabla_n \frac{1}{r} = \\ &= \mu_m (\delta_{im} \delta_{jn} - \delta_{in} \delta_{jm}) \left(\frac{r^2 \delta_{jn} - 3r_j r_n}{r^5} + \frac{4\pi}{3} \delta_{jn} \delta(\mathbf{r}) \right) = \frac{3r_i (\boldsymbol{\mu} \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mu_i}{r^3} + \frac{8\pi}{3} \mu_i \delta(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (13.1)$$

Понятно, что это поле наиболее существенно влияет на состояния с $l = 0$, волновые функции которых конечны в нуле. Для s -электронов магнитный момент определяется только их спином, поэтому гамильтониан взаимодействия равен

$$\hat{H}_{\text{hf}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \mathbf{B} = \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \boldsymbol{\mu}_e}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_e \mathbf{r})(\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \mathbf{r})}{r^5} - \frac{8\pi}{3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_e \boldsymbol{\mu}_e \delta(\mathbf{r}). \quad (13.2)$$

Первые два слагаемых в гамильтониане сверхтонкого расщепления пропорциональны выражению $3r_i r_j - r^2 \delta_{ij}$, то есть симметричному бесследовому тензору второго ранга. Значит среднее значение от этих слагаемых по сферически симметричным волновым функциям равно нулю. Остаётся только последнее слагаемое

$$\hat{H}_{\text{hf}} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \mu_B g_N g_e \hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{s}} \delta(\mathbf{r}), \quad (13.3)$$

где $\hat{\mathbf{I}}$ — спин ядра.

Вычислим поправку к энергии для s -электрона, находящегося на внешней оболочке. Введём полный спин атома $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{s}}$, который может принимать значения $F = I \pm \frac{1}{2}$. Тогда $\hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} (F(F+1) - I(I+1) - \frac{3}{4})$. Оценим коэффициент при $\hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{s}}$:

$$-\frac{8\pi}{3} \mu_N \mu_B 2g_N |\psi_n(0)|^2 = \frac{4\pi}{3} g_N \frac{e^2 \hbar^2}{m_e m_p c^2} \frac{Z}{\pi a_B^3 n^3} = \frac{8}{3} g_N \frac{m_e}{m_p} \frac{Z \alpha^2}{n^3} \text{Ry}. \quad (13.4)$$

Итого сверхтонкая структура для s -электрона в атоме имеет вид

$$\Delta E_{\text{hf}} \sim \frac{4}{3} g_N \frac{m_e}{m_p} \frac{Z \alpha^2}{n^3} \text{Ry} \cdot \left(F(F+1) - I(I+1) - \frac{3}{4} \right). \quad (13.5)$$

В случае атома водорода спин ядра равен $1/2$, поэтому возможны значения полного спина $F = 0, 1$. Сверхтонкое расщепление основного состояния атома водорода будет равно

$$\Delta E_{\text{hf}} = \frac{4}{3} g_p \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 \text{Ry} \cdot \left(F(F+1) - \frac{3}{2} \right). \quad (13.6)$$

Разница энергий между уровнями $1s_{1/2}$ с разными F соответствует частоте $\nu_{\text{hf}} = 1420$ МГц и длине волны $\lambda_{\text{hf}} = 21$ см. Эта линия излучения является важнейшей в радиоастрономии. Наблюдения излучения с длиной волны 21 см дают очень ценные сведения о распределении нейтрального водорода в космическом пространстве.

13.2 Изотопический сдвиг

Напомним, что масса, входящая в выражения для энергии связи атома водорода является не массой электрона, а приведённой массой электрона и ядра. Это приводит к тому, что спектры разных изотопов одного и того же элемента слегка отличаются. Так для водорода и дейтерия имеем

$$\begin{aligned} E_n^H &= -\frac{e^4}{2\hbar^2 n^2} \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right), \\ E_n^D &= -\frac{e^4}{2\hbar^2 n^2} \frac{2m_e m_p}{m_e + 2m_p} \approx -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} \left(1 - \frac{m_e}{2m_p}\right), \end{aligned} \quad (13.7)$$

то есть $\Delta E_n^{HD} = E_n^H \frac{m_e}{2m_p}$.

В случае многоэлектронного атома влияние конечной массы ядра можно оценить следующим образом. Кинетическая часть полного гамильтониана атома имеет вид

$$\hat{K} = \sum_a \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} = \sum_a \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m} + \frac{1}{2M} \left(\sum_a \hat{\mathbf{p}}_a \right)^2 = \sum_a \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m} + \frac{m}{2M} \left(\sum_a \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{m} + \sum_{a \neq b} \frac{\hat{\mathbf{p}}_a \hat{\mathbf{p}}_b}{m} \right). \quad (13.8)$$

Значит разница уровней энергии разных изотопов равна

$$\Delta E_{12} = \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right) m \left\langle \sum_a \frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m} + \sum_{a \neq b} \frac{\hat{\mathbf{p}}_a \hat{\mathbf{p}}_b}{2m} \right\rangle \sim \frac{\Delta M}{M^2} m E_n^{(0)} = \frac{\Delta A}{A^2} \frac{m}{m_p} E_n^{(0)}, \quad (13.9)$$

где $M = A m_p$, а A — число нуклонов в ядре.

13.3 Конечность размеров ядра

В тяжёлых атомах важным является также учёт конечных размеров ядра. Радиус ядра можно записать как $R_{\text{я}} \approx 1,1 \cdot 10^{-13} \cdot A^{\frac{1}{3}}$ см. Пусть настоящий потенциал ядра равен $\varphi(r)$, и он совпадает с кулоновским только снаружи ядра. Тогда отличие потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром от чисто кулоновской имеет вид

$$\hat{V} = \frac{Ze^2}{r} - e\varphi(r). \quad (13.10)$$

Понятно, что потенциал внутри ядра влияет в основном на электроны с $l = 0$. Вычислим поправку к энергии s -электрона по теории возмущений

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int d^3\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 \left(\frac{Ze^2}{r} - e\varphi(r) \right) \approx |\psi(0)|^2 \frac{1}{6} \int d^3\mathbf{r} \left(\frac{Ze^2}{r} - e\varphi(r) \right) \Delta r^2 = \\ &= |\psi(0)|^2 \frac{1}{6} \int d^3\mathbf{r} r^2 \Delta \left(\frac{Ze^2}{r} - e\varphi(r) \right) = |\psi(0)|^2 \frac{2\pi e}{3} \int d^3\mathbf{r} r^2 \rho(r), \end{aligned} \quad (13.11)$$

где $\rho(r)$ — плотность заряда в ядре, а $\int d^3\mathbf{r} \rho(r) = Ze$. Введём среднеквадратичный зарядовый радиус $R_{\text{ch}}^2 = \frac{1}{Ze} \int d^3\mathbf{r} r^2 \rho(r)$, тогда

$$\Delta E = \frac{2\pi Ze^2}{3} R_{\text{ch}}^2 |\psi(0)|^2 \sim \pi Ze^2 R_{\text{ch}}^2 \frac{Z}{\pi a_{\text{B}}^3 n^3} \sim \frac{Z^2 e^2}{a_{\text{B}} n^3} \frac{R_{\text{ch}}^2}{a_{\text{B}}^2} \sim E_n^{(0)} \frac{Z^2}{n} \frac{R_{\text{ch}}^2}{a_{\text{B}}^2}, \quad (13.12)$$

где $E_n^{(0)} \sim \frac{e^2}{a_B n^2}$ — энергия связи внешнего s -электрона. Отметим, что распределение заряда в ядре близко к равномерному.

В принципе, эффект конечности размеров ядра, как и масса ядра, даёт вклад в различие между спектрами разных изотопов одного химического элемента. Причём для лёгких элементов основной вклад в изотопический сдвиг даётся разницей масс ядер, а для тяжёлых, наоборот, различием их радиусов.

14 Атом во внешнем поле

Для изучения атома нужно поместить его в какое-то внешнее поле, чтобы измерить отклик системы. На атомных масштабах любое поле можно считать однородным, поэтому дальше мы рассмотрим влияние таких внешних полей на уровни энергии атомов.

14.1 Эффект Штарка

Гамильтониан взаимодействия с внешним электрическим полем можно записать в виде

$$\hat{V} = -\mathbf{d}\mathcal{E}, \quad \mathbf{d} = e \sum_a \mathbf{r}_a, \quad (14.1)$$

где \mathbf{d} — электрический дипольный момент атома. В сложных атомах все состояния имеют определённую чётность, поэтому среднее значение дипольного момента будет равно нулю (атом водорода является исключением, так как $2s_{\frac{1}{2}}$ и $2p_{\frac{1}{2}}$ состояния, например, имеют одну энергию). Таким образом, в сложных атомах поправка первого порядка исчезает, а поправка второго порядка равна

$$\Delta E_n = \sum_s \frac{\langle n | \hat{V} | s \rangle \langle s | \hat{V} | n \rangle}{E_n - E_s} = \sum_s \frac{\langle n | d_i | s \rangle \langle s | d_k | n \rangle}{E_n - E_s} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_k = -\frac{1}{2} \alpha_{ik} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_k, \quad (14.2)$$

где $\alpha_{ik} = 2 \sum_s \frac{\langle n | d_i | s \rangle \langle s | d_k | n \rangle}{E_s - E_n}$ — тензор поляризуемости.

Мы знаем, что в рамках векторной модели среднее значение любого вектора определяется оператором полного момента. Это верно также и для тензоров. Тогда тензор поляризуемости, усреднённый по состоянию с определённым значением J , но не его проекции, должен иметь вид

$$\hat{\alpha}_{ik} = \alpha(J) \delta_{ik} + \beta(J) \left(\hat{J}_i \hat{J}_k + \hat{J}_k \hat{J}_i - \frac{2}{3} J(J+1) \delta_{ik} \right), \quad (14.3)$$

где коэффициенты α и β зависят только от значения полного момента, но не от его проекции. Направив ось z по электрическому полю, найдём

$$\Delta E_n = -\frac{\alpha(J)}{2} \mathcal{E}^2 - \frac{\beta(J)}{2} \left(2M^2 - \frac{2}{3} J(J+1) \right) \mathcal{E}^2. \quad (14.4)$$

Таким образом, в электрическом поле уровни энергии расщепляются по проекциям полного момента атома. Однако вырождение по знаку проекции сохраняется. Характерная величина поляризуемости определяется, как и в атоме водорода, объёмом, занимаемым внешними электронами, то есть $\alpha, \beta \sim a_B^3$.

14.2 Эффект Зеемана

Теперь рассмотрим расщепление атомных уровней в постоянном магнитном поле. Начнём с гамильтониана электрона в магнитном поле, имеющем вид (в кулоновской калибровке)

$$\hat{H}_e = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} + U(r) - \hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(r) - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 - \hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B} = \hat{H}_0 + \hat{V}_e. \quad (14.5)$$

Для постоянного магнитного поля выберем вектор-потенциал в форме $\mathbf{A} = \frac{1}{2} [\mathbf{B} \times \mathbf{r}]$. Тогда взаимодействие с полем принимает вид

$$\hat{V}_e = -\frac{e}{2mc} [\mathbf{B} \times \mathbf{r}] \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{8mc^2} [\mathbf{B} \times \mathbf{r}]^2 - \hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B} = -\frac{e\hbar}{2mc} \mathbf{B} \hat{\mathbf{l}} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B} + \frac{e^2}{8mc^2} [\mathbf{B} \times \mathbf{r}]^2. \quad (14.6)$$

Вводя полный магнитный момент электрона $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_B \hat{\mathbf{l}} - \mu_B g \hat{\mathbf{s}}$, где $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}$, мы получаем гамильтониан взаимодействия в виде

$$\hat{V}_e = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{B} + \frac{e^2}{8mc^2} [\mathbf{B} \times \mathbf{r}]^2. \quad (14.7)$$

В случае многоэлектронного атома нужно просуммировать подобные выражения по всем электронам. При этом орбитальные моменты и спины электронов сложатся в полные орбитальный момент и спин атома. Таким образом, гамильтониан взаимодействия многоэлектронного атома с магнитным полем имеет вид

$$\hat{V} = \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \mathbf{B} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a [\mathbf{B} \times \mathbf{r}_a]^2. \quad (14.8)$$

Сперва рассмотрим достаточно слабое магнитное поле, такое что $\mu_B B \ll \Delta E_{LS}$. В этом случае основную роль играет эффект, линейный по полю. Тогда поправка к энергии получается усреднением возмущения по состояниям с определённым полным моментом (направляем ось z по полю)

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle JM | \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \mathbf{B} | JM \rangle = \langle JM | \mu_B (\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{S}}) \mathbf{B} | JM \rangle = \\ &= \mu_B B \left(M + \frac{\langle J | \hat{\mathbf{J}} \hat{\mathbf{S}} | J \rangle}{J(J+1)} M \right) = \mu_B B M \cdot g, \end{aligned} \quad (14.9)$$

где $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ — фактор Ланде. Интересно, что g -фактор может обращаться в ноль, например, при $S > 1$, $L = 2S - 1$, $J = S - 1$.

Величина расщепления оказывается одинаковой для всех уровней с $L = 0$ или для уровней с $S = 0$. Поэтому при переходе между такими уровнями наблюдается *нормальный эффект Зеемана*, то есть спектральные линии расщепляются на три компоненты (переходы с изменением проекции $\Delta m = 0, \pm 1$). Однако для большинства уровней расщепление устроено сложным образом, поэтому в таких случаях говорят об *аномальном эффекте Зеемана*.

Если $S = L = 0$ (благородные газы), то магнитный момент атома равен нулю. Тогда нужно учесть квадратичное по полю возмущение:

$$\Delta E = \frac{e^2}{8mc^2} \left\langle \sum_a [\mathbf{B} \times \mathbf{r}_a]^2 \right\rangle = \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \langle \sin^2 \theta_a \rangle \left\langle \sum_a r_a^2 \right\rangle = \frac{e^2 B^2}{12mc^2} \left\langle \sum_a r_a^2 \right\rangle > 0. \quad (14.10)$$

Теперь найдём намагниченность

$$M = -\frac{d\Delta E}{dB} = -\frac{e^2}{6mc^2} \left\langle \sum_a r_a^2 \right\rangle B = \chi B, \quad (14.11)$$

где магнитная восприимчивость $\chi < 0$. Значит такой атом проявляет диамагнитные свойства. Оценим магнитную восприимчивость:

$$\chi \sim -r_e Z a_B^2 \sim -Z \alpha^2 a_B^3. \quad (14.12)$$

Для термов с $L = S \neq 0$ и $J = 0$ (основные термы для конфигурации np^2) магнитный момент зануляется, поэтому имеет смысл рассматривать второй порядок теории возмущений. В этом случае

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_s \frac{\left| \langle n | \hat{S}_z | s \rangle \right|^2}{E_n - E_s} \mu_B^2 B^2. \quad (14.13)$$

Эта поправка отрицательна для атомов, находящихся в основном состоянии. Намагниченность таких атомов $M = -\frac{dE}{dB} = \chi B$ соответствует положительной магнитной восприимчивости χ . Вклад в сумму дают только компоненты тонкой структуры с $J = 1$. Тогда можно оценить

$$\chi \sim \frac{\mu_B^2 n^3}{Z^2 \alpha^2 \text{Ry}} \sim \frac{\hbar^6 n^3}{m^3 Z^2 e^6} \sim \frac{a_B^3}{Z^2} n^3. \quad (14.14)$$

Поскольку эта величина превосходит вклад (14.12), такие вещества имеют положительную магнитную восприимчивость и являются парамагнетиками (*парамагнетизм Ван Флека*).

Теперь рассмотрим сильное магнитное поле, поправка к энергии за счёт которого превосходит тонкую структуру уровней. То есть нужно $\mu_B B \gg \Delta E_{LS}$, что соответствует полю $B \gg 10^4 \div 10^5$ Гс. В сильном поле нужно усреднять возмущение по состояниям с определёнными L , L_z , S и S_z , а уже после учитывать тонкую структуру. В результате

$$\Delta E = \left\langle \mu_B \left(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}} \right) \mathbf{B} + A \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} \right\rangle = \mu_B B (L_z + 2S_z) + A L_z S_z. \quad (14.15)$$

Если же величина расщепления уровней в магнитном поле сравнима с тонкой структурой, то нужно одновременно рассматривать обе поправки, то есть решать секулярное уравнение. В этом случае говорят об *эффекте Пашена-Бака*.

15 Нестационарная теория возмущений

Рассмотрим теперь эволюцию состояний в присутствии возмущения, зависящего от времени. Пусть полный гамильтониан системы равен $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$, и решения для невозмущённого гамильтониана известны. Тогда нестационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (15.1)$$

Для начала будем считать, что возмущение действует в течении конечного времени, то есть $\hat{V}(\pm\infty) = 0$. В начальный момент времени $t \rightarrow -\infty$ система находилась в стационарном состоянии $\psi_i(\mathbf{r}, t) = \psi_i(\mathbf{r}) e^{-i\frac{E_i t}{\hbar}}$.

Введём новую волновую функцию соотношением $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \varphi(\mathbf{r}, t)$. Тогда уравнение Шредингера для неё примет вид

$$\begin{aligned} i\hbar e^{-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{V}(t) e^{-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \varphi(\mathbf{r}, t) &\implies i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{V}(t) e^{-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \varphi(\mathbf{r}, t), \\ i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{V}_I(t) \varphi(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (15.2)$$

Такое представление называется *представлением взаимодействия*. Фактически мы перенесли на операторы временную зависимость, связанную с эволюцией невозмущённой системы, а эволюция за счёт возмущения описывается волновой функцией. При этом мы имеем начальное условие $\varphi(t \rightarrow -\infty) = \psi_i(\mathbf{r})$.

Теперь мы можем решать уравнение методом последовательных приближений. Если возмущение мало, то волновая функция нулевого приближения равна $\varphi^{(0)}(\mathbf{r}, t) = \psi_i(\mathbf{r})$, а уравнение в первом приближении принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial \varphi^{(1)}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{V}_I(t) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (15.3)$$

Легко написать решение уравнения в виде

$$\varphi^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \psi_i(\mathbf{r}) - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \hat{V}_I(t') \psi_i(\mathbf{r}) dt'. \quad (15.4)$$

Тогда при $t \rightarrow +\infty$ волновая функция равна

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_i(\mathbf{r}) e^{-i\frac{E_i t}{\hbar}} - \frac{i}{\hbar} e^{-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{V}_I(t') \psi_i(\mathbf{r}) dt'. \quad (15.5)$$

Поскольку возмущение в конечный момент времени исчезает, эту волновую функцию мы можем разложить по собственным состояниям невозмущённого гамильтониана: $\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t) \psi_n(\mathbf{r}, t)$. Квадраты коэффициентов разложения дают вероятности перехода системы в определённое состояние: $w_{ni} = |a_n(t \rightarrow \infty)|^2$. Тогда амплитуда вероятности найти систему в конечном состоянии $\psi_f(\mathbf{r}, t) = e^{-i\frac{E_f t}{\hbar}} \psi_f(\mathbf{r})$ равна

$$a_{fi}(\infty) = \int \psi_f^+(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle f | \hat{V}_I(t') | i \rangle dt' = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_{fi} t'} \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle dt', \quad (15.6)$$

где частота перехода $\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$. Таким образом, вероятность перехода из начального состояния в конечное равна

$$w_{fi} = \left| \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_{fi} t} \langle f | \hat{V}(t) | i \rangle dt \right|^2. \quad (15.7)$$

Второй порядок

Если матричный элемент V_{fi} оказывается мал или равен нулю, то можно учесть следующий порядок теории возмущений. Решая уравнение $i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{V}_I(t) \varphi(\mathbf{r}, t)$ методом последовательных приближений, легко находим

$$\varphi^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \varphi^{(1)}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' \hat{V}_I(t') \int_{-\infty}^{t'} dt'' \hat{V}_I(t'') \psi_i(\mathbf{r}). \quad (15.8)$$

Тогда амплитуду вероятности перехода во втором порядке можно записать в виде

$$\begin{aligned} a_{fi}^{(2)}(\infty) &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \langle f | \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') | i \rangle = \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \sum_n \langle f | \hat{V}(t') | n \rangle e^{i\omega_{fn}t'} \langle n | \hat{V}(t'') | i \rangle e^{i\omega_{ni}t''}. \end{aligned} \quad (15.9)$$

Эту формулу можно интерпретировать так, что переход идёт через промежуточные состояния $i \rightarrow n \rightarrow f$.

Случай $V(t \rightarrow +\infty) \neq 0$

Теперь рассмотрим ситуацию, когда возмущение не исчезает в конечный момент времени, а стремится к некоторому значению $\hat{V}(+\infty) \neq 0$. Тогда эволюция волновой функции системы даётся той же формулой (15.5), однако, раскладывая волновую функцию нужно по состояниям гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(\infty)$. Мы знаем, что эти состояния можно записать в виде

$$\tilde{\psi}_f(\mathbf{r}, t) = \left(\psi_f(\mathbf{r}) + \sum_m \frac{\langle m | \hat{V}(\infty) | f \rangle}{E_f - E_m} \psi_m(\mathbf{r}) \right) e^{-i\frac{\tilde{E}_f t}{\hbar}}, \quad \tilde{E}_f = E_f + \langle f | \hat{V}(\infty) | f \rangle \approx E_f. \quad (15.10)$$

Тогда амплитуды вероятности

$$a_{fi}(t \rightarrow \infty) = \int \tilde{\psi}_f^+(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = \frac{\langle i | \hat{V}(\infty) | f \rangle^*}{E_f - E_i} e^{i\omega_{fi}t} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{i\omega_{fi}t'} \langle f | \hat{V}(t') | i \rangle dt'. \quad (15.11)$$

Теперь проинтегрируем по частям:

$$\begin{aligned} a_{fi}(t \rightarrow \infty) &= \frac{\langle i | \hat{V}(\infty) | f \rangle^*}{E_f - E_i} e^{i\omega_{fi}t} - \frac{\langle f | \hat{V}(\infty) | i \rangle}{\hbar\omega_{fi}} e^{i\omega_{fi}t} + \frac{1}{\hbar\omega_{fi}} \int_{-\infty}^t e^{i\omega_{fi}t'} \left\langle f \left| \frac{d\hat{V}(t')}{dt'} \right| i \right\rangle dt' = \\ &= \frac{1}{\hbar\omega_{fi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_{fi}t'} \left\langle f \left| \frac{d\hat{V}(t')}{dt'} \right| i \right\rangle dt'. \end{aligned} \quad (15.12)$$

Полученная формула является более общей, так как её можно применять и в случае исчезновения возмущения при $t \rightarrow \infty$.

Адиабатическое и внезапное возмущение

Из формулы (15.12) видно, что вероятность перехода при медленно меняющемся возмущении стремится к нулю. В обратном случае, когда возмущение появляется внезапно, $\frac{d\hat{V}(t)}{dt} = \hat{V}_0 \delta(t_0)$. При этом вероятность перехода равна

$$w_{fi} = \frac{|\langle f | \hat{V}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_{fi}^2}. \quad (15.13)$$

Понятно, что возмущение можно считать внезапным, если время включения $\tau \ll \frac{1}{\omega_{fi}}$.

15.1 Периодическое возмущение

Отдельно нужно рассмотреть случай периодического возмущения. Запишем возмущение в виде

$$\hat{V}(t) = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{F}^+e^{i\omega t}, \quad (15.14)$$

где оператор \hat{F} уже не зависит от времени.

Переходы в непрерывный спектр

Пусть начальное состояние системы принадлежит дискретному спектру, а конечное — непрерывному спектру. То есть в результате действия возмущения частица возбуждается и улетает на бесконечность. Рассмотрим периодическое возмущение, действующее в течении времени от $t = -\frac{T}{2}$ до $t = \frac{T}{2}$ и равное нулю вне этого интервала (время T мы потом устремим к бесконечности).

Тогда, используя стандартную формулу, напишем амплитуду вероятности перехода

$$a_{fi} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt \left(\langle f | \hat{F} | i \rangle e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} + \langle f | \hat{F}^+ | i \rangle e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} \right). \quad (15.15)$$

В пределе $T \rightarrow \infty$ интеграл от экспоненты стремится к δ -функции Дирака. В этом случае амплитуду перехода можно записать в виде

$$a_{fi} = -\frac{2\pi i}{\hbar} \left(\langle f | \hat{F} | i \rangle \delta(\omega_{fi} - \omega) + \langle f | \hat{F}^+ | i \rangle \delta(\omega_{fi} + \omega) \right). \quad (15.16)$$

Первое слагаемое соответствует переходу с поглощением кванта энергии $\hbar\omega$, а второе, наоборот, переходу с излучением кванта энергии $\hbar\omega$.

При рассмотрении перехода из дискретного спектра в непрерывный должно быть $\omega_{fi} > 0$. Считая также, что $\omega > 0$, мы можем оставить только первое слагаемое в формуле (15.16). Тогда вероятность перехода будет пропорциональна квадрату δ -функции. Такое выражение можно интерпретировать следующим образом:

$$(\delta(\omega_{fi} - \omega))^2 = \frac{\delta(\omega_{fi} - \omega)}{2\pi} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} = \frac{\delta(\omega_{fi} - \omega)}{2\pi} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T}{2\pi} \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (15.17)$$

Таким образом, вероятность перехода пропорциональна полному времени T и равна

$$w_{fi} = |a_{fi}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle f | \hat{F} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \cdot T. \quad (15.18)$$

Понятно, что в пределе $T \rightarrow \infty$ вероятность перехода будет равна 1 и поэтому она не имеет физического смысла. В этом случае удобно ввести вероятность перехода в единицу времени

$$\dot{w}_{fi} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{w_{fi}}{T} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{F} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (15.19)$$

Такое выражение даёт вероятность перехода в одно из состояний непрерывного спектра, но таких состояний с близкими квантовыми числами может быть бесконечно много. Чтобы получить вероятность перехода в состояние с квантовыми числами, лежащими в определённом интервале, нужно умножить на плотность конечных состояний $d\nu_f$:

$$d\dot{w}_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{F} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d\nu_f. \quad (15.20)$$

Эта формула называется *золотым правилом Ферми*. Если частица в конечном состоянии может считаться свободной, то её волновая функция равна $e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}/\sqrt{V}$. Тогда плотность конечных состояний можно записать как $d\nu_f = \frac{Vd^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}$.

Переходы в дискретном спектре

В случае переходов в дискретном спектре ситуация усложняется, так как помимо прямых переходов становятся возможны и обратные. Вернёмся к уравнению $i\hbar\frac{\partial\varphi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \hat{V}_I(t)\varphi(\mathbf{r},t)$ и разложим волновую функцию по собственным состояниям невозмущённого гамильтониана: $\varphi(\mathbf{r},t) = \sum_n a_n(t) |n\rangle$. Тогда уравнение Шредингера для коэффициента a_f запишется в виде

$$i\hbar\dot{a}_f = \sum_n \langle f | \hat{V}_I(t) | n \rangle a_n = \sum_n a_n \left(\langle f | \hat{F} | n \rangle e^{i(\omega_{fn}-\omega)t} + \langle f | \hat{F}^+ | n \rangle e^{i(\omega_{fn}+\omega)t} \right). \quad (15.21)$$

Если частота возмущения близка к некоторой резонансной частоте перехода ω_{fi} , то первое слагаемое приведёт к линейному росту, в то время как второе слагаемое быстро осциллирует. В этом случае вторым слагаемым можно пренебречь. Считая, что $\omega = \omega_{fi} + \varepsilon$, получаем уравнение

$$i\hbar\dot{a}_f = a_i \langle f | \hat{F} | i \rangle e^{-i\varepsilon t}. \quad (15.22)$$

Аналогично для коэффициента a_i получится уравнение

$$i\hbar\dot{a}_i = \sum_n a_n \left(\langle i | \hat{F} | n \rangle e^{i(\omega_{in}-\omega)t} + \langle i | \hat{F}^+ | n \rangle e^{i(\omega_{in}+\omega)t} \right) = a_f \langle i | \hat{F}^+ | f \rangle e^{i\varepsilon t}. \quad (15.23)$$

Введём новые коэффициенты $b_i = a_i e^{-i\frac{\varepsilon}{2}t}$ и $b_f = a_f e^{i\frac{\varepsilon}{2}t}$. Для них получается система уравнений с постоянными коэффициентами

$$\begin{cases} i\hbar\dot{b}_i = \langle f | \hat{F} | i \rangle^* b_f + \frac{\hbar\varepsilon}{2} b_i, \\ i\hbar\dot{b}_f = \langle f | \hat{F} | i \rangle b_i - \frac{\hbar\varepsilon}{2} b_f. \end{cases} \quad (15.24)$$

Ищем гармонические решения с частотой Ω , тогда

$$\begin{cases} \hbar\Omega b_i = \langle f | \hat{F} | i \rangle^* b_f + \frac{\hbar\varepsilon}{2} b_i, \\ \hbar\Omega b_f = \langle f | \hat{F} | i \rangle b_i - \frac{\hbar\varepsilon}{2} b_f. \end{cases} \quad (15.25)$$

Приравнявая нулю определитель системы, получаем частоты $\Omega = \pm \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + \frac{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2}{\hbar^2}}$.

Общее решение системы имеет вид

$$b_i(t) = b_{1i} e^{-i\Omega t} + b_{2i} e^{i\Omega t}, \quad b_f(t) = b_{1f} e^{-i\Omega t} + b_{2f} e^{i\Omega t}. \quad (15.26)$$

Пусть в начальный момент времени $t = 0$ система находилась в состоянии $|i\rangle$, то есть $b_i(0) = 1$, $b_f(0) = 0$. Тогда временная эволюция имеет вид

$$b_i(t) = \cos \Omega t - \frac{i\varepsilon}{2\Omega} \sin \Omega t, \quad b_f(t) = -i \frac{\langle f | \hat{F} | i \rangle}{\hbar\Omega} \sin \Omega t. \quad (15.27)$$

Таким образом, вероятность обнаружения системы в состоянии $|f\rangle$ зависит от времени по закону

$$w_f(t) = |b_f(t)|^2 = \frac{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2}{\hbar^2 \Omega^2} \sin^2 \Omega t. \quad (15.28)$$

Если отстройка частоты возмущения от резонансной частоты перехода равна нулю, то получаем осцилляции

$$w_i(t) = \cos^2 \frac{|\langle f | \hat{F} | i \rangle| t}{\hbar}, \quad w_f(t) = \sin^2 \frac{|\langle f | \hat{F} | i \rangle| t}{\hbar}. \quad (15.29)$$

Отметим, что частота, с которой частица переходит из одного состояния в другое зависит только от силы взаимодействия, но не зависит от расстояния между уровнями. Поскольку в этой задаче играют роль только два уровня, то она легко сводится к задаче о спине $1/2$, для которого наблюдаются аналогичные осцилляции в магнитном поле.

15.2 Фотоэффект

В качестве примера применения теории периодических возмущений рассмотрим процесс фотоэффекта для атома водорода. Фактически, мы будем считать, что атом находится в поле классической электромагнитной волны с частотой ω . В результате взаимодействия с этим полем атомный электрон переходит из основного состояния в состояние непрерывного спектра. Для упрощения вычислений будем считать, что $\hbar\omega \gg R_y$. В этом случае кинетическая энергия выбитого электрона велика по сравнению с энергией кулоновского притяжения к ядру

$$\frac{p^2}{2m} \gg \frac{me^4}{2\hbar^2} \implies v = \frac{p}{m} \gg \frac{e^2}{\hbar} \implies \alpha c \ll v \ll c. \quad (15.30)$$

При таких скоростях нерелятивистский электрон можно описывать волновой функцией плоской волны $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}}$.

Оценим также отношение импульса фотона к импульсу конечного электрона

$$\frac{\hbar k}{p} = \frac{\hbar \omega}{pc} \sim \frac{\hbar \omega}{c \sqrt{2m\hbar \omega}} \sim \sqrt{\frac{\hbar \omega}{mc^2}} \ll 1. \quad (15.31)$$

Дейбройлевская длина волны электрона к тому же мала по сравнению с боровским радиусом:

$$\frac{a_B}{\lambda} \sim \frac{pa_B}{\hbar} \sim \sqrt{2m\hbar \omega} \frac{\hbar}{me^2} \sim \sqrt{\frac{\hbar \omega \cdot \hbar^2}{me^4}} \sim \sqrt{\frac{\hbar \omega}{R_y}} \gg 1. \quad (15.32)$$

Электромагнитную волну будем описывать вектор-потенциалом

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{A}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (15.33)$$

В кулоновской калибровке $\text{div } \mathbf{A} = 0$, значит волна поперечная: $\mathbf{k} \mathbf{A}_0 = 0$. Электрическое поле связано с вектор-потенциалом соотношением $\mathcal{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$, а магнитное $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ тогда

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathcal{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad \mathcal{E}_0 = \frac{i\omega}{c} \mathbf{A}_0, \quad (15.34)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{B}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad \mathbf{B}_0 = i[\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0]. \quad (15.35)$$

Гамильтониан электрона в электромагнитном поле имеет вид

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B} + U(\mathbf{r}) = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad \hat{V} = -\frac{e}{mc}\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 - \hat{\boldsymbol{\mu}}_s \mathbf{B}. \quad (15.36)$$

Квадратичное по полю слагаемое даёт меньший вклад, и его мы учитывать не будем. Взаимодействие с магнитным полем также мало:

$$\frac{\mu B}{\frac{epA}{mc}} \sim \frac{e\hbar k A_0}{mc} \frac{mc}{epA_0} \sim \frac{\hbar k}{p} \ll 1. \quad (15.37)$$

Таким образом, наше возмущение имеет вид $\hat{V} = -\frac{e}{mc}\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A}$.

Используя золотое правило Ферми для переходов в непрерывный спектр, напишем вероятность перехода в единицу времени

$$d\dot{w}_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta\left(\hbar\omega - \frac{p^2}{2m}\right) \overline{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2} \frac{V d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (15.38)$$

где $\hat{F} = -\frac{e}{mc}\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. Квадрат матричного элемента суммируется по конечным спиновым состояниям и усредняется по начальным:

$$\overline{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_i, \sigma_f} |\langle f, \sigma_f | \hat{F} | i, \sigma_i \rangle|^2 = |\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2. \quad (15.39)$$

Опуская спиновые части волновых функций, вычислим матричный элемент перехода

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{F} | i \rangle &= \int d^3\mathbf{r} \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \hat{V} \psi_{1s}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \int d^3\mathbf{r} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} \hat{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}} \approx \\ &\approx -\frac{e}{mc} \frac{\mathbf{p}\mathbf{A}_0}{\sqrt{\pi a_B^3 V}} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} e^{-\frac{r}{a_B}} = -\frac{e}{mc} \frac{\mathbf{p}\mathbf{A}_0}{\sqrt{\pi a_B^3 V}} 2\pi \int dr d\cos\theta r^2 e^{-i\frac{pr\cos\theta}{\hbar}} e^{-\frac{r}{a_B}} = \\ &= -\frac{2\pi i\hbar e}{mcp} \frac{\mathbf{p}\mathbf{A}_0}{\sqrt{\pi a_B^3 V}} \int dr r \left(e^{-i\frac{pr}{\hbar}} - e^{i\frac{pr}{\hbar}} \right) e^{-\frac{r}{a_B}} = -\frac{2\pi i\hbar e}{mcp} \frac{\mathbf{p}\mathbf{A}_0}{\sqrt{\pi a_B^3 V}} \left(\frac{1}{\left(\frac{1}{a_B} + \frac{ip}{\hbar}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{1}{a_B} - \frac{ip}{\hbar}\right)^2} \right) = \\ &= -\frac{2\pi i\hbar e}{mcp} \frac{\mathbf{p}\mathbf{A}_0}{\sqrt{\pi a_B^3 V}} \frac{-4i\frac{p}{\hbar a_B}}{\left(\frac{1}{a_B^2} + \frac{p^2}{\hbar^2}\right)^2} = -\frac{e}{mc} \frac{\mathbf{p}\mathbf{A}_0}{\sqrt{\pi a_B^3 V}} \frac{8\pi}{a_B} \frac{1}{\left(\frac{1}{a_B^2} + \frac{p^2}{\hbar^2}\right)^2} \approx -\frac{e\mathbf{p}\mathbf{A}_0}{mc} \frac{8\hbar^4}{p^4} \sqrt{\frac{\pi}{a_B^5 V}}. \end{aligned} \quad (15.40)$$

Тогда вероятность равна

$$d\dot{w}_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta\left(\hbar\omega - \frac{p^2}{2m}\right) \overline{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2} \frac{V p^2 dp d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2} \frac{V mp}{(2\pi\hbar)^3} d\Omega. \quad (15.41)$$

Однако с такой вероятностью работать неудобно, так как она зависит от интенсивности электромагнитной волны. Удобно вместо вероятности перехода рассматривать сечение процесса. Для этого нужно найти плотность потока фотонов, соответствующую волне определённой интенсивности. С одной стороны, плотность потока энергии в волне даётся вектором Пойнтинга

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} [\boldsymbol{\mathcal{E}} \times \mathbf{B}] = S \frac{\mathbf{k}}{k}, \quad S = \frac{c}{4\pi} \overline{|\boldsymbol{\mathcal{E}}|^2} = \frac{c}{2\pi} |\boldsymbol{\mathcal{E}}_0|^2 = \frac{\omega^2}{2\pi c} |\mathbf{A}_0|^2. \quad (15.42)$$

С другой стороны его можно представить как плотность потока фотонов, умноженную на их энергию: $S = j \cdot \hbar\omega$. Тогда плотность потока равна $j = \frac{\omega}{2\pi\hbar c} |\mathbf{A}_0|^2$.

Дифференциальное сечение фотоэффекта равно

$$d\sigma = \frac{d\dot{w}_{fi}}{j} = \frac{32e^2\hbar^5}{mc\omega p^7 a_B^5} \frac{|\mathbf{p}\mathbf{A}_0|^2}{|\mathbf{A}_0|^2} d\Omega = 64\alpha a_B^2 \left(\frac{\text{Ry}}{\hbar\omega}\right)^{\frac{7}{2}} \cos^2\theta d\Omega. \quad (15.43)$$

После интегрирования по углам получаем полное сечение фотоэффекта (восстановим также зависимость от Z для водородоподобных атомов)

$$\sigma = \frac{256\pi}{3} \alpha \frac{a_B^2}{Z^2} \left(\frac{Z^2 \text{Ry}}{\hbar\omega}\right)^{\frac{7}{2}} = \frac{256\pi}{3} \alpha Z^5 a_B^2 \left(\frac{\text{Ry}}{\hbar\omega}\right)^{\frac{7}{2}}. \quad (15.44)$$

Сразу отметим, что полученная формула применима только в области $\hbar\omega \gg \text{Ry}$, то есть на убывающем хвосте распределения. Характерная величина сечения оказалась равна площади атома, умноженной на α — вероятность взаимодействия фотона с электроном. Интересно, что сечение фотоэффекта тем больше, чем сильнее связан электрон в атоме. Это можно качественно объяснить тем, что вероятность поглощения фотона свободным электроном вообще равна нулю за счёт законов сохранения энергии и импульса. А сильно связанные электроны имеют большой разброс по импульсам. Таким образом, сечение фотоэффекта на каждой оболочке имеет свой порог, и высота пика возрастает при движении “вглубь” атома.

16 Квантование электромагнитного поля

Вспомним, что электрическое и магнитное поля связаны с потенциалами соотношениями

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c} \partial_t \mathbf{A} - \nabla \varphi, \quad \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}. \quad (16.1)$$

В нерелятивистских задачах удобно использовать кулоновскую калибровку потенциалов, в которой (в отсутствие зарядов и токов) $\varphi = 0$, $\text{div } \mathbf{A} = 0$. Тогда вектор-потенциал в пустоте удовлетворяет волновому уравнению

$$\frac{1}{c^2} \partial_t^2 \mathbf{A} - \Delta \mathbf{A} = 0. \quad (16.2)$$

Частными решениями этого уравнения являются плоские волны $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}$, где $\omega = ck$, причём $\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} = 0$, то есть электромагнитные волны являются поперечными. Если направить ось z по вектору \mathbf{k} , то в качестве двух независимых векторов поляризации можно выбрать либо векторы линейной поляризации $\mathbf{e}_x = (1, 0, 0)$ и $\mathbf{e}_y = (0, 1, 0)$, либо круговой $\mathbf{e}_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (1, \pm i, 0)$. В любом случае эти векторы ортогональны друг другу ($\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda'}^* = \delta_{\lambda\lambda'}$) и удовлетворяют соотношению полноты

$$\sum_{\lambda} e_{\mathbf{k}\lambda}^i e_{\mathbf{k}\lambda}^{j*} = \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}. \quad (16.3)$$

Для простоты мы будем рассматривать электромагнитное поле в ящике объёма V , который в конце мы устремим к бесконечности. Пусть это будет параллелепипед с рёбрами L_x, L_y

и L_z . Наложим периодические граничные условия $\mathbf{A}(L_x) = \mathbf{A}(0)$ и аналогично по двум другим координатам. В этом случае волновые вектора принимают дискретный набор значений: $k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x}$, $k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y}$, $k_z = \frac{2\pi n_z}{L_z}$. Общее решение волнового уравнения с такими граничными условиями можно записать в виде суммы

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}\lambda} (a_{\mathbf{k}\lambda}(t) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}), \quad (16.4)$$

где $a_{\mathbf{k}\lambda}(t) = a_{\mathbf{k}\lambda}(0) e^{-i\omega t}$. При этом условие ортогональности плоских волн имеет вид

$$\frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (16.5)$$

При предельном переходе $V \rightarrow \infty$ нужно сделать замены

$$\sum_{\mathbf{k}} = \sum_{n_x n_y n_z} \rightarrow \int dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k}, \quad \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \rightarrow \frac{(2\pi)^3}{V} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (16.6)$$

Теперь вычислим вклады электрического и магнитного полей в энергию поля:

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r} \frac{\mathcal{E}^2}{8\pi} &= \frac{1}{8\pi c^2 V} \int d^3\mathbf{r} \left[\sum_{\mathbf{k}\lambda} (\dot{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \dot{a}_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}) \right]^2 = \\ &= \frac{1}{8\pi c^2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} [\dot{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \dot{a}_{-\mathbf{k}\lambda}(t) + \dot{a}_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) \dot{a}_{-\mathbf{k}\lambda}^*(t) + 2\dot{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) \dot{a}_{\mathbf{k}\lambda}^*(t)]. \end{aligned} \quad (16.7)$$

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r} \frac{\mathbf{B}^2}{8\pi} &= \frac{1}{8\pi V} \int d^3\mathbf{r} \left[\sum_{\mathbf{k}\lambda} i\mathbf{k} \times (a_{\mathbf{k}\lambda}(t) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - a_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}) \right]^2 = \\ &= \frac{1}{8\pi} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{k}^2 [a_{\mathbf{k}\lambda}(t) a_{-\mathbf{k}\lambda}(t) + a_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) a_{-\mathbf{k}\lambda}^*(t) + 2a_{\mathbf{k}\lambda}(t) a_{\mathbf{k}\lambda}^*(t)]. \end{aligned} \quad (16.8)$$

С учётом равенства $\dot{a}_{\mathbf{k}\lambda} = -i\omega a_{\mathbf{k}\lambda}$ находим энергию электромагнитного поля

$$E = \int d^3\mathbf{r} \frac{\mathcal{E}^2 + \mathbf{B}^2}{8\pi} = \frac{1}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\omega^2}{c^2} a_{\mathbf{k}\lambda}(t) a_{\mathbf{k}\lambda}^*(t). \quad (16.9)$$

Введём новые функции

$$Q_{\mathbf{k}\lambda}(t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi c^2}} (a_{\mathbf{k}\lambda}(t) + a_{\mathbf{k}\lambda}^*(t)), \quad P_{\mathbf{k}\lambda}(t) = -i\omega \frac{1}{\sqrt{4\pi c^2}} (a_{\mathbf{k}\lambda}(t) - a_{\mathbf{k}\lambda}^*(t)), \quad (16.10)$$

уравнения движения для которых имеют вид

$$\dot{Q}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = P_{\mathbf{k}\lambda}(t), \quad \dot{P}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = -\omega^2 Q_{\mathbf{k}\lambda}(t). \quad (16.11)$$

Энергия поля, выраженная через эти функции, принимает вид

$$E = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{P_{\mathbf{k}\lambda}^2(t)}{2} + \frac{\omega^2 Q_{\mathbf{k}\lambda}^2(t)}{2} \right). \quad (16.12)$$

Видно, что энергия и уравнения движения следуют из функции Гамильтона

$$H = \sum_{\mathbf{k}\lambda} H_{\mathbf{k}\lambda} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{P_{\mathbf{k}\lambda}^2}{2} + \frac{\omega^2 Q_{\mathbf{k}\lambda}^2}{2} \right),$$

$$\dot{Q}_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{\partial H}{\partial P_{\mathbf{k}\lambda}} = P_{\mathbf{k}\lambda}, \quad \dot{P}_{\mathbf{k}\lambda} = -\frac{\partial H}{\partial Q_{\mathbf{k}\lambda}} = -\omega^2 Q_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (16.13)$$

Таким образом, мы получили канонические координаты и импульсы для электромагнитного поля.

Квантование

Теперь мы можем перейти от классического описания электромагнитного поля к квантовому. В соответствии с постулатами квантовой механики для этого нужно заменить канонические координаты и импульсы на операторы, имеющие коммутационные соотношения

$$[\hat{Q}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{Q}_{\mathbf{k}'\lambda'}] = [\hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{P}_{\mathbf{k}'\lambda'}] = 0, \quad [\hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{Q}_{\mathbf{k}'\lambda'}] = -i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (16.14)$$

Однако, поскольку гамильтониан электромагнитного поля представляет собой сумму гамильтонианов независимых осцилляторов, то удобно сразу перейти к операторам рождения и уничтожения квантов:

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} (\omega \hat{Q}_{\mathbf{k}\lambda} + i \hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}), \quad \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} (\omega \hat{Q}_{\mathbf{k}\lambda} - i \hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}). \quad (16.15)$$

Их коммутационные соотношения имеют привычный вид

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}] = [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+, \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}^+] = 0, \quad [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}^+] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (16.16)$$

В свою очередь гамильтониан электромагнитного поля равен

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hat{H}_{\mathbf{k}\lambda} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega \left[\left(\frac{\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} - \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+}{2i} \right)^2 + \left(\frac{\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+}{2} \right)^2 \right] = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega \left[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right]. \quad (16.17)$$

Теперь запишем вектор-потенциал через операторы рождения и уничтожения

$$\hat{\mathbf{A}} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} (\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}), \quad (16.18)$$

где гейзенберговские операторы зависят от времени по закону $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i\omega t}$. Видно, что потенциал, игравший ранее роль волновой функции электромагнитного поля, сам стал оператором. А координата \mathbf{r} теперь играет роль индекса, нумерующего разные степени свободы электромагнитного поля. Такой переход от функций координат к операторам называется *вторичным квантованием*.

Состояние электромагнитного поля будем описывать в представлении чисел заполнения. Определим электромагнитный вакуум так, что $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} |0\rangle = 0$. Возбуждённые состояния получают действием операторов рождения на вакуумное состояние. Каждый оператор рождает квант электромагнитного поля (*фотон*) с определённым волновым вектором и поляризацией. Энергия такого фотона будет равна $\hbar\omega$, а импульс — $\hbar\mathbf{k}$. Нормированное состояние, содержащее несколько одинаковых фотонов, можно представить в виде $|n_{\mathbf{k}\lambda}\rangle = \frac{(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle$. Произвольное состояние поля получается перечислением количества различных фотонов: $|n_{\mathbf{k}_1\lambda_1}, n_{\mathbf{k}_2\lambda_2}, \dots\rangle$.

Условие перехода к классике

Обсудим вопрос о том, при каких условиях электромагнитное поле можно считать классическим, а когда необходимо квантовое описание. Как обычно квантовую систему можно рассматривать классически, если квантовые числа велики. То есть должно выполняться условие $n_{\mathbf{k}\lambda} \gg 1$. Рассмотрим электрическое поле, усреднённое за некоторое время Δt . Отличный от нуля вклад в усреднённое поле будут давать только частоты $\omega \lesssim \omega_{\max} \sim \frac{1}{\Delta t}$. Для определения числа независимых осцилляторов в этом интервале частот оценим энергию поля с квантовой и классической точек зрения:

$$E \sim \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega n_{\mathbf{k}\lambda} \sim V \int d^3 \mathbf{k} \hbar \omega n_{\mathbf{k}\lambda} \sim \hbar n_{\mathbf{k}\lambda} \frac{V \omega_{\max}^4}{c^3} \sim \langle \mathcal{E} \rangle^2 V \quad \Rightarrow \quad n_{\mathbf{k}\lambda} \sim \frac{\langle \mathcal{E} \rangle^2 c^3}{\hbar \omega_{\max}^4} \gg 1. \quad (16.19)$$

Значит среднее поле должно удовлетворять соотношению $\langle \mathcal{E} \rangle^2 \gg \frac{\hbar}{c^3 \Delta t^4}$. То есть либо поле должно быть достаточно сильным, либо характерное время изменения поля должно быть достаточно большим. В частности, стационарное поле всегда является классическим.

Об энергии вакуума

Формально энергия электромагнитного вакуума бесконечна: $E_0 = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar \omega}{2} = \infty$ (так называемые *нулевые колебания*). В большинстве задач эта величина не существенна, так как реальный интерес представляет разность энергий системы. В таких случаях можно договориться отсчитывать энергию поля от уровня энергии вакуума и считать гамильтониан поля равным $\hat{H} = \hat{H} - E_0 = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$.

Однако энергия вакуума не является фикцией, и существуют задачи, в которых она играет важную роль. Хотя вопрос о том, как правильно считать вакуумную энергию Вселенной, до сих пор остаётся открытым.

Одним из примеров физических явлений, связанных с нулевыми колебаниями электромагнитного поля является *эффект Казимира*. Рассмотрим электромагнитное поле в резонаторе. На длине резонатора должно укладываться целое число длин полувольт, чтобы обеспечивалось зануление электрического поля на стенках. Это приводит к тому, что электромагнитное поле в замкнутом объёме имеет дискретный набор возможных частот, в то время как в бесконечном пространстве вокруг резонатора спектр частот непрерывен. При достаточно низкой температуре все колебания поля затухнут, так что энергия представляет собой сумму энергий нулевых колебаний. При этом плотность энергии поля внутри резонатора оказывается меньше, чем в окружающем пространстве, а значит меньше и давление поля. Этот эффект приводит к притяжению двух проводящих пластин, расположенных на малом расстоянии.

17 Лэмбовский сдвиг

Рассмотрим ещё одно проявление вакуумных флуктуаций электромагнитного поля. Хотя среднее по вакууму поле равно нулю $\langle 0 | \mathcal{E} | 0 \rangle = 0$, среднеквадратичное поле отлично от нуля $\langle 0 | \mathcal{E}^2 | 0 \rangle \neq 0$. Это поле проявляет себя в том числе в атомах, влияя на уровни энергии.

Оценим такую поправку к энергии атома водорода. Флуктуирующее электрическое поле приводит к флуктуациям положения электрона в пространстве. Поэтому потенциальную

энергию нужно усреднить по положению электрона, что приводит к замене

$$\begin{aligned} U(\mathbf{r}) &\rightarrow \langle U(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) \rangle = \left\langle U(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{r} \nabla U(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \delta r_i \delta r_j \nabla_i \nabla_j U(\mathbf{r}) \right\rangle = \\ &= U(\mathbf{r}) + \langle \delta\mathbf{r} \rangle \nabla U + \frac{1}{2} \langle \delta r_i \delta r_j \rangle \nabla_i \nabla_j U = U(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} \langle \delta\mathbf{r}^2 \rangle \Delta U. \end{aligned} \quad (17.1)$$

Дрожание координаты электрона связано с электрическим и магнитным полями уравнением $m \delta \ddot{\mathbf{r}} = e\mathbf{E} + \frac{e}{c} [\delta \mathbf{v} \times \mathbf{B}] \approx e\mathbf{E}$. Раскладывая и поле и координату на фурье-гармоники, получаем для каждой из гармоник

$$-m\omega^2 \delta \mathbf{r}_{\mathbf{k}\lambda} = e\mathbf{E}_{\mathbf{k}\lambda} = e \frac{i\omega}{c} \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda} = e \frac{i\omega}{c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (17.2)$$

Зная вклад электрического поля в энергию нулевых колебаний, вычислим среднеквадратичное отклонение

$$\begin{aligned} \langle 0 | |\delta \mathbf{r}_{\mathbf{k}\lambda}|^2 | 0 \rangle &= 8\pi \frac{e^2}{m^2 \omega^4} \left\langle \frac{|\mathbf{E}_{\mathbf{k}\lambda}|^2}{8\pi} \right\rangle = \frac{8\pi e^2}{m^2 \omega^4} \frac{\hbar \omega}{4V}, \\ \langle 0 | \delta \mathbf{r}^2 | 0 \rangle &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} \langle |\delta \mathbf{r}_{\mathbf{k}\lambda}|^2 \rangle = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{2\pi\hbar e^2}{m^2 \omega^3 V} \rightarrow \int 2 \frac{V d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{2\pi\hbar e^2}{m^2 \omega^3 V} = \frac{2\hbar e^2}{\pi m^2 c^3} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{d\omega}{\omega}. \end{aligned} \quad (17.3)$$

Какие же частоты будут давать вклад в интеграл? Поскольку интеграл растёт логарифмически, достаточно оценить эти частоты по порядку величины. Понятно, что минимальная частота дрожаний должна быть больше характерных атомных частот $\omega_{\min} \sim \frac{\text{Ry}}{\hbar} \sim \frac{mc^2 \alpha^2}{\hbar}$. Максимальная частота колебаний будет соответствовать энергии покоя электрона $\omega_{\max} \sim \frac{mc^2}{\hbar}$, так как тогда электрон можно считать свободным, а для свободного электрона все флуктуации можно включить в энергию покоя. Таким образом, среднеквадратичное отклонение координаты электрона за счёт флуктуаций электромагнитного поля равно

$$\langle \delta \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{2\hbar e^2}{\pi m^2 c^3} \ln \frac{\omega_{\max}}{\omega_{\min}} = \frac{4\hbar e^2}{\pi m^2 c^3} \ln \frac{1}{\alpha}. \quad (17.4)$$

Теперь мы можем записать поправку к гамильтониану электрона в кулоновском поле в виде

$$\hat{V} = \frac{1}{6} \langle \delta \mathbf{r}^2 \rangle \Delta \left(-\frac{e^2}{r} \right) = \frac{8\hbar e^4}{3m^2 c^3} \ln \frac{1}{\alpha} \cdot \delta(\mathbf{r}). \quad (17.5)$$

Тогда поправка к энергии существенна только для s -состояний и равна

$$\Delta E_n = \langle \hat{V} \rangle = \frac{8\hbar e^4}{3m^2 c^3} \ln \frac{1}{\alpha} \cdot |\psi(0)|^2 = \frac{8\hbar e^4}{3m^2 c^3} \ln \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{1}{\pi a_B^3 n^3} = \frac{16}{3\pi} \frac{\alpha^3 \text{Ry}}{n^3} \ln \frac{1}{\alpha}. \quad (17.6)$$

Точные вычисления дают близкий результат: $\Delta E_n = \frac{16}{3\pi} \frac{\alpha^3 \text{Ry}}{n^3} \left(\ln \frac{1}{\alpha} - 1,089 \right)$. Этот эффект называется *лэмбовским сдвигом* и приводит, в частности, к расщеплению уровней $2s_{\frac{1}{2}}$ и $2p_{\frac{1}{2}}$ в атоме водорода. Величина этого расщепления равна

$$\Delta E_2 = \frac{2}{3\pi} \alpha^3 \text{Ry} \left(\ln \frac{1}{\alpha} - 1,089 \right) = 1057,91 \text{ МГц}. \quad (17.7)$$

18 Излучение света атомами

18.1 Взаимодействие частицы с электромагнитным полем

Гамильтониан частицы во внешнем электромагнитном поле имеет вид

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} + U(\mathbf{r}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{B}. \quad (18.1)$$

Теперь мы считаем, что поле является квантовым и выражается через операторы рождения и уничтожения фотонов. Тогда полный гамильтониан системы частица+поле можно записать в виде

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) - \frac{e}{mc} \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{\mathbf{A}}^2 - \hat{\boldsymbol{\mu}}\hat{\mathbf{B}} = \hat{H}_{\text{э.м.}} + \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (18.2)$$

В дальнейшем мы не будем учитывать энергию нулевых колебаний поля, то есть положим $\hat{H}_{\text{э.м.}} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$.

Видим, что гамильтониан распадается на сумму гамильтонианов невзаимодействующих частицы и поля, а также взаимодействия между ними. Используя слабость электромагнитного взаимодействия ($\alpha \ll 1$), будем учитывать взаимодействие по теории возмущений. Тогда невозмущённая волновая функция системы представляет собой произведение волновых функций частицы и квантового электромагнитного поля вида $|\Psi\rangle = \psi(\mathbf{r}) |n_{\mathbf{k}\lambda}\rangle$.

18.2 Излучение фотона

Начнём с рассмотрения радиационного перехода в атоме с излучением одного фотона. В этом случае начальное и конечное состояние системы описываются волновыми функциями $|\Psi_i\rangle = \psi_i(\mathbf{r}) |0\rangle$, а $|\Psi_f\rangle = \psi_f(\mathbf{r}) |1_{\mathbf{k}\lambda}\rangle$. Начальная и конечная волновые функции частицы соответствуют энергиям $E_i > E_f$, а энергия излучённого фотона равна $\hbar\omega$. Поскольку конечное состояние системы принадлежит непрерывному спектру (из-за излучённого фотона), для вычисления вероятности процесса используем золотое правило Ферми

$$dw = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) |V_{fi}|^2 \frac{V d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (18.3)$$

Операторы полей запишем в виде

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r})], \\ \hat{\boldsymbol{\mathcal{E}}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r})], \\ \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{B}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \mathbf{B}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (18.4)$$

где $\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, $\boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{i\omega}{c} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, а $\mathbf{B}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = i[\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. В таких обозначениях матричные элементы полей по интересующим нас состояниям электромагнитного поля легко

вычисляются. К примеру,

$$\langle 1_{\mathbf{k}\lambda} | \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) | 0 \rangle = \langle 0 | \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) | 1_{\mathbf{k}\lambda} \rangle^* = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}). \quad (18.5)$$

Очевидно, что матричный элемент от квадратичного по полю оператора между такими состояниями равен нулю: $\langle 1_{\mathbf{k}\lambda} | \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}) | 0 \rangle = 0$. Поэтому для случая излучения одного фотона слагаемое $\frac{e^2}{2mc^2} \hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r})$ во взаимодействии можно опустить.

Теперь матричный элемент от взаимодействия мы можем привести к более удобному виду:

$$\begin{aligned} V_{fi} &= \langle \Psi_f | -\frac{e}{mc} \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{p}} - \hat{\boldsymbol{\mu}}\hat{\mathbf{B}} | \Psi_i \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \langle 1_{\mathbf{k}\sigma} | -\frac{e}{mc} \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{p}} - \hat{\boldsymbol{\mu}}\hat{\mathbf{B}} | 0 \rangle \psi_i(\mathbf{r}) = \\ &= \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} \int d^3\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{e}{mc} \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} - \hat{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{B}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \\ &= \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} \int d^3\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{e\hat{\mathbf{p}}}{mc} + i[\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{k}] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} U_{fi}, \end{aligned} \quad (18.6)$$

где U_{fi} будем называть приведённым матричным элементом. Подставляя это выражение в золотое правило Ферми, получаем

$$\begin{aligned} d\dot{w} &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \left| \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} U_{fi} \right|^2 \frac{V d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) |U_{fi}|^2 \frac{c^2}{\omega} \frac{d^3\mathbf{k}}{2\pi} = \\ &= \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) |U_{fi}|^2 \frac{\omega d\omega d\Omega}{2\pi c} = |U_{fi}|^2 \frac{\omega}{2\pi\hbar c} d\Omega. \end{aligned} \quad (18.7)$$

Итак, мастер-формула для вероятности однофотонного перехода имеет вид

$$\begin{aligned} d\dot{w} &= |U_{fi}|^2 \frac{\omega}{2\pi\hbar c} d\Omega, \quad \omega = \frac{E_i - E_f}{\hbar}, \\ U_{fi} &= \int d^3\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{e\hat{\mathbf{p}}}{mc} + i[\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{k}] \right) \psi_i(\mathbf{r}), \quad \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (18.8)$$

Оценки характерных величин

Теперь все состояния атома, кроме основного имеют конечное время жизни за счёт вероятности излучения фотона, то есть эти состояния являются квазистационарными. Однако для того, чтобы состояния атома можно было рассматривать как более-менее стабильные, вероятность их распада должна быть мала по сравнению с характерными атомными частотами. Действительно, их отношение мало:

$$\frac{\dot{w}}{\omega} \sim \frac{|U_{fi}|^2}{\hbar c} \sim \frac{e^2}{\hbar c} \left| \frac{\mathbf{p}_{fi}}{mc} \right|^2 \sim \frac{e^2}{\hbar c} \left| \frac{\mathbf{v}_{fi}}{c} \right|^2 \sim \alpha^3 \ll 1. \quad (18.9)$$

Оценим также характерную величину изменения фазы электромагнитного поля на атомных масштабах:

$$kr \sim \frac{\omega}{c} a_B \lesssim \frac{\text{Ry}}{\hbar c} a_B \sim \frac{e^2}{\hbar c} \sim \alpha \ll 1. \quad (18.10)$$

Фактически, длина волны излучения оказывается велика по сравнению с размерами атома, а значит можно использовать мультипольное разложение. Благодаря этому расчёты вероятностей излучения в атомах существенно упрощаются.

Магнитодипольное взаимодействие тоже мало, так как

$$\mu k \frac{mc}{ep} \sim \frac{e\hbar k}{mc} \frac{mc}{ep} \sim \frac{\hbar k}{p_B} \sim ka_B \lesssim \alpha \ll 1. \quad (18.11)$$

Мы видим, что при рассмотрении атомных переходов всегда возникает постоянная тонкой структуры. Малость величины α позволяет вычислять матричные элементы переходов в виде разложения по степеням α . Причём обычно ограничиваются первым исчезающим вкладом.

18.3 Дипольное излучение

Таким образом, в первом приближении можно пренебречь взаимодействием магнитного дипольного момента с магнитным полем и заменить $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rightarrow 1$. В результате приведённый матричный элемент выражается через оператор электрического дипольного момента:

$$\begin{aligned} U_{fi} = U_{fi}^{E1} &= -\frac{\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^*}{c} \int d^3\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \frac{e\hat{\mathbf{p}}}{m} \psi_i(\mathbf{r}) = -\frac{i\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^*}{\hbar c} \int d^3\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) [\hat{H}_0, e\mathbf{r}] \psi_i(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{i\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^*}{\hbar c} (E_i - E_f) \int d^3\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) e\mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) = i\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* k \mathbf{d}_{fi}. \end{aligned} \quad (18.12)$$

Тогда вероятность излучения фотона с поляризацией $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$ и частотой $\omega = (E_i - E_f)/\hbar$ в телесный угол $d\Omega$ равна

$$d\dot{w}_\lambda^{E1} = |\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* k \mathbf{d}_{fi}|^2 \frac{\omega}{2\pi\hbar c} d\Omega = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} |\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* \mathbf{d}_{fi}|^2 d\Omega. \quad (18.13)$$

Если мы хотим определить вероятность перехода с излучением фотонов любой поляризации, то нужно просуммировать по поляризационным состояниям, используя соотношение

$$\sum_{\lambda=1,2} e_{\mathbf{k}\lambda}^i e_{\mathbf{k}\lambda}^{j*} = \delta^{ij} - n^i n^j, \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{k}}{k}. \quad (18.14)$$

Получаем вероятность излучения фотона в виде

$$d\dot{w}^{E1} = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} \sum_{\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^i \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^{j*} \mathbf{d}_{fi}^{i*} \mathbf{d}_{fi}^j d\Omega = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} (|\mathbf{d}_{fi}|^2 - |\mathbf{n} \mathbf{d}_{fi}|^2) d\Omega = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} |\mathbf{n} \times \mathbf{d}_{fi}|^2 d\Omega. \quad (18.15)$$

Теперь найдём полную вероятность излучения:

$$\dot{w}^{E1} = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} \int (|\mathbf{d}_{fi}|^2 - |\mathbf{n} \mathbf{d}_{fi}|^2) d\Omega = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} \mathbf{d}_{fi}^{i*} \mathbf{d}_{fi}^j \int (\delta_{ij} - n_i n_j) d\Omega = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{d}_{fi}|^2. \quad (18.16)$$

Интенсивность $I = \hbar\omega\dot{w}^{E1} = \frac{4\omega^4}{3c^3} |\mathbf{d}_{fi}|^2$ совпадает с классическим выражением для дипольного излучения. Действительно, разлагая зависимость дипольного момента от времени на фурье-гармоники $\mathbf{d} = \mathbf{d}_\omega e^{-i\omega t} + \mathbf{d}_\omega^* e^{i\omega t}$, получаем

$$I = \frac{2}{3c^3} \overline{(\ddot{\mathbf{d}})^2} = \frac{2\omega^4}{3c^3} \overline{(\mathbf{d}_\omega e^{-i\omega t} + \mathbf{d}_\omega^* e^{i\omega t})^2} = \frac{4\omega^4}{3c^3} |\mathbf{d}_\omega|^2. \quad (18.17)$$

Оценим характерную вероятность дипольного излучения в атоме водорода

$$\begin{aligned} \dot{w}^{E1} &\sim \frac{1}{\hbar c^3} \left(\frac{\text{Ry}}{\hbar} \right)^3 e^2 a_B^2 \sim \frac{\text{Ry}}{\hbar^4 c^3} e^6 = \frac{\text{Ry}}{\hbar} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^3 = \frac{\text{Ry}}{\hbar} \alpha^3 = \\ &= \frac{\text{Ry} \cdot c}{\hbar c} \alpha^3 \sim \frac{13,6 \text{ эВ} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}}{2 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{см}} \frac{1}{137^3} \sim \frac{3}{137^2 \cdot 2} \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} \sim 8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}. \end{aligned} \quad (18.18)$$

Точное значение вероятности перехода $2p \rightarrow 1s$ равно $\dot{w} = 6 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Угловые распределения

Угловое распределение дипольного излучения определяется выражением $|\mathbf{n} \times \mathbf{d}_{fi}|^2$ и зависит от направления матричных элементов \mathbf{d}_{fi} . Вспомним правила отбора для циклических компонент векторных операторов, определённых согласно формулам $d_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (d_x \pm i d_y)$, $d_0 = d_z$. Матричный элемент $\langle j_f m_f | d_{\mu} | j_i m_i \rangle \neq 0$ при $j_f = j_i$, $j_i \pm 1$, а $m_f = m_i + \mu$.

Таким образом, если $m_f = m_i$, то матричный элемент $\mathbf{d}_{fi} \propto (0, 0, 1)$. При этом

$$[\mathbf{n} \times \mathbf{d}_{fi}] \propto (n_y, -n_x, 0) \implies \frac{d\dot{w}}{d\Omega} \propto n_x^2 + n_y^2 = \sin^2 \theta. \quad (18.19)$$

Если же $m_f = m_i \pm 1$, то матричный элемент $\mathbf{d}_{fi} \propto \frac{1}{\sqrt{2}} (1, \pm i, 0)$. В этом случае

$$[\mathbf{n} \times \mathbf{d}_{fi}] \propto \frac{1}{\sqrt{2}} (\mp i n_z, n_z, \pm i n_x - n_y) \implies \frac{d\dot{w}}{d\Omega} \propto \frac{1}{2} (2n_z^2 + n_x^2 + n_y^2) = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}. \quad (18.20)$$

При отсутствии выделенного направления все проекции момента равновероятны. Тогда суммарное угловое распределение оказывается изотропным.

18.4 Магнитодипольное и квадрупольное излучение

Бывают случаи, когда матричный элемент электрического дипольного момента между двумя состояниями равен нулю из-за правил отбора. Например, матричный элемент перехода между двумя s -состояниями

$$\mathbf{d}_{fi} = e \int d^3 \mathbf{r} \psi_{1s}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_{2s}(\mathbf{r}) = e \int d^3 \mathbf{r} \psi_{1s}^*(\mathbf{r}) (-\mathbf{r}) \psi_{2s}(\mathbf{r}) = -\mathbf{d}_{fi} = 0. \quad (18.21)$$

В таких случаях нужно учитывать следующий член разложения экспоненты в приведённом матричном элементе

$$\begin{aligned} U_{fi} &= \int d^3 \mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left(-\frac{e\hat{\mathbf{p}}}{mc} + i[\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{k}] \right) \psi_i(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx \int d^3 \mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* \left(-(1 - i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{e\hat{\mathbf{p}}}{mc} + i[\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{k}] \right) \psi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \\ &\rightarrow i\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* \int d^3 \mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \left(\frac{e}{mc} (\mathbf{k}\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} + [\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{k}] \right) \psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (18.22)$$

Теперь разделим тензор $r^i \hat{p}^j$ на симметричную и антисимметричную части:

$$r^i \hat{p}^j = \frac{1}{2} (r^i \hat{p}^j + r^j \hat{p}^i) + \frac{1}{2} (r^i \hat{p}^j - r^j \hat{p}^i). \quad (18.23)$$

Преобразуем антисимметричную часть вместе со слагаемым, содержащим спиновый магнитный момент, к виду

$$\frac{e}{2mc} k^i (r^i \hat{p}^j - r^j \hat{p}^i) + [\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{k}] = \frac{e}{2mc} k^i \varepsilon_{ijk} \hbar \hat{l}_k + [\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{k}] = \frac{e\hbar}{2mc} [\hat{\mathbf{l}} \times \mathbf{k}] + [\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{k}] = [\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{tot}} \times \mathbf{k}]. \quad (18.24)$$

Таким образом, мы получили вклад полного магнитного дипольного момента в приведённый матричный элемент

$$U_{fi}^{M1} = i e_{\mathbf{k}\lambda}^* \int d\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) [\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{tot}} \times \mathbf{k}] \psi_i(\mathbf{r}) = ik [\mathbf{n} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^*] \boldsymbol{\mu}_{fi}^{\text{tot}}. \quad (18.25)$$

Вероятность магнитодипольного перехода равна

$$d\dot{w}_\lambda^{M1} = |[\mathbf{n} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^*] \boldsymbol{\mu}_{fi}^{\text{tot}}|^2 \frac{\omega k^2}{2\pi\hbar c} d\Omega = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} |[\mathbf{n} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^*] \boldsymbol{\mu}_{fi}^{\text{tot}}|^2 d\Omega. \quad (18.26)$$

После суммирования по поляризациям фотона получаем

$$d\dot{w}^{M1} = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} |\mathbf{n} \times [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\mu}_{fi}^{\text{tot}}]|^2 d\Omega = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} |\mathbf{n} \times \boldsymbol{\mu}_{fi}^{\text{tot}}|^2 d\Omega, \quad (18.27)$$

то есть угловое распределение аналогично электрическому дипольному переходу. Тогда полная вероятность магнитодипольного перехода имеет вид

$$\dot{w}^{M1} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\boldsymbol{\mu}_{fi}^{\text{tot}}|^2. \quad (18.28)$$

Оценим отношение вероятностей магнитного и электрического дипольных переходов:

$$\frac{\dot{w}^{M1}}{\dot{w}^{E1}} \sim \frac{\mu^2}{d^2} \sim \left(\frac{e\hbar}{mc} \frac{1}{ea_B} \right)^2 = \alpha^2. \quad (18.29)$$

Однако, магнитодипольные переходы с изменением главного квантового числа подавлены сильнее, к примеру для перехода $2s_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ получаем оценку

$$\dot{W}_{2s_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}}^{M1} \sim \frac{\text{Ry}}{\hbar} \alpha^3 \cdot \alpha^2 \cdot \alpha^4 \sim \frac{\text{Ry}}{\hbar} \alpha^9 \sim 10^{-3} \text{с}^{-1}. \quad (18.30)$$

Теперь вернёмся к симметричной комбинации $\frac{1}{2} (r^i \hat{p}^j + r^j \hat{p}^i)$. Преобразуем приведённый матричный элемент

$$\begin{aligned} U_{fi}^{E2} &= i \int d\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \frac{e}{2mc} k^i e_{\mathbf{k}\lambda}^{j*} (r^i \hat{p}^j + r^j \hat{p}^i) \psi_i(\mathbf{r}) = \frac{ie}{2c} \int d\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) k^i e_{\mathbf{k}\lambda}^{j*} (r^i \dot{r}^j + r^j \dot{r}^i) \psi_i(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{ie}{2c} \int d\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) k^i e_{\mathbf{k}\lambda}^{j*} \frac{d}{dt} (r^i r^j) \psi_i(\mathbf{r}) = \frac{i}{6c} \int d\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) k^i e_{\mathbf{k}\lambda}^{j*} \dot{Q}_{ij} \psi_i(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (18.31)$$

где $Q_{ij} = e(3r_i r_j - r^2 \delta_{ij})$ — оператор электрического квадрупольного момента. Здесь мы учли, что слагаемое с δ_{ij} не даёт вклада в матричный элемент из-за ортогональности $\mathbf{k} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* = 0$. Производную от этого оператора можно записать через коммутатор с гамильтонианом, тогда

$$U_{fi}^{E2} = -\frac{1}{6\hbar c} \int d\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) k^j e_{\mathbf{k}\lambda}^{l*} [\hat{H}_0, Q_{jl}] \psi_i(\mathbf{r}) = -\frac{E_f - E_i}{6\hbar c} k^j e_{\mathbf{k}\lambda}^{l*} Q_{fi}^{jl} = \frac{1}{6} k k^j e_{\mathbf{k}\lambda}^{l*} Q_{fi}^{jl}. \quad (18.32)$$

Поскольку магнитодипольный и электрический квадрупольный переходы появились в одном порядке разложения экспоненты, можно ожидать, что их вероятности должны быть близки. Однако важно учесть, что вероятности этих переходов по-разному зависят от частоты излучённого фотона. Действительно,

$$\frac{\dot{w}^{E2}}{\dot{w}^{M1}} \sim \left(\frac{eka_B^2}{e\hbar/mc} \right)^2 \sim \left(\frac{m\omega\hbar^3}{m^2e^4} \right)^2 \sim \left(\frac{\hbar\omega}{Ry} \right)^2. \quad (18.33)$$

Таким образом, квадрупольный переход подавлен внутри тонкой структуры. Зато магнитодипольный, наоборот, запрещён для переходов с изменением главного квантового числа. Поэтому в атомной физике всегда один из этих двух переходов имеет большую вероятность.

18.5 Оценки переходов любой мультипольности

Теперь, имея представление о том, как происходит мультипольное разложение для матричных элементов радиационных переходов в атоме, легко оценить вероятности любых переходов высокой мультипольности. Каждый следующий член разложения экспоненты увеличивает мультипольность перехода на 1 и даёт дополнительную малость $ka_B \sim \alpha\hbar\omega/Ry$ в матричном элементе. Для электрических 2^j -польных переходов можно написать соотношение

$$\frac{\dot{w}^{Ej}}{\dot{w}^{E1}} \sim (ka_B)^{2(j-1)} \sim \alpha^{2(j-1)} \text{ для ридберговских переходов.} \quad (18.34)$$

Аналогично для магнитных 2^j -польных переходов:

$$\frac{\dot{w}^{Mj}}{\dot{w}^{M1}} \sim (ka_B)^{2(j-1)}. \quad (18.35)$$

При этом помним, что магнитные переходы всегда подавлены в α^2 раз относительно электрических переходов той же мультипольности.

18.6 Правила отбора

Точные правила отбора следуют из симметрии относительно вращений и отражения системы координат. Пусть моменты начального и конечного состояний равны j_i и j_f , а мультипольность перехода 2^j . Вращательная симметрия приводит к занулению матричного элемента, если нельзя сложить j_i и j так, чтобы получить j_f . Правило отбора по полному моменту можно записать в одной из форм:

$$|j_i - j| \leq j_f \leq j_i + j, |j_i - j_f| \leq j \leq j_i + j_f. \quad (18.36)$$

Правила отбора по чётности противоположны для электрических и магнитных переходов:

$$\begin{aligned} Ej : P_i P_f &= (-1)^j, \\ Mj : P_i P_f &= (-1)^{j+1}. \end{aligned} \quad (18.37)$$

Так, например, электрический дипольный момент является полярным вектором и меняет чётность состояний, а магнитный дипольный момент, напротив, является аксиальным вектором и сохраняет чётность состояний.

Приближённые правила отбора являются следствием того, что в нерелятивистском пределе орбитальный момент и спин сохраняются по отдельности. Действительно, несохраняющее их спин-орбитальное взаимодействие является релятивистской поправкой порядка α^2 . Поэтому нарушение приближённых правил отбора возможно, но такие матричные элементы будут сильно подавлены.

Электрические мультиполи не меняют спиновую волновую функцию атома, поэтому в нерелятивистском приближении для них должны выполняться условия

$$Ej: \quad \begin{cases} |l_i - l_f| \leq j \leq l_i + l_f, \\ s_i = s_f. \end{cases} \quad (18.38)$$

Учитывая, что чётность состояний равна $P_l = (-1)^l$, можно уточнить эти правила:

$$j = |l_i - l_f|, |l_i - l_f| + 2, \dots, l_i + l_f. \quad (18.39)$$

Теперь рассмотрим приближённые правила отбора для оператора магнитного момента $\hat{\mu}^{\text{tot}} = \mu_B \hat{l} + \mu \hat{s}$. Оба эти слагаемых коммутируют с операторами \hat{l}^2 и \hat{s}^2 , поэтому

$$l_i = l_f, \quad s_i = s_f. \quad (18.40)$$

Кроме того, оба слагаемых не действуют на радиальную волновую функцию, поэтому из-за ортогональности радиальных функций должно выполняться условие $n_{r,i} = n_{r,f}$ или, с учётом вышесказанного, $n_i = n_f$. Итого, для магнитодипольных переходов получаем правила отбора

$$M1: \quad \begin{cases} l_i = l_f, & s_i = s_f, & n_i = n_f, \\ j_i \neq j_f. \end{cases} \quad (18.41)$$

18.7 Естественная ширина линий

Теперь, когда мы включили в задачу взаимодействие атомов с квантовым электромагнитным полем, все возбуждённые состояния атомов стали квазистационарными. Если взять ансамбль из N_0 возбуждённых атомов, то их количество будет уменьшаться со временем по закону $N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$. Время жизни квазистационарного состояния связано с полной вероятностью его распада в одно из нижележащих состояний: $\frac{1}{\tau} = \dot{w} = \frac{\Gamma}{\hbar}$, где Γ — ширина состояния.

Это значит, что волновая функция начального квазистационарного состояния зависит от времени по закону $\psi_i(t) \sim e^{-i\frac{E_i t}{\hbar} - \frac{\Gamma t}{2\hbar}}$. Мы знаем, что такая временная зависимость соответствует распределению по энергиям стационарных состояний

$$\frac{dw}{dE} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_i)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}. \quad (18.42)$$

При переходе из состояния с энергией E в конечное состояние с энергией E_f излучается фотон с частотой $\omega = \frac{E - E_f}{\hbar}$. Таким образом, спектр фотонов будет иметь вид

$$\frac{dw}{d\omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar \Gamma}{(E_i - E_f - \hbar \omega)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}. \quad (18.43)$$

Величина Γ является шириной на полувысоте этого распределения, поэтому её называют естественной шириной линии.

Реальная ширина линии, наблюдаемая на эксперименте, обычно оказывается существенно больше естественной ширины. К этому приводит множество эффектов: тепловое уширение за счёт эффекта Доплера, столкновение атомов друг с другом, взаимодействие с соседними атомами. Естественная ширина линии является минимально возможной шириной, которую можно получить в идеальных условиях.

18.8 Вынужденное излучение и поглощение

До сих пор мы рассматривали излучение света при отсутствии электромагнитного поля в начальном состоянии. Такое самопроизвольное излучение называется спонтанным. Теперь рассмотрим ситуацию, когда в начальном состоянии уже присутствует электромагнитное поле (вынужденное излучение). Единственное изменение сводится к замене матричного элемента по состояниям электромагнитного поля

$$\langle 1_{\mathbf{k}\lambda} | \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) | 0 \rangle \rightarrow \langle n_{\mathbf{k}\lambda} + 1 | \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) | n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} \sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda} + 1} \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}). \quad (18.44)$$

Это приведёт к умножению вероятности излучения на множитель $n_{\mathbf{k}\lambda} + 1$, то есть

$$\dot{w}_{\text{вын}} = (n_{\mathbf{k}\lambda} + 1) \dot{w}_{\text{сп}} = \dot{w}_{\text{инд}} + \dot{w}_{\text{сп}}. \quad (18.45)$$

Кроме того, наличие фотонов в начальном состоянии приводит к обратному процессу — поглощению фотонов. В этом случае нужно поменять местами начальное и конечное состояния, то есть

$$\langle n_{\mathbf{k}\lambda} - 1 | \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) | n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega V}} \sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}). \quad (18.46)$$

В результате вероятность поглощения света будет равна $\dot{w}_{\text{погл}} = n_{\mathbf{k}\lambda} \dot{w}_{\text{сп}}$.

Если атомы среды находятся в тепловом равновесии со своим излучением, то должно выполняться условие

$$\frac{N_i}{N_f} = \frac{\dot{w}_{\text{погл}}}{\dot{w}_{\text{вын}}} = \frac{\overline{n_{\mathbf{k}\lambda}}}{n_{\mathbf{k}\lambda} + 1} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \quad (18.47)$$

Отсюда сразу следует формула Планка для среднего числа фотонов

$$\overline{n_{\mathbf{k}\lambda}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (18.48)$$

19 Двухфотонные процессы

В дипольном приближении ($\lambda \gg a_B$) взаимодействие электромагнитного поля с атомами можно описывать возмущением $\hat{V} = -d\hat{\mathcal{E}}$, где электрическое поле

$$\hat{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \hat{\mathbf{A}}}{\partial t} = i \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega}{V}} (\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}). \quad (19.1)$$

Действительно, введём новые волновые функции φ , связанные со старыми соотношением $\psi = \exp(i\frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}\mathbf{r}) \varphi$, считая, что $\mathbf{A} = \mathbf{A}(0)$. Тогда уравнение Шредингера принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A})^2}{2m} \psi \implies i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{e}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \mathbf{r} \varphi = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \varphi \implies i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \varphi + \frac{e}{c} \mathbf{r} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \varphi, \quad (19.2)$$

то есть $\hat{V} = -d\mathcal{E}$. Для такого взаимодействия в первом порядке теории возмущений возможны только переходы с изменением числа фотонов на 1. Однако во втором порядке появляются переходы с излучением одновременно двух фотонов, а также процессы рассеяния света.

Сперва преобразуем амплитуду вероятности перехода во втором порядке теории возмущений

$$\begin{aligned} a_{fi}^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \langle f | \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') | i \rangle = \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \sum_s \langle f | \hat{V}_I(t') | s \rangle \langle s | \hat{V}_I(t'') | i \rangle. \end{aligned} \quad (19.3)$$

Будем считать, что зависимость возмущения от времени имеет вид $\hat{V}(t) = \hat{V} e^{\pm i\omega t + \lambda t}$, где верхний знак соответствует излучению фотона, а нижний — поглощению. Параметр $\lambda \rightarrow 0$ обеспечивает сходимость интегралов по времени. Теперь вычислим интеграл по t'' :

$$\int_{-\infty}^{t'} dt'' \langle s | \hat{V} | i \rangle e^{i\omega_{si}t'' \pm i\omega t'' + \lambda t''} = \frac{\langle s | \hat{V} | i \rangle}{i\omega_{si} \pm i\omega} e^{i\omega_{si}t' \pm i\omega t'} = i \frac{\langle s | \hat{V}_I(t') | i \rangle}{\omega_{is} \mp \omega}. \quad (19.4)$$

Таким образом, амплитуду перехода можно представить в виде

$$a_{fi}^{(2)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \sum_s \frac{\langle f | \hat{V}_I(t') | s \rangle \langle s | \hat{V}_I(t') | i \rangle}{E_i - E_s \mp \hbar\omega} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle f | \hat{V}_I^{(2)}(t') | i \rangle. \quad (19.5)$$

Удобно записать

$$\langle f | \hat{V}_I^{(2)}(t') | i \rangle = \sum_s \frac{\langle f | \hat{V}_I(t') | s \rangle \langle s | \hat{V}_I(t') | i \rangle}{\mathbb{E}_i - \mathbb{E}_s} = e^{i\omega_{fi}t'} \sum_s \frac{\langle f | \hat{V}(t') | s \rangle \langle s | \hat{V}(t') | i \rangle}{\mathbb{E}_i - \mathbb{E}_s}, \quad (19.6)$$

где \mathbb{E} — полная энергия системы атом+поле. Интересно, что амплитуда $a_{fi}^{(2)}(t)$ имеет тот же вид, что и в первом порядке теории возмущений, только в интеграл нужно подставить матричный элемент, вычисленный во втором порядке теории возмущений.

19.1 Двухфотонное излучение

Начальное и конечное состояния системы имеют вид $\Psi_i = \psi_i(\mathbf{r}) |0\rangle$, $\Psi_f = \psi_f(\mathbf{r}) |1_{\mathbf{k}\lambda} 1_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle$. Вероятность двухфотонного излучения следует из правила Ферми:

$$dw = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_f - \hbar\omega - \hbar\omega') \left| \langle f | \hat{V}^{(2)} | i \rangle \right|^2 \frac{V d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{V d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}. \quad (19.7)$$

Понять, какие промежуточные состояния дают вклад в сумму по промежуточным состояниям, легко из диаграмм

$$\begin{array}{c} E_i \quad \mathbf{k} \quad E_s \quad \mathbf{k}' \quad E_f \end{array} \quad + \quad \begin{array}{c} E_i \quad \mathbf{k}' \quad E_s \quad \mathbf{k} \quad E_f \end{array}$$

Таким образом, матричный элемент равен

$$V_{fi}^{(2)} = -\frac{2\pi\hbar\sqrt{\omega\omega'}}{V} \left(\sum_s \frac{(\mathbf{d}_{fs}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})}{E_i - E_s - \hbar\omega} + \sum_s \frac{(\mathbf{d}_{fs}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')}{E_i - E_s - \hbar\omega'} \right), \quad (19.8)$$

а вероятность излучения

$$d\dot{w} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_f - \hbar\omega - \hbar\omega') \left| V_{fi}^{(2)} \right|^2 \frac{\omega^2 \omega'^2 d\omega d\omega'}{(2\pi c)^6} d\Omega d\Omega' = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| V_{fi}^{(2)} \right|^2 \frac{\omega^2 \omega'^2 d\omega}{(2\pi c)^6} d\Omega d\Omega'. \quad (19.9)$$

Поскольку эта формула содержит скорость света в шестой степени, можно ожидать, что вероятность двухфотонного излучения будет порядка $\dot{w} \sim \frac{\text{Ry}}{\hbar} \alpha^6$. Например, метастабильный уровень $2s_{\frac{1}{2}}$ в атоме водорода распадается именно по такому механизму и имеет время жизни $\tau = 0,122$ с.

19.2 Рассеяние света

Другим примером взаимодействия атома с двумя фотонами является рассеяние света. Начальное и конечное состояния системы в этом случае запишем в виде $\Psi_i = \psi_i(\mathbf{r}) |1_{\mathbf{k}\lambda}\rangle$, $\Psi_f = \psi_f(\mathbf{r}) |1_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle$. Промежуточные состояния, дающие вклад в рассеяние, видны из диаграмм



Тогда матричный элемент перехода равен

$$\begin{aligned} V_{fi}^{(2)} &= \sum_s \frac{V_{fs} V_{si}}{\mathbb{E}_i - \mathbb{E}_s} = \frac{2\pi\hbar\sqrt{\omega\omega'}}{V} \left(\sum_s \frac{(\mathbf{d}_{fs}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})}{E_i + \hbar\omega - E_s} + \sum_s \frac{(\mathbf{d}_{fs}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')}{E_i + \hbar\omega - E_s - \hbar\omega - \hbar\omega'} \right) \\ &= \frac{2\pi\sqrt{\omega\omega'}}{V} \left(\sum_s \frac{(\mathbf{d}_{fs}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})}{\omega_{is} + \omega} + \sum_s \frac{(\mathbf{d}_{fs}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')}{\omega_{is} - \omega'} \right). \end{aligned} \quad (19.10)$$

Сечение рассеяния следует из правила Ферми, с учётом того, что поток падающих фотонов равен $j = \frac{c}{V}$:

$$\begin{aligned} d\sigma &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V}{c} \delta(E_i + \hbar\omega - E_f - \hbar\omega') \left| V_{fi}^{(2)} \right|^2 \frac{V d^3 \mathbf{k}'}{(2\pi)^3} = \\ &= \left| \sum_s \frac{(\mathbf{d}_{fs}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})}{\omega_{is} + \omega} + \sum_s \frac{(\mathbf{d}_{fs}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')}{\omega_{is} - \omega'} \right|^2 \frac{\omega \omega'^3 d\Omega}{\hbar^2 c^4}. \end{aligned} \quad (19.11)$$

Данная формула (Крамерса-Гейзенберга) описывает комбинационное (неупругое, рамановское) рассеяние. В случае упругого рассеяния, когда начальное и конечное состояния атома совпадают, будут равны и частоты фотонов. Тогда сечение рассеяния равно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{\hbar^2 c^4} \left| \sum_s \frac{(\mathbf{d}_{is}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})}{\omega_{is} + \omega} + \sum_s \frac{(\mathbf{d}_{is}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')}{\omega_{is} - \omega} \right|^2. \quad (19.12)$$

Рэлеевское рассеяние

Рассмотрим теперь упругое рассеяние света малой частоты, то есть считаем $E_f = E_i$, $\omega \ll \omega_{is}$. В таком пределе сечение рассеяния света имеет вид

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{\hbar^2 c^4} \left| \sum_s \frac{(\mathbf{d}_{is} \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}^*) (\mathbf{d}_{si} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})}{\omega_{is}} + \sum_s \frac{(\mathbf{d}_{is} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}) (\mathbf{d}_{si} \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}^*)}{\omega_{is}} \right|^2. \quad (19.13)$$

Теперь сравним это выражение с формулой для поправки к уровням энергии в электрическом поле (эффект Штарка):

$$\Delta E_i = \sum_s \frac{(\mathbf{d}_{is} \boldsymbol{\mathcal{E}}) (\mathbf{d}_{si} \boldsymbol{\mathcal{E}})}{E_i - E_s} = -\frac{1}{2} \alpha_{ik} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_k. \quad (19.14)$$

Видно, что поляризуемость атома имеет вид $\alpha_{ik} = -2 \sum_s \frac{d_{is}^i d_{si}^k}{E_i - E_s}$. Тогда сечение рассеяния света равно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{c^4} \left| \frac{1}{2} \alpha_{ik} e_{\mathbf{k}'\lambda'}^{*i} e_{\mathbf{k}\lambda}^k + \frac{1}{2} \alpha_{ik} e_{\mathbf{k}'\lambda'}^{*k} e_{\mathbf{k}\lambda}^i \right|^2 = \frac{\omega^4}{c^4} |\alpha_{ik} e_{\mathbf{k}'\lambda'}^{*i} e_{\mathbf{k}\lambda}^k|^2. \quad (19.15)$$

Для сферически симметричных состояний $\alpha_{ik} = \alpha \delta_{ik}$, тогда

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\alpha^2 \omega^4}{c^4} |\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}^* \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}|^2.$$

Теперь проведём суммирование по поляризациям фотонов, используя формулу $\sum_{\lambda} e_{\mathbf{k}\lambda}^i e_{\mathbf{k}\lambda}^{j*} = \delta^{ij} - n^i n^j$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{\alpha^2 \omega^4}{c^4} e_{\mathbf{k}'\lambda'}^{*i} e_{\mathbf{k}\lambda}^i e_{\mathbf{k}'\lambda'}^j e_{\mathbf{k}\lambda}^{*j} = \frac{\alpha^2 \omega^4}{2c^4} (\delta_{ij} - n_i n_j) (\delta_{ij} - n'_i n'_j) = \frac{\alpha^2 \omega^4}{2c^4} (1 + \cos^2 \theta), \quad (19.16)$$

где θ — угол рассеяния фотона относительно направления начального движения фотона. Полное сечение рассеяния света будет

$$\sigma = 2\pi \int \frac{\alpha^2 \omega^4}{2c^4} (1 + \cos^2 \theta) d \cos \theta = \pi \frac{\alpha^2 \omega^4}{c^4} \left(2 + \frac{2}{3} \right) = \frac{8\pi}{3} \frac{\alpha^2 \omega^4}{c^4}. \quad (19.17)$$

Этот ответ не содержит постоянной Планка и совпадает с классическим сечением рассеяния света на частицах.

Томсоновское рассеяние

Рассмотрим теперь обратный предел: рассеяние света большой частоты $\omega \gg \omega_{is}$. Разложим знаменатели в матричном элементе: $\frac{1}{\omega_{is} + \omega} = \frac{1}{\omega} \left(1 - \frac{\omega_{is}}{\omega} \right)$, а $\frac{1}{\omega_{is} - \omega} = -\frac{1}{\omega} \left(1 + \frac{\omega_{is}}{\omega} \right)$. Тогда сечение рассеяния принимает вид

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^2}{\hbar^2 c^4} \left| \sum_s (\mathbf{d}_{is} \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}^*) (\mathbf{d}_{si} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}) \left(1 - \frac{\omega_{is}}{\omega} \right) - \sum_s (\mathbf{d}_{is} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}) (\mathbf{d}_{si} \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}^*) \left(1 + \frac{\omega_{is}}{\omega} \right) \right|^2. \quad (19.18)$$

Слагаемые с единицами сокращаются, так как

$$\sum_s [(\mathbf{d}_{is}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}) - (\mathbf{d}_{is}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')] = \langle i | (\mathbf{d}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{d}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}) - (\mathbf{d}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})(\mathbf{d}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}') | i \rangle = 0, \quad (19.19)$$

поэтому

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{\hbar^2 c^4} \left| \sum_s \omega_{is} [(\mathbf{d}_{is}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}) + (\mathbf{d}_{is}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')] \right|^2. \quad (19.20)$$

Теперь преобразуем матричные элементы

$$\omega_{is}(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}) = \left\langle s \left| \frac{1}{\hbar} [\mathbf{d}, \hat{H}] \right| i \right\rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{ie}{m} (\mathbf{p}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}). \quad (19.21)$$

Подставляя это выражение, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{e^2}{\hbar^2 m^2 c^4} \left| \sum_s [(\mathbf{d}_{is}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{p}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}) - (\mathbf{p}_{is}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')] \right|^2 = \\ &= \frac{e^2}{\hbar^2 m^2 c^4} \left| \sum_s \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}^{*i} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^j (d_{is}^i p_{si}^j - p_{is}^j d_{si}^i) \right|^2 = \frac{e^4}{\hbar^2 m^2 c^4} |\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}^{*i} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^j \langle i | r^i \hat{p}^j - \hat{p}^j r^i | i \rangle|^2 = \\ &= \frac{e^4}{m^2 c^4} |\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}^* \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}|^2 = r_e^2 |\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}^* \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}|^2, \quad (19.22) \end{aligned}$$

где $r_e = \frac{e^2}{mc^2}$ — классический радиус электрона. После суммирования по поляризациям находим дифференциальное сечение

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} (1 + \cos^2 \theta). \quad (19.23)$$

Интегрирование по углам даёт полное сечение рассеяния света $\sigma = \frac{8\pi}{3} r_e^2$. Эта формула также не содержит постоянной Планка и совпадает с классическим сечением рассеяния света на свободной заряженной частице. Действительно, в пределе $\omega \gg \omega_{si}$ энергией связи электрона в атоме можно пренебречь, и электрон оказывается почти свободным.

Резонансное рассеяние

Осталось рассмотреть случай рассеяния света промежуточной частоты. Наиболее интересно посмотреть, как меняется сечение рассеяния света, частота которого близка к одной из частот перехода ω_{si} . Тогда из всех слагаемых остаётся только дно, в котором знаменатель близок к нулю. Чтобы избежать зануления знаменателя, нужно учесть конечную ширину возбуждённого уровня, сделав замену $E_s \rightarrow E_s - i\frac{\Gamma_s}{2}$. Сечение рассеяния света будет равно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{c^4} \left| \frac{(\mathbf{d}_{is}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})}{E_i - E_s + \hbar\omega + i\frac{\Gamma_s}{2}} \right|^2 = \frac{\omega^4}{c^4} \frac{|(\mathbf{d}_{is}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda}')(\mathbf{d}_{si}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda})|^2}{(E_i - E_s + \hbar\omega)^2 + \frac{\Gamma_s^2}{4}}. \quad (19.24)$$

Если состояния атома изотропны, то после усреднения по проекциям момента получится сечение в виде

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{c^4} \frac{|\mathbf{d}_{is}|^4 |\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\lambda'}^* \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}|^2}{(E_i - E_s + \hbar\omega)^2 + \frac{\Gamma_s^2}{4}}, \quad (19.25)$$

а после суммирования по поляризациям и интегрирования по углам вылета фотона

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \frac{\omega^4}{c^4} \frac{|\mathbf{d}_{is}|^4}{(E_i - E_s + \hbar\omega)^2 + \frac{\Gamma_s^2}{4}}. \quad (19.26)$$

Рассеяние на нескольких атомах

Посмотрим, как будет выглядеть сечение рассеяния света на нескольких атомах, например, на двухатомной молекуле. В этом случае взаимодействие дипольного момента молекулы с электрическим полем имеет вид

$$\hat{V} = -\mathbf{d}_1 \mathcal{E}(\mathbf{R}_1) - \mathbf{d}_2 \mathcal{E}(\mathbf{R}_2), \quad (19.27)$$

где \mathbf{R}_i — координаты расположения атомов. Поле в точке \mathbf{R}_i будет отличаться от поля в нуле заменой $\mathbf{e}_{k\lambda} \rightarrow \mathbf{e}_{k\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i}$. Тогда матричный элемент рассеяния на молекуле можно записать в виде

$$V_{fi}^{\text{мол}} = V_{fi}^{\text{ат}} \left(e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_1} + e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_2} \right). \quad (19.28)$$

Таким образом, в сечении рассеяния появится дополнительный множитель

$$\left| e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_1} + e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_2} \right|^2 = 2(1 + \cos \mathbf{q}(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)), \quad (19.29)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Если ориентации молекул в газе хаотичны, то усреднение косинуса даст нуль, и сечение рассеяния будет вдвое больше, чем на одинарном атоме. Если же молекулы выстроены в одном направлении, то при некоторых углах рассеяния сечение возрастает в 4 раза, а при других, наоборот, зануляется. Это происходит за счёт когерентного рассеяния света на обоих атомах молекулы.

Это рассмотрение легко обобщается на случай кристалла, в котором упорядоченным образом расположено большое количество атомов. Матричный элемент будет равен

$$V_{fi}^{\text{кр}} = V_{fi}^{\text{ат}} \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}. \quad (19.30)$$

Если постоянная кристаллической решётки равна \mathbf{a} , то при $\mathbf{q}\mathbf{a} = 2\pi n$ все слагаемые будут иметь одну фазу. Это значит, что при некоторых углах рассеяния сечение возрастает в N^2 раз, где N — количество атомов в кристалле. Для любых других углов рассеяния сечение увеличится только в N раз, так как слагаемые сложатся некогерентно. Учитывая, что для любого макроскопического кристалла величина $N \sim 10^{23}$, мы приходим к выводу, что весь свет рассеивается в определённые углы. Такое рассеяние называется рассеянием Брэгга-Вульфа или брэгговским рассеянием. Углы рассеяния определяются соотношением

$$2ka \sin \frac{\theta}{2} = 2\pi n \quad \implies \quad 2a \sin \frac{\theta}{2} = \lambda n. \quad (19.31)$$

Для наблюдения этого эффекта нужно иметь длину волны света порядка межатомного расстояния, что соответствует рентгеновскому диапазону.

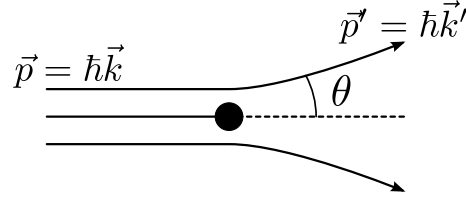


Рис. 1: Постановка задачи рассеяния.

20 Рассеяние частиц

20.1 Постановка задачи рассеяния

Задача рассеяния частиц ставится следующим образом. На некоторую мишень налетает поток частиц, имеющих импульс $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Под углом θ к оси падения частиц расположен детектор, регистрирующий рассеянные частицы с импульсом $\mathbf{p}' = \hbar\mathbf{k}'$. Угол θ называют *углом рассеяния*, а величину $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ — *передачей импульса*. В случае упругого рассеяния квадрат переданного импульса равен $q^2 = 2k^2(1 - \cos\theta) = 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$.

В подобных экспериментах как правило измеряется количество частиц, попадающих на детектор в единицу времени. Понятно, что эта величина должна быть пропорциональна потоку частиц, падающих на мишень: $\dot{N} = \sigma j_{\text{пад}}$. Коэффициент пропорциональности σ имеет размерность площади и называется *полным сечением рассеяния*. Аналогичным образом можно измерять не полное количество частиц, а их зависимость от телесного угла. Тогда $\frac{d\dot{N}}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega} j_{\text{пад}}$, где $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ — *дифференциальное сечение рассеяния*.

Обсудим качественно важное отличие рассеяния в квантовой механике от классического случая. В классической механике полное сечение $\sigma = \int 2\pi\rho d\rho$ бесконечно для потенциалов, не зануляющихся при некотором конечном радиусе. Это связано с тем, что даже частицы, пролетающие на большом расстоянии от мишени, всё равно отклоняются на небольшой угол. Однако в квантовой механике рассеяние на малые углы $\theta \sim \frac{p_{\perp}}{p} \sim \frac{F\Delta t}{p} \sim \frac{1}{p} \frac{\bar{U}}{\rho} \frac{\rho}{v} \sim \frac{\bar{U}}{pv}$ невозможно отличить от флуктуаций траектории частицы, которые вследствие соотношения неопределённостей даются формулой $\Delta\theta \sim \frac{\Delta p_{\perp}}{p} \sim \frac{\hbar}{\rho p}$. Для достаточно быстро убывающих потенциалов при некотором прицельном параметре ρ_{max} выполняется неравенство $\theta \ll \Delta\theta$, поэтому можно ожидать, что полное сечение будет конечно: $\sigma \sim \pi\rho_{\text{max}}^2$.

Формальная постановка задачи

Если говорить более формально, в квантовой механике рассеивающиеся частицы должны описываться волновой функцией. Точная волновая функция, конечно, зависит от вида потенциала и может иметь сложный вид. Однако поскольку детектор всегда находится на расстояниях, больших по сравнению с радиусом действия потенциала, все характеристики рассеяния должны определяться асимптотическим поведением волновой функции. Вдалеке от рассеивающего центра волновую функцию можно представить в виде суммы падающей и рассеянной волн:

$$\psi_{\text{пад}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \psi_{\text{расс}}(\mathbf{r}) = f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (20.1)$$

где $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{k}}{k}$, $\mathbf{n}' = \frac{\mathbf{k}'}{k}$, $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$. Величина $f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$ называется *амплитудой рассеяния* и имеет размерность длины.

Теперь найдём дифференциальное сечение рассеяния. Поток падающих частиц равен

$$\mathbf{j}_{\text{пад}} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi_{\text{пад}}^* \nabla \psi_{\text{пад}} - \psi_{\text{пад}} \nabla \psi_{\text{пад}}^*) = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} = \mathbf{v}. \quad (20.2)$$

Радиальная часть потока рассеянных частиц имеет вид

$$j_{\text{расс}}^r = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi_{\text{расс}}^* \frac{\partial}{\partial r} \psi_{\text{расс}} - \psi_{\text{расс}} \frac{\partial}{\partial r} \psi_{\text{расс}}^* \right) \approx \frac{|f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')|^2}{r^2} \frac{\hbar k}{m} = v \frac{|f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')|^2}{r^2}. \quad (20.3)$$

Тогда дифференциальное сечение рассеяния равно

$$d\sigma = \frac{d\dot{N}}{j_{\text{пад}}} = \frac{j_{\text{расс}}^r dS}{j_{\text{пад}}} = \frac{j_{\text{расс}}^r r^2 d\Omega}{j_{\text{пад}}} = |f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')|^2 d\Omega. \quad (20.4)$$

Таким образом, сечение полностью определяется амплитудой рассеяния. Полное сечение получается интегрированием по всему телесному углу:

$$\sigma = \int |f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')|^2 d\Omega. \quad (20.5)$$

Если амплитуда рассеяния зависит только от полярного угла θ , но не зависит от азимутального угла φ , то выражение для полного сечения рассеяния удобно преобразовать. Поскольку $q^2 = 2k^2(1 - \cos \theta)$, получаем $dq^2 = -2k^2 d\cos \theta = 2k^2 \sin \theta d\theta$. Тогда полное сечение можно записать в виде

$$\sigma = \int |f(\theta)|^2 d\Omega = \frac{\pi}{k^2} \int |f(q)|^2 dq^2. \quad (20.6)$$

20.2 Амплитуда рассеяния

Для нахождения амплитуды рассеяния удобно перейти от дифференциальной формы уравнения Шредингера к интегральной. Для этого запишем уравнение в виде

$$(\Delta + k^2) \psi(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \quad (20.7)$$

Для обращения дифференциального оператора в левой части уравнения используем функцию Грина уравнения Гельмгольца, то есть

$$(\Delta + k^2) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (20.8)$$

Легко убедиться, что эта функция Грина имеет вид

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (20.9)$$

Тогда вместо дифференциального уравнения (20.7) можно использовать интегральное в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \int d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{2m}{\hbar^2} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}'), \quad (20.10)$$

где внеинтегральное слагаемое определяется нужной нам волновой функцией в отсутствии рассеяния.

Теперь найдём асимптотику функции Грина при $r \rightarrow \infty$. Используя разложение показателя экспоненты $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = r - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r}$, получаем

$$\psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{ik(r - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r})}}{r} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}'), \quad (20.11)$$

где использовано равенство $\mathbf{k}' = k \frac{\mathbf{r}}{r}$. Сравнивая с асимптотикой волновой функции задачи рассеяния, находим выражение для амплитуды рассеяния

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}'). \quad (20.12)$$

20.3 Борновское приближение

Рассмотрим важный частный случай, когда выражение для амплитуды рассеяния существенно упрощается. Пусть рассеивающий потенциал достаточно слабый (условие слабости получим далее). Тогда интегральное уравнение (20.10) можно решать методом последовательных приближений. Волновая функция в нулевом приближении (в отсутствии потенциала) равна падающей волне $\psi_0(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. При вычислении амплитуды рассеяния можно пренебречь влиянием потенциала на волновую функцию, то есть считать

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \tilde{U}(\mathbf{q}). \quad (20.13)$$

Таким образом, в первом приближении амплитуда рассеяния выражается через фурье-образ потенциала взаимодействия. Это приближение называется *борновским*.

Условие применимости

Каково же должно быть условие применимости этого приближения? Понятно, что поправка к волновой функции за счёт потенциала должна быть мала по сравнению с невозмущённой волновой функцией, то есть $|\delta\psi| \ll |\psi_0| = 1$, где

$$\delta\psi = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} . \quad (20.14)$$

Рассмотрим два предельных случая (далее a — характерный радиус потенциала).

1. Рассеяние медленных частиц, то есть длина волны велика по сравнению с радиусом потенциала: $\frac{a}{\lambda} \sim ka \ll 1$. Тогда экспоненту можно заменить на единицу, и мы получаем

$$|\delta\psi| \sim \left| \frac{m}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} \frac{1}{r} U(\mathbf{r}) \right| \sim \frac{m}{\hbar^2} a^2 \bar{U} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \bar{U} \ll \frac{\hbar^2}{ma^2}. \quad (20.15)$$

Смысл этого условия очень простой. Если частица локализована на масштабах порядка радиуса потенциала, то за счёт соотношения неопределённостей её кинетическая энергия будет порядка $\frac{\hbar^2}{ma^2}$. То есть для применимости борновского приближения нужно, чтобы характерная потенциальная энергия была мала по сравнению с кинетической энергией частицы.

2. Рассеяние быстрых частиц, то есть $ka \gg 1$. В случае центрального потенциала можно оценить поправку к волновой функции в нуле

$$|\delta\psi| \sim \left| \frac{m}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{ikr'}}{r'} U(r') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \right| \sim \left| \frac{m}{k\hbar^2} \int dr' \left(e^{2ikr'} - 1 \right) U(r') \right|. \quad (20.16)$$

Пренебрегая быстро осциллирующей экспонентой, получаем $|\delta\psi| \sim \frac{m}{k\hbar^2} a \bar{U} \ll 1$, то есть должно выполняться условие $\bar{U} \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} ka$.

Выражение для дифференциального сечения рассеяния в борновском приближении можно получить и используя теорию возмущений для переходов в непрерывном спектре, считая возмущением потенциальную энергию $U(\mathbf{r})$. Действительно, используя волновые функции начальных и конечных частиц в виде $\psi_i = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, $\psi_f = e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}$, получаем матричный элемент $V_{fi} = \tilde{U}(\mathbf{q})$. Тогда сечение рассеяния равно

$$d\sigma = \frac{d\dot{w}}{j_{\text{пад}}} = \frac{2\pi m}{\hbar p} |V_{fi}|^2 \delta\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m}\right) \frac{d^3\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{m}{4\pi^2\hbar^4 p} |V_{fi}|^2 mp d\Omega = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \tilde{U}(\mathbf{q}) \right|^2 d\Omega. \quad (20.17)$$

Борновский ряд

В случае, когда первого борновского приближения недостаточно, можно продолжить разложение уравнения (20.10) методом последовательных приближений. Считая волновую функцию разложением вида $\psi = \psi_0 + \psi_1 + \dots$, легко найти каждый член этого ряда:

$$\psi_k = \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{k-1}(\mathbf{r}'). \quad (20.18)$$

Аналогичный ряд получится и для амплитуды рассеяния: $f = f_1 + f_2 + \dots$, где

$$f_k = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi_{k-1}(\mathbf{r}'). \quad (20.19)$$

Каждый член этого ряда будет пропорционален соответствующей степени потенциала, то есть $f_k \sim U^k$.

Формула Резерфорда

Найдём сечение рассеяния в кулоновском потенциале $U(r) = \frac{Ze^2}{r}$, используя борновское приближение:

$$\tilde{U}(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} \frac{Ze^2}{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = -\frac{1}{q^2} \int d^3\mathbf{r} \frac{Ze^2}{r} \Delta e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = -\frac{1}{q^2} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \Delta \frac{Ze^2}{r} = \frac{4\pi Ze^2}{q^2}. \quad (20.20)$$

Тогда амплитуда рассеяния и сечение равны

$$f(\mathbf{q}) = -\frac{2mZe^2}{\hbar^2 q^2}, \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{рез}} = \frac{4m^2 Z^2 e^4}{\hbar^4 q^4} = \frac{m^2 Z^2 e^4}{4\hbar^4 k^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}} = \frac{Z^2 e^4}{4p^2 v^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}}. \quad (20.21)$$

В данном случае борновское сечение совпадает с классическим резерфордовским сечением рассеяния. Более того, эта формула для сечения совпадает с точным квантовым сечением

рассеяния в кулоновском поле (в нерелятивистском пределе). При этом полное сечение рассеяния оказывается бесконечным.

Найдём условия применимости борновского приближения к кулоновскому потенциалу. В случае медленных частиц всегда найдётся расстояние, при котором характерный потенциал будет больше $\frac{\hbar^2 k}{ma^2}$, поэтому борновское приближение неприменимо. Для быстрых частиц имеем $\frac{Ze^2}{a} \ll \frac{\hbar^2 k}{ma}$, то есть $\frac{Ze^2}{\hbar v} \ll 1$ или $Z\alpha \ll \frac{v}{c}$.

Конечность сечений

Обсудим вопрос о том, при каком условии сечение рассеяния в квантовой механике становится конечным. Пусть потенциал имеет вид $U(r) = \frac{\alpha}{r^n}$. Поведение амплитуды рассеяния при малых углах определяется большими расстояниями, то есть

$$f(\theta) \propto \int_{r_0}^{\infty} d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{\alpha}{r^n} \propto \frac{1}{q^{3-n}} \propto \frac{1}{\theta^{3-n}}. \quad (20.22)$$

Тогда дифференциальное сечение ведёт себя как $\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim |f(\theta)|^2 \sim \frac{1}{\theta^{6-2n}}$, а значит конечно при $n > 3$. Полное сечение конечно при $n > 2$, так как

$$\sigma \sim \int |f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta \sim \int \frac{d\theta}{\theta^{5-2n}}. \quad (20.23)$$

20.4 Формфактор

Рассмотрим рассеяние на системе одинаковых частиц. Тогда потенциал взаимодействия с ними можно записать в виде суммы $U_Z(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^Z U_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, где $U_1(\mathbf{r})$ — потенциал взаимодействия с одной частицей. Амплитуда рассеяния в борновском приближении равна

$$f_Z(\mathbf{q}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} U_Z(\mathbf{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{j=1}^Z \int d\mathbf{r} U_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = f_1(\mathbf{q}) \sum_{j=1}^Z e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}. \quad (20.24)$$

Сумму можно переписать в виде

$$\sum_{j=1}^Z e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} = \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \sum_{j=1}^Z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} n(\mathbf{r}), \quad (20.25)$$

где $n(\mathbf{r})$ представляет собой плотность числа частиц.

Теперь введём *формфактор* системы

$$F(\mathbf{q}) = \frac{1}{Z} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} n(\mathbf{r}). \quad (20.26)$$

Тогда амплитуда рассеяния на системе равна $f_Z(\mathbf{q}) = Z f_1(\mathbf{q}) \cdot F(\mathbf{q})$. Первый множитель даёт амплитуду рассеяния на Z частицах, расположенных в нуле, а формфактор содержит информацию о распределении частиц в пространстве. Сечение рассеяния будет равно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_Z(\mathbf{q})|^2 = Z^2 |f_1(\mathbf{q})|^2 |F(\mathbf{q})|^2. \quad (20.27)$$

Например, при рассеянии на кристалле существуют углы, при которых фазы всех экспонент будут равны, и сечение возрастёт в $\left| \sum_{j=1}^Z e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \right|^2 \sim Z^2$ раз по сравнению с рассеянием на одном атоме. При этом для любых других углов рассеяния экспоненты складываются некогерентно, поэтому $\left| \sum_{j=1}^Z e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \right|^2 \sim Z$.

Исследование формфакторов по данным о рассеянии позволяет извлечь информацию о распределении частиц в системе. При малых передачах импульса для сферически симметричного распределения частиц

$$F(\mathbf{q}) \approx \frac{1}{Z} \int d^3\mathbf{r} \left(1 - i\mathbf{q}\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{q}\mathbf{r})^2 \right) n(r) = 1 - \frac{q^2}{6} \overline{r^2}, \quad (20.28)$$

где $\overline{r^2} = \frac{1}{Z} \int d^3\mathbf{r} r^2 n(r)$ — среднеквадратичный радиус. Таким образом, измеряя сечение рассеяния при малых передачах импульса можно найти характерный размер системы.

Рассмотрим, например, рассеяние электронов на атоме. Потенциал кулоновского взаимодействия с атомом имеет вид (усреднение идёт по положению электронов в атоме)

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + \left\langle \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right\rangle, \\ f(\mathbf{q}) = \frac{2mZe^2}{\hbar^2 q^2} - \frac{2me^2}{\hbar^2 q^2} \left\langle \sum_{j=1}^Z e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \right\rangle = \frac{2mZe^2}{\hbar^2 q^2} (1 - F_{\text{ат}}(\mathbf{q})), \quad (20.29)$$

где атомный формфактор связан с электронной плотностью: $F_{\text{ат}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{Z} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} n_e(\mathbf{r})$. В результате амплитуда рассеяния на атоме подавлена при малых углах рассеяния, и полное сечение рассеяния электронов на атоме оказывается конечным.

21 Оптическая теорема

Получим важную теорему теории рассеяния, связанную с сохранением общего числа частиц. На первый взгляд кажется, что поток частиц возрастает в результате рассеяния, так как к падающей волне добавилась ещё и рассеянная волна. В действительности, конечно, сохранение числа частиц при рассеянии обеспечивается интерференцией между этими двумя волнами.

Асимптотика волновой функции на больших расстояниях имеет вид

$$\psi_{\text{ас}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')}{r} e^{ikr}. \quad (21.1)$$

Найдём плотность потока частиц на больших расстояниях от рассеивающего центра, оставляя только слагаемые, направленные по радиусу и убывающие не быстрее $\frac{1}{r^2}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{\text{ас}}(\mathbf{r}) &= \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \approx \frac{\hbar}{2mi} \left(e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{f^*(\mathbf{n}, \mathbf{n}')}{r} e^{-ikr} \right) \left(i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + i\mathbf{k}' \frac{f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')}{r} e^{ikr} \right) - \\ &\quad - \frac{\hbar}{2mi} \left(-i\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} - i\mathbf{k}' \frac{f^*(\mathbf{n}, \mathbf{n}')}{r} e^{-ikr} \right) \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')}{r} e^{ikr} \right) = \\ &= \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} + \frac{\hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{k}'}{mr} \text{Re} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') e^{ikr-ikr} + \frac{\hbar\mathbf{k}'}{mr^2} |f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')|^2. \end{aligned} \quad (21.2)$$

Теперь вычислим поток частиц, проходящих через сферу большого радиуса $R \rightarrow \infty$. Получаем

$$\int d\mathbf{S} \mathbf{j}_{\text{ac}} = R^2 \int d\Omega \mathbf{n}' \mathbf{j}_{\text{ac}} = \frac{\hbar R^2}{m} \int d\Omega \left(\mathbf{k} \mathbf{n}' + \frac{\mathbf{k} \mathbf{n}' + k}{R} \operatorname{Re} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') e^{ikR - i\mathbf{k} \mathbf{n}' R} + \frac{k}{R^2} |f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')|^2 \right). \quad (21.3)$$

Вычислим отдельно вклады этих трёх слагаемых, используя метод стационарной фазы для оценки асимптотики интеграла:

$$\begin{aligned} \int d\Omega \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}' &= 0, \\ \int d\Omega \frac{\mathbf{k} \mathbf{n}' + k}{R} \operatorname{Re} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') e^{ikR - i\mathbf{k} \mathbf{n}' R} &\approx \int d\Omega \frac{2k}{R} \operatorname{Re} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}) e^{ikR \frac{\theta^2}{2}} \approx \\ &\approx \frac{4\pi k}{R} \operatorname{Re} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}) \int_0^\infty d\frac{\theta^2}{2} e^{ikR \frac{\theta^2}{2}} \approx -\frac{4\pi k}{R} \operatorname{Re} \frac{f(\mathbf{n}, \mathbf{n})}{ikR} = -\frac{4\pi}{R^2} \operatorname{Im} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}), \\ \int d\Omega \frac{k}{R^2} |f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')|^2 &= \frac{k}{R^2} \sigma. \end{aligned} \quad (21.4)$$

В результате получаем, что полный поток частиц через сферу равен

$$R^2 \int d\Omega \mathbf{n}' \mathbf{j}_{\text{ac}} = \frac{\hbar k}{m} \left(\sigma - \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}) \right). \quad (21.5)$$

В случае упругого рассеяния количество частиц должно сохраняться, значит полный поток равен нулю. Это приводит нас к соотношению, называемому *оптической теоремой*:

$$\operatorname{Im} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}) = \operatorname{Im} f(0) = \frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{упр}}. \quad (21.6)$$

Если же частицы поглощаются мишенью, так что полный поток через сферу отрицателен, то можно определить сечение неупругого рассеяния $\sigma_{\text{неупр}} = -\frac{1}{v} \int \mathbf{j} d\mathbf{S}$. Тогда оптическая теорема принимает вид

$$\operatorname{Im} f(0) = \frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{полн}}, \quad \sigma_{\text{полн}} = \sigma_{\text{упр}} + \sigma_{\text{неупр}}. \quad (21.7)$$

22 Рассеяние в центральном поле

Важным случаем, для которого удаётся точно решить задачу рассеяния, является рассеяние в центральном потенциале. Как известно, в этом случае орбитальный момент частицы сохраняется. Это значит, что решениями уравнения Шредингера будут волновые функции вида $\psi(\mathbf{r}) = R_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, где $R_{kl}(r)$ — регулярное в нуле решение радиального уравнения. Таким образом, наша задача состоит в том, чтобы из таких функций построить волновую функцию задачи рассеяния, имеющую на бесконечности асимптотику $e^{i\mathbf{k} \mathbf{r}} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}$.

Будем искать нужную нам волновую функцию в виде разложения

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm} R_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sum_l A_l R_{kl}(r) P_l(\cos \theta). \quad (22.1)$$

Здесь учтено, что задача рассеяния имеет аксиальную симметрию, поэтому мы можем выбрать ось z , направленную вдоль \mathbf{k} . Тогда в разложении остаются только сферические функции, не зависящие от угла φ , равные $Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta)$. Коэффициенты A_l определяются требованием правильного поведения на бесконечности.

Сделав в уравнении Шредингера замену $R(r) = \frac{\chi(r)}{r}$, перейдём к уравнению

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} U(r) \right] \chi(r) = 0. \quad (22.2)$$

Сперва найдём решения свободного уравнения при $U(r) = 0$. Для этого введём новую функцию $\chi(r) = \sqrt{r} y(r)$, уравнение для которой имеет вид

$$y'' + \frac{y'}{r} + \left(k^2 - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r^2} \right) y = 0. \quad (22.3)$$

Решением этого уравнения являются функции Бесселя $J_{l+1/2}(kr)$. Таким образом, радиальные волновые функции свободного уравнения Шредингера равны

$$R_{kl}^0(r) = j_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{l+1/2}(kr). \quad (22.4)$$

Функции $j_l(x)$ называются сферическими функциями Бесселя и имеют асимптотики

$$j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{x^l}{(2l+1)!!}, \quad j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{\sin(x - \frac{\pi l}{2})}{x}. \quad (22.5)$$

Таким образом, разложение плоской волны имеет вид $e^{ikz} = \sum B_l j_l(kr) P_l(\cos \theta)$. Чтобы найти B_l , разложим экспоненту в ряд и приравняем коэффициенты при степенях $(kr \cos \theta)^n$. При этом используем асимптотику функций Бесселя и коэффициент полинома Лежандра при старшей степени, равный $\frac{(2l)!}{2^l l!^2}$. Имеем

$$\frac{(ikr \cos \theta)^n}{n!} = B_n \frac{(kr)^n}{(2n+1)!!} \frac{(2n)!}{2^n n!^2} (\cos \theta)^n = B_n \frac{(kr \cos \theta)^n}{(2n+1)n!}, \quad (22.6)$$

то есть $B_l = i^l (2l+1)$. Тогда разложение плоской волны имеет вид

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta). \quad (22.7)$$

При больших r плоская волна имеет асимптотику

$$e^{ikz} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_l (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - \frac{\pi l}{2})}{kr} P_l(\cos \theta). \quad (22.8)$$

Что изменится от присутствия в каждой парциальной волне потенциала $U(r)$? Если потенциал убывает на бесконечности быстрее, чем $\frac{1}{r}$, то им можно пренебречь при $r \rightarrow \infty$. Это значит, что асимптотики радиальных функций должны иметь вид $R_{kl} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \sin(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l)$ (принято использовать такую нормировку радиальных функций). Величины δ_l называются *фазами рассеяния* и однозначно определяются видом потенциала.

Итак, асимптотика волновой функции задачи рассеяния теперь принимает вид

$$\sum_l A_l \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l \right) P_l(\cos \theta) = \sum_l \frac{A_l}{2ikr} \left(e^{i(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l)} - e^{-i(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l)} \right) P_l(\cos \theta). \quad (22.9)$$

С другой стороны, она должна совпасть с выражением

$$e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} = \sum_l \frac{(2l+1) i^l}{2ikr} \left(e^{i(kr - \frac{\pi l}{2})} - e^{-i(kr - \frac{\pi l}{2})} \right) P_l(\cos \theta) + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (22.10)$$

Приравнивая коэффициенты при сходящейся сферической волне $e^{-i(kr - \frac{\pi l}{2})}$, получаем

$$A_l = (2l+1) i^l e^{i\delta_l}. \quad (22.11)$$

Таким образом, разложение волновой функции задачи рассеяния имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{i\delta_l} R_{kl}(r) P_l(\cos \theta). \quad (22.12)$$

Теперь найдём амплитуду рассеяния, сравнивая коэффициенты в формулах (22.9) и (22.10) при расходящейся волне. Имеем

$$\sum_l \frac{1}{2ikr} (2l+1) i^l e^{i\delta_l} e^{i(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l)} P_l(\cos \theta) = \sum_l \frac{(2l+1) i^l}{2ikr} e^{i(kr - \frac{\pi l}{2})} P_l(\cos \theta) + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r},$$

значит

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta). \quad (22.13)$$

Мы получили, что амплитуда рассеяния в центральном поле полностью определяется фазами рассеяния, а значит асимптотикой регулярных радиальных волновых функций при $r \rightarrow \infty$.

Часто также вводят величину $S_l = e^{2i\delta_l}$, называемую *элементом S -матрицы рассеяния*. Величину $f_l = \frac{S_l - 1}{2ik}$ называют *парциальной амплитудой рассеяния*, а $\sigma_l = 4\pi (2l+1) |f_l|^2 = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l$ — *парциальным сечением*. Саму теорию рассеяния в центральном поле также называют *фазовой теорией рассеяния*.

Проверим выполнение оптической теоремы:

$$\text{Im } f(0) = \frac{1}{2k} \sum_l (2l+1) (1 - \text{Re } S_l). \quad (22.14)$$

С другой стороны, полное сечение упругого рассеяния равно

$$\sigma_{\text{упр}} = \int d\Omega |f(\theta)|^2 = \frac{1}{4k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)^2 |S_l - 1|^2 \frac{4\pi}{2l+1} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 + |S_l|^2 - 2 \text{Re } S_l). \quad (22.15)$$

При $|S_l| = 1$ выполняется равенство $\sigma_{\text{упр}} = \frac{4\pi}{k} \text{Im } f(0)$. Если же фазы рассеяния являются комплексными и $|S_l| \neq 1$, то появляется неупругое рассеяние:

$$\sigma_{\text{неупр}} = \frac{4\pi}{k} \text{Im } f(0) - \sigma_{\text{упр}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - |S_l|^2). \quad (22.16)$$

23 Рассеяние медленных частиц

Пусть потенциал имеет характерный размер a . Если длина волны рассеивающихся частиц такова, что $\lambda \gg a$, то можно ожидать, что частица не чувствует особенностей потенциала, и описание рассеяния должно существенно упроститься. Условие медленных частиц также записывают в виде $ka \ll 1$. В этом случае существует область расстояний $a \ll r \ll 1/k$, на которых в уравнении Шредингера можно пренебречь и энергией, и потенциалом. При $r \ll 1/k$ получаем

$$\frac{\partial^2 \chi_l}{\partial r^2} + \left(-\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} U(r) \right) \chi_l = 0. \quad (23.1)$$

Асимптотика решений при $r \gg a$ подчиняется уравнению без потенциала и имеет вид $\chi = c_1 r^{l+1} + c_2 r^{-l}$. Причём коэффициенты c_1 и c_2 не зависят от энергии частицы, а определяются только видом потенциала.

С другой стороны, при $r \gg a$ потенциал становится несущественным. Линейно независимые решения уравнения Шредингера выражаются через сферические функции Бесселя: $\chi_1(r) = r j_l(kr)$, $\chi_2(r) = r y_l(kr)$. Поведение этих функций при $kr \ll 1$ известно и имеет вид

$$\chi_1(r) \approx \frac{k^l r^{l+1}}{(2l+1)!!}, \quad \chi_2(r) \approx \frac{(2l-1)!!}{k^{l+1} r^l}. \quad (23.2)$$

Это значит, что правильная суперпозиция должна иметь вид

$$\chi = c_1 \frac{(2l+1)!!}{k^l} \chi_1(r) + c_2 \frac{k^{l+1}}{(2l-1)!!} \chi_2(r). \quad (23.3)$$

Определим фазу рассеяния из асимптотики $\chi(r)$ при $r \rightarrow \infty$:

$$\chi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} c_1 \frac{(2l+1)!!}{k^{l+1}} \sin \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right) + c_2 \frac{k^l}{(2l-1)!!} \cos \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right) \sim \sin \left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l \right), \quad (23.4)$$

где $\tan \delta_l = \frac{c_2 k^{2l+1}}{c_1 (2l-1)!! (2l+1)!!}$.

Таким образом, для достаточно медленных частиц фазы рассеяния стремительно убывают с ростом l . Парциальные амплитуды рассеяния ведут себя как

$$f_l = \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2ik} \approx \frac{\delta_l}{k} \sim k^{2l}. \quad (23.5)$$

То есть основной вклад в рассеяние медленных частиц даёт орбитальный момент $l = 0$. При этом амплитуда рассеяния может быть существенно упрощена:

$$f(\theta) \approx f_0 = \frac{e^{2i\delta_0} - 1}{2ik} = \frac{\sin \delta_0}{k(\cos \delta_0 - i \sin \delta_0)} = \frac{1}{k \cot \delta_0 - ik} = -\frac{1}{\frac{1}{a_0} + ik}. \quad (23.6)$$

Величина $a_0 = -\frac{c_2}{c_1}$ называется *длиной рассеяния*. Длину рассеяния также можно определить как предел

$$a_0 = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\delta_0}{k}. \quad (23.7)$$

Если в потенциале нет мелкого уровня, то длина рассеяния оказывается порядка радиуса потенциала $a_0 \sim a$. Поскольку амплитуда рассеяния не зависит от углов, полное упругое сечение рассеяния медленных частиц равно $\sigma = 4\pi a_0^2$.

Медленные частицы не чувствуют всех параметров потенциала, единственный параметр — длина рассеяния. Чтобы найти её, достаточно решить уравнение Шредингера с $l = 0$ и $E = 0$:

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} U(r) \chi = 0, \quad \chi(0) = 0. \quad (23.8)$$

Вне радиуса действия потенциала решение имеет вид $\chi = c_1 r + c_2$. Сшивка с областью малых расстояний фиксирует коэффициенты, а длина рассеяния $a_0 = -c_2/c_1$. Таким образом, длина рассеяния даётся координатой пересечения линеаризованной волновой функции снаружи от потенциала с осью абсцисс.

23.1 Резонансное рассеяние медленных частиц

В случае, когда в потенциале есть мелкий уровень, длина рассеивания стремится к бесконечности. Тогда может оказаться $ka_0 \sim 1$ и нужно учитывать зависимость амплитуды рассеяния от энергии:

$$f_0 = -\frac{1}{\frac{1}{a_0} + ik} \implies \sigma = \frac{4\pi}{\frac{1}{a_0^2} + k^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} + E}. \quad (23.9)$$

Можно показать, что энергия $-\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}$ совпадает с энергией связи мелкого уровня.

Действительно, амплитуда рассеяния f_0 имеет полюс при $k = k_0 = i\frac{1}{a_0}$. С другой стороны, асимптотика волновой функции задачи рассеяния имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) \approx e^{i\delta_0} \frac{\sin(kr + \delta_0)}{kr} = \frac{S_0 e^{ikr} - e^{-ikr}}{2ikr} \sim \frac{A(E)e^{ikr} - B(E)e^{-ikr}}{2ikr}, \quad (23.10)$$

где коэффициенты $A(E)$ и $B(E)$ дают произвольную нормировку волновой функции. Если продолжить эту функцию в область отрицательных энергий, и ввести $k = i\tilde{k}$, где $\tilde{k} = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}$, то она примет вид

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \frac{A(E)e^{-\tilde{k}r} - B(E)e^{\tilde{k}r}}{2ikr}. \quad (23.11)$$

Таким образом, полюс $S_0 = \frac{A(E)}{B(E)}$ (и амплитуды рассеяния) отвечает энергии E_0 , при которой $B(E_0) = 0$. Отсутствие экспоненты, растущей на бесконечности, и есть условие наличия связанного состояния. А значит энергия связанного состояния равна $E_0 = -\frac{\hbar^2 \tilde{k}_0^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}$.

Итак, мы показали, что сечение рассеяния медленных частиц ведёт себя как

$$\sigma = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{E + |E_0|}. \quad (23.12)$$

Положительная длина рассеяния соответствует реальному связанному состоянию с энергией E_0 . В случае отрицательной длины рассеяния говорят о *виртуальном уровне*.

24 Резонансное рассеяние на квазидискретном уровне

Пусть энергия частицы близка к энергии квазистационарного состояния (не обязательно малой). Рассмотрим движение частицы с орбитальным моментом l . В асимптотике радиальная волновая функция имеет вид

$$\chi_l \approx A_l(E)e^{ikr} + B_l(E)e^{-ikr}, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (24.1)$$

Квазистационарному состоянию соответствует $E = E_0 - i\frac{\Gamma}{2}$, при которой отсутствует волна, идущая к центру. При этом можно записать

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(E_0 - i\frac{\Gamma}{2} \right)} \approx k_0 \left(1 - i\frac{\Gamma}{4E_0} \right) = k_0 - i\frac{m\Gamma}{2\hbar^2 k_0} = k_0 - i\frac{\Gamma}{2\hbar v},$$

$$\chi_l \sim e^{ikr - i\frac{Et}{\hbar}} = e^{i(kr - \frac{E_0 t}{\hbar})} e^{\frac{\Gamma}{2\hbar v}(r - vt)}. \quad (24.2)$$

Такую волновую функцию можно интерпретировать как поток частиц, летящих от центра со скоростью v . Рост волновой функции на бесконечности просто означает накопление частиц в течение длительного времени.

Таким образом, для волновой функции квазистационарного состояния должно выполняться условие $B_l(E_0 - i\frac{\Gamma}{2}) = 0$. Это значит, что при энергиях, близких к энергии квазистационарного состояния можно считать $B_l(E) \approx (E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2}) b_l$. Для вещественной волновой функции и энергии $A_l(E) = B_l^*(E)$. Тогда при $E \approx E_0$

$$\chi_l \approx (E - E_0 - i\Gamma/2) b_l^* e^{ikr} + (E - E_0 + i\Gamma/2) b_l e^{-ikr}. \quad (24.3)$$

Сравним с асимптотикой волновой функции задачи рассеяния, имеющей вид

$$\chi_l \sim e^{i\delta_l} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right) \sim e^{i(kr - \frac{\pi l}{2} + 2\delta_l)} - e^{-i(kr - \frac{\pi l}{2})} = S_l e^{i(kr - \frac{\pi l}{2})} - e^{-i(kr - \frac{\pi l}{2})}. \quad (24.4)$$

Видно, что вблизи квазистационарного состояния элемент S -матрицы должен быть равен

$$S_l = -e^{-i\pi l} \frac{A_l(E)}{B_l(E)} = (-1)^{l+1} \frac{b_l^*}{b_l} \frac{E - E_0 - i\frac{\Gamma}{2}}{E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2}} = e^{2i\delta_l^0} \left(1 - \frac{i\Gamma}{E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2}} \right), \quad (24.5)$$

где $e^{2i\delta_l^0} = (-1)^{l+1} \frac{b_l^*}{b_l}$ — S -матрица вдали от резонанса. Здесь δ_l^0 — нерезонансная фаза, а множитель $e^{2i\delta_R} = \frac{E - E_0 - i\frac{\Gamma}{2}}{E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2}}$ быстро меняет свою фазу от 0 до 2π при прохождении через резонанс.

Если при энергия частицы близка к энергии квазистационарного состояния только в одной парциальной волне, то амплитуду рассеяния можно записать в виде

$$f(\theta) = \sum_l (2l+1) \frac{S_l - 1}{2ik} P_l(\cos \theta) = f^0(\theta) - \frac{2l+1}{2k} \frac{\Gamma}{E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2}} e^{2i\delta_l^0} P_l(\cos \theta). \quad (24.6)$$

Если вблизи резонанса можно пренебречь нерезонансным слагаемым, то сечение рассеяния равно

$$\sigma \approx \int d\Omega \frac{(2l+1)^2}{4k^2} \frac{\Gamma^2}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} P_l^2(\cos \theta) = \frac{\pi}{k^2} \frac{(2l+1) \Gamma^2}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}. \quad (24.7)$$

Полученная формула называется формулой *Брейта-Вигнера*.

Сильнее всего резонансное рассеяние проявляется при низких энергиях, когда $k \rightarrow 0$. В этом случае амплитуду и резонансное сечение рассеяния можно записать в виде

$$f(\theta) = -a_0 - \frac{1}{2k} \frac{\Gamma}{E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2}}, \quad \sigma \approx \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma^2}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \xrightarrow{E=E_0} \frac{4\pi}{k^2} = \frac{\lambda^2}{\pi}. \quad (24.8)$$

25 Рассеяние быстрых частиц, приближение эйконала

Теперь рассмотрим рассеяние быстрых частиц, длина волны которых мала по сравнению с размером потенциала, то есть $ka \gg 1$. Кроме того потребуем, чтобы характерная величина потенциала была мала по сравнению с кинетической энергией частицы: $U_0 \ll E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Отметим, что это условие не совпадает с условием применимости борновского приближения, так как возможна ситуация, когда $\frac{\hbar^2 k}{ma} \ll U_0 \ll \frac{\hbar^2 k^2}{m}$.

Быстрые частицы рассеиваются на малые углы, так как

$$\theta \sim \frac{\Delta p_{\perp}}{p} \sim \frac{F \Delta t}{p} \sim \frac{(U_0/a)(a/v)}{p} \sim \frac{U_0}{E} \ll 1. \quad (25.1)$$

Таким образом, при рассеянии быстрых частиц линия фронта падающей волны искажается слабо (аналог дифракции Фраунгофера в оптике). При этом $q_z = k(\cos \theta - 1) \approx -k \frac{\theta^2}{2}$, а $q_{\perp} = k \sin \theta \approx k\theta$, поэтому мы будем пренебрегать продольной передачей импульса.

Ищем решение уравнения Шредингера

$$-\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} U(r) \psi = k^2 \psi \quad (25.2)$$

в виде $\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} F(\mathbf{r})$. Зависимость функции F от координат определяется потенциалом рассеяния, а размеры потенциала велики по сравнению с длиной волны. Поэтому функция F меняется плавно, то есть $|\nabla F| \ll kF$. Пренебрегая малыми слагаемыми в лапласиане, будем считать $\Delta \psi \approx -k^2 e^{ikz} F(\mathbf{r}) + 2ike^{ikz} \frac{\partial F}{\partial z}$. Тогда уравнение принимает вид

$$2ike^{ikz} \frac{\partial F}{\partial z} = \frac{2m}{\hbar^2} U(z, \boldsymbol{\rho}) e^{ikz} F \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial z} = -i \frac{m}{\hbar^2 k} U(z, \boldsymbol{\rho}) = -\frac{i}{\hbar v} U(z, \boldsymbol{\rho}). \quad (25.3)$$

Решением этого уравнения с граничным условием $F(-\infty, \boldsymbol{\rho}) = 1$ является функция

$$F(z, \boldsymbol{\rho}) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar v} \int_{-\infty}^z dz' U(z', \boldsymbol{\rho}) \right] \quad \Rightarrow \quad \psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} \exp \left[-\frac{i}{\hbar v} \int_{-\infty}^z dz' U(z', \boldsymbol{\rho}) \right]. \quad (25.4)$$

Теперь находим амплитуду рассеяния

$$\begin{aligned} f(\theta) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \approx -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^2\boldsymbol{\rho} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}} \int dz U(z, \boldsymbol{\rho}) F(z, \boldsymbol{\rho}) = \\ &= \frac{k}{2\pi i} \int d^2\boldsymbol{\rho} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}} \int dz \frac{\partial F}{\partial z} = \frac{k}{2\pi i} \int d^2\boldsymbol{\rho} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}} [F(\infty, \boldsymbol{\rho}) - 1] = \frac{k}{2\pi i} \int d^2\boldsymbol{\rho} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}} [e^{2i\delta(\boldsymbol{\rho})} - 1], \end{aligned} \quad (25.5)$$

где $\delta(\boldsymbol{\rho}) = -\frac{1}{2\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} dz U(z, \boldsymbol{\rho})$. Полное сечение можно найти, используя оптическую теорему:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f(0) = 2 \operatorname{Re} \int d^2\boldsymbol{\rho} [1 - e^{2i\delta(\boldsymbol{\rho})}] = 4 \int d^2\boldsymbol{\rho} \sin^2 \delta(\boldsymbol{\rho}). \quad (25.6)$$

Полученные формулы составляют суть *приближения эйконала*.

Схожесть формул с результатами фазовой теории рассеяния не случайна. Действительно, в случае быстрых частиц вклад в рассеяние дают парциальные волны с $l \gg 1$. Тогда от суммирования по l можно перейти к интегрированию по прицельному параметру ρ .

26 Рассеяние частиц со спином

Посмотрим, как изменится задача рассеяния в случае наличия у частиц спина (для определённости будем говорить о спине $1/2$). Волновая функция теперь будет спинором, а значит её асимптотику можно записать в виде

$$\psi_\sigma = e^{ikz} \varphi_\sigma + f_\sigma \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (26.1)$$

где φ_σ — спиновая волновая функция падающих частиц, а f_σ — некоторый спинор рассеянных частиц. Разложим этот спинор по базисным спинорам: $f_\sigma = \sum_{\sigma'} f_{\sigma'\sigma} \varphi_{\sigma'}$. Здесь $f_{\sigma'\sigma}$ имеют смысл амплитуд рассеяния частицы с переходом из начального спинового состояния σ в конечное спиновое состояние σ' . Можно ввести оператор рассеяния, который переводит начальный спинор в конечный: $f_\sigma = \hat{f} \varphi_\sigma$. Тогда амплитуды рассеяния являются матричными элементами этого оператора между начальным и конечным спиновыми состояниями: $f_{\sigma'\sigma} = \varphi_{\sigma'}^+ \hat{f} \varphi_\sigma$.

Дифференциальное сечение рассеяния, как обычно, выражается через амплитуду рассеяния

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\sigma'\sigma} = |f_{\sigma'\sigma}|^2 = \left| \varphi_{\sigma'}^+ \hat{f} \varphi_\sigma \right|^2. \quad (26.2)$$

Это сечение рассеяния частиц с переходом из спинового состояния σ в спиновое состояние σ' . Если детектор ловит частицы в любом спиновом состоянии, то

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\sigma = \sum_{\sigma'} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\sigma'\sigma} = \sum_{\sigma'} \varphi_{\sigma'}^+ \hat{f}^+ \varphi_{\sigma'} \varphi_\sigma^+ \hat{f} \varphi_\sigma = \varphi_\sigma^+ \hat{f}^+ \hat{f} \varphi_\sigma, \quad (26.3)$$

так как $\sum_{\sigma'} \varphi_{\sigma'} \varphi_{\sigma'}^+ = 1$. Если к тому же в падающем пучке все проекции спина равновероятны, то сечение рассеяния неполяризованных частиц равно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} \sum_\sigma \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\sigma = \frac{1}{2} \sum_\sigma \varphi_\sigma^+ \hat{f}^+ \hat{f} \varphi_\sigma = \frac{1}{2} \text{Tr} \sum_\sigma \varphi_\sigma \varphi_\sigma^+ \hat{f}^+ \hat{f} = \frac{1}{2} \text{Tr} \hat{f}^+ \hat{f}, \quad (26.4)$$

так как $\varphi^+ A \varphi = \sum_{kl} \varphi_k^+ A_{kl} \varphi_l = \sum_{kl} (\varphi \varphi^+)_{lk} A_{kl} = \sum_l (\varphi \varphi^+ A)_{ll} = \text{Tr} \varphi \varphi^+ A$.

Амплитуда в борновском приближении

Найдём в борновском приближении оператор рассеяния частицы со спином $1/2$ в центральном поле. Взаимодействие в этом случае может состоять из собственно центрального потенциала, а также спин-орбитального взаимодействия: $\hat{U}(\mathbf{r}) = U_1(r) + U_2(r)(\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{l}})$. После некоторых преобразований получаем

$$\begin{aligned} \hat{f} &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \hat{U}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \left[U_1(r) + U_2(r) \frac{\boldsymbol{\sigma} [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]}{\hbar} \right] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} [U_1(r) + U_2(r) \boldsymbol{\sigma} [\mathbf{r} \times \mathbf{k}]] e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} \left[U_1(r) + U_2(r) \boldsymbol{\sigma} \left[i \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \times \mathbf{k} \right] \right] e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \left[\tilde{U}_1(q) + \boldsymbol{\sigma} \left[i \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \times \mathbf{k} \right] \tilde{U}_2(q) \right] = \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \left[\tilde{U}_1(q) + i \frac{\boldsymbol{\sigma} [\mathbf{q} \times \mathbf{k}]}{q} \frac{\partial \tilde{U}_2(q)}{\partial q} \right] = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \left[\tilde{U}_1(q) + i \frac{\boldsymbol{\sigma} [\mathbf{k}' \times \mathbf{k}]}{q} \frac{\partial \tilde{U}_2(q)}{\partial q} \right]. \quad (26.5) \end{aligned}$$

Мы получили оператор вида $\hat{f} = A(q) + i\sigma\nu B(q)$, где $\nu = \frac{[\mathbf{k} \times \mathbf{k}']}{|[\mathbf{k} \times \mathbf{k}']|}$ — единичный вектор, перпендикулярный плоскости рассеяния. Можно показать, что это общий вид оператора рассеяния для взаимодействий, сохраняющих чётность. Действительно, из векторов σ , \mathbf{k} и \mathbf{k}' невозможно построить другую структуру, инвариантную относительно отражения координат. Отметим, что функции $A(q)$ и $B(q)$ в борновском приближении оказываются вещественными.

Найдём сечение рассеяния неполяризованных частиц в этом случае:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{1}{2} \text{Tr} \hat{f}^+ \hat{f} = \frac{1}{2} \text{Tr} (A^* - i\sigma\nu B^*) (A + i\sigma\nu B) = \\ &= \frac{1}{2} \text{Tr} (|A|^2 + (\sigma\nu)^2 |B|^2 + i(\sigma\nu)(A^*B - B^*A)) = |A|^2 + |B|^2. \end{aligned} \quad (26.6)$$

Поляризация конечных частиц

Ещё одним важным эффектом при рассеянии частиц со спином является возможность приобретения ими поляризации. Поскольку спиновое состояние рассеянных частиц описывается спинором f_σ , то среднее значение спина пропорционально выражению $f_\sigma^+ \sigma f_\sigma$. Если начальные частицы были неполяризованы, то есть все проекции спина равновероятны, то поляризация пропорциональна $\frac{1}{2} \sum_\sigma f_\sigma^+ \sigma f_\sigma = \frac{1}{2} \sum_\sigma \varphi_\sigma^+ \hat{f}^+ \sigma \hat{f} \varphi_\sigma = \frac{1}{2} \text{Tr} \hat{f}^+ \sigma \hat{f}$. Определим *степень поляризации* выражением

$$\mathbf{P} = \frac{\frac{1}{2} \text{Tr} \hat{f}^+ \sigma \hat{f}}{\frac{d\sigma}{d\Omega}} = \frac{\text{Tr} \hat{f}^+ \sigma \hat{f}}{\text{Tr} \hat{f}^+ \hat{f}}. \quad (26.7)$$

Таким образом нормированная степень поляризации по модулю не превосходит единицы. $P = 0$ соответствует неполяризованному пучку, а $P = 1$ — полностью поляризованному.

Вычислим степень поляризации, используя общий вид оператора рассеяния $\hat{f} = A + i\sigma\nu B$. Получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \frac{1}{2} \frac{\text{Tr} (A^* - i\sigma\nu B^*) \sigma (A + i\sigma\nu B)}{|A|^2 + |B|^2} = \frac{1}{2} \frac{\text{Tr} (A^* - i\sigma\nu B^*) (A\sigma + i(\nu + i[\nu \times \sigma]) B)}{|A|^2 + |B|^2} = \\ &= \frac{(iA^*B\nu - iAB^*\nu)}{|A|^2 + |B|^2} = \frac{2 \text{Im} AB^*}{|A|^2 + |B|^2} \nu. \end{aligned} \quad (26.8)$$

Мы получили, что частицы поляризуются в направлении ν , перпендикулярном плоскости рассеяния. Причём в борновском приближении, когда A и B являются вещественными, поляризация не возникает.

27 Рассеяние тождественных частиц

Рассмотрим рассеяние двух тождественных частиц в системе их центра масс. Процессы рассеяния на угол θ и на угол $\pi - \theta$ неразличимы, поэтому с точки зрения классической механики можно предположить, что полное сечение рассеяния будет равно $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{тожд}} = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) + \frac{d\sigma}{d\Omega}(\pi - \theta)$. В частности, сечение рассеяния на угол 90° будет вдвое больше, чем при рассеянии различных частиц.

В квантовой механике всё зависит от статистики, которой подчиняются тождественные частицы. Рассмотрим сперва бесспиновые частицы, для которых работает статистика Бозе-Эйнштейна. Волновая функция должна быть симметричной при перестановке частиц, то есть

при замене $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, $\mathbf{k}' \rightarrow -\mathbf{k}'$. Значит её асимптотику можно записать в виде

$$\psi_{\text{ac}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} (f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + f(\mathbf{k}, -\mathbf{k}')) . \quad (27.1)$$

Тогда падающий поток частиц определяется плоской волной $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, а рассеянный поток частиц зависит от коэффициента при расходящейся сферической волне $\frac{e^{ikr}}{r}$. Тогда дифференциальное сечение рассеяния равно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + f(\mathbf{k}, -\mathbf{k}')|^2 = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 . \quad (27.2)$$

Оно отличается от классического случая наличием интерференционного слагаемого. Сечение рассеяния на угол 90° оказывается вчетверо больше, чем при рассеянии различных частиц.

Теперь рассмотрим рассеяние двух частиц со спином $1/2$. Как правило, взаимодействие между частицами сохраняет их суммарный спин. Поэтому будем классифицировать состояния по полному спину обеих частиц. Если суммарный спин равен нулю, то координатная волновая функция должна быть симметрична по перестановке частиц, то есть

$$\psi_{\text{ac}}(\mathbf{r}) = \chi_{00}(1, 2) \left[e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} (f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + f(\mathbf{k}, -\mathbf{k}')) \right] . \quad (27.3)$$

Сечение рассеяния в таком спиновом состоянии равно

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{S=0} = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 . \quad (27.4)$$

Если же суммарный спин равен единице, то координатная волновая функция должна быть антисимметрична:

$$\psi_{\text{ac}}(\mathbf{r}) = \chi_{1m}(1, 2) [e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}] + \frac{e^{ikr}}{r} \sum_{m'} [f_{m'm}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - f_{m'm}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}')] \chi_{1m'}(1, 2) . \quad (27.5)$$

При этом сечение рассеяния неполяризованных частиц равно

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{S=1} = \frac{1}{3} \sum_{m, m'} |f_{m'm}(\theta) - f_{m'm}(\pi - \theta)|^2 . \quad (27.6)$$

В случае, когда все проекции спина начальных частиц равновероятны, одно из четырёх спиновых состояний будет соответствовать полному спину 0, а три состояния — полному спину 1. Тогда сечение рассеяния равно

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{непол}} = \frac{1}{4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{S=0} + \frac{3}{4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{S=1} . \quad (27.7)$$

При вычислении полного сечения рассеяния также нужно учитывать тождественность частиц. Чтобы избежать двойного счёта, нужно интегрировать только по половине телесного угла либо использовать формулу

$$\sigma = \frac{1}{2} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega . \quad (27.8)$$

28 Структура молекул

Посмотрим, как квантовая механика описывает простые молекулы. Понятно, что из-за появления дополнительных степеней свободы, связанных с движением ядер, решить точную квантовомеханическую задачу становится весьма непросто. Однако масса ядер на три порядка больше массы электронов, поэтому характерные скорости движения ядер в молекулах намного меньше скоростей движения электронов. Благодаря этому можно использовать адиабатическое приближение (*приближение Борна-Оппенгеймера*), в котором электронный гамильтониан рассматривается, как функция координат ядер. Уровни энергии электронов находятся при фиксированном положении ядер, а затем подбираются координаты ядер так, чтобы минимизировать полную энергию.

Рассмотрим простейший случай двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых либо различных атомов. Тогда электронный гамильтониан является функцией расстояния между ядрами R . Уровни энергии электронов в молекуле называют *молекулярными электронными термами*. Эти термы можно рассматривать, как функцию межатомного расстояния. Термы основного состояния молекулы обязательно будут иметь устойчивый минимум при некотором R , а остальные термы могут такого минимума не иметь.

Понятно, что потенциал, создаваемый двумя ядрами уже не имеет центральной симметрии. Поэтому орбитальный момент L в молекулах не является сохраняющейся величиной. Однако двухатомные молекулы обладают осью симметрии, так что проекция момента на эту ось по-прежнему сохраняется. Абсолютное значение этой проекции обозначают $\Lambda = |\mathbf{L}\mathbf{n}|$, где \mathbf{n} — направление оси симметрии. Состояния с определёнными значениями Λ обозначают греческими буквами, так $\Lambda = 0, 1, 2$ соответствуют Σ, Π и Δ -состояниям. Кроме того, состояние молекулы можно характеризовать полным спином электронов S . Мультиплетность $2S + 1$, как обычно, записывается в верхнем левом углу обозначения терма.

Гамильтониан двухатомной молекулы также обладает симметрией относительно отражения в плоскости, проходящей через ось, соединяющую атомы. При таком отражении проекция орбитального момента на ось симметрии меняет знак, а значит все термы с $\Lambda \neq 0$ являются двукратно вырожденными. Σ -термы невырождены, однако, при отражении относительно плоскости их волновые функции могут изменить фазу. Легко понять, что приобретённый при отражении множитель может быть равен ± 1 . Таким образом, Σ -термы можно дополнительно классифицировать по чётности относительно отражения в плоскости симметрии. Если молекула состоит из двух одинаковых атомов, то появляется ещё центр симметрии. Такие молекулы делятся на чётные (g) и нечётные (u) относительно инверсии координат электронов (при сохранении положения ядер). В итоге, обозначения молекулярных термов имеют вид $^1\Sigma_g^+, ^3\Pi_u$ и т.д.

Эмпирически известно, что большинство двухатомных молекул в основном состоянии имеют наименьший спин ($S = 0$) и максимально симметричную волновую функцию. То есть их основной терм равен $^1\Sigma^+$ или $^1\Sigma_g^+$. Известными исключениями являются молекулы O_2 (терм $^3\Sigma_g^-$) и NO (терм $^2\Pi$).

Пересечение термов

Молекулярные термы являются функциями межатомного расстояния. Обсудим вопрос о возможности пересечения различных термов U_1 и U_2 . Предположим, что два терма пересекаются при некотором расстоянии между атомами. Пусть электронный гамильтониан на расстоянии R_0 равен \hat{H}_0 , а точке пересечения термов соответствует $R = R_0 + \delta R$. Гамильто-

ниан в точке пересечения можно записать в виде

$$\hat{H}(R_0 + \delta R) = \hat{H}_0 + \delta R \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial R} = \hat{H}_0 + \hat{V}(\delta R). \quad (28.1)$$

Рассмотрим задачу по теории возмущений, имея ввиду, что гамильтониан \hat{H}_0 имеет два близких уровня энергии E_1 и E_2 . Составим секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} E_1^{(0)} + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2^{(0)} + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (28.2)$$

Решениями являются энергии

$$E = \frac{E_1^{(0)} + V_{11} + E_2^{(0)} + V_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(E_1^{(0)} + V_{11} - E_2^{(0)} - V_{22} \right)^2 + |V_{12}|^2}. \quad (28.3)$$

Для того, чтобы при $R = R_0 + \delta R$ эти обе энергии совпали, необходимо одновременное выполнение двух условий:

$$E_1^{(0)} + V_{11} - E_2^{(0)} - V_{22} = 0, \quad V_{12} = 0. \quad (28.4)$$

В большинстве случаев, имея один свободный параметр δR , невозможно добиться выполнения обоих условий, а значит термы не могут пересекаться. Исключением является случай, когда V_{12} обращается в нуль тождественно. Поскольку возмущение \hat{V} имеет ту же симметрию, что и гамильтониан \hat{H}_0 , зануление матричного элемента возможно лишь для состояний, имеющих разную симметрию. То есть это должны быть термы, отличающиеся значением Λ , симметрией относительно отражения в плоскости либо относительно инверсии. Итак, пересечение возможно лишь для термов, имеющих разную симметрию.

В случае пересечения двух термов при рассеянии атомов возможны столкновения второго рода. При таких столкновениях внутренние состояния атомов и их кинетическая энергия могут измениться без затрат энергии извне.

Соответствие между атомными и молекулярными термами

Пусть два далёких атома находятся в состояниях с определёнными орбитальными моментами L_1 , L_2 и спинами S_1 , S_2 . Какие молекулярные термы возможны при сближении этих атомов? Спины атомов складываются по стандартным правилам сложения моментов: $|S_1 - S_2| \leq S \leq S_1 + S_2$. Посмотрим, какие значения проекции момента Λ возможны, если $L_1 \geq L_2$.

Проекции моментов атомов на ось симметрии могут принимать значения $-L_1, \dots, L_1$ и $-L_2, \dots, L_2$, соответственно. В результате сложения моментов появляется одно состояние с проекцией $L_1 + L_2$, два состояния с проекцией $L_1 + L_2 - 1$, и так далее. Состояний с проекциями от $L_1 - L_2$ до нуля будет $2L_2 + 1$ штук. При этом помним, что все термы с $\Lambda \neq 0$ двукратно вырождены.

Для термов с $\Lambda = 0$ дополнительно возникает вопрос об их симметрии. При сложении состояний с ненулевыми проекциями моментов можно построить и симметричную, и антисимметричную комбинацию:

$$\psi^\pm = \psi_M(1) \psi_{-M}(2) \pm \psi_{-M}(1) \psi_M(2). \quad (28.5)$$

Количество и тех, и других термов равно L_2 . Наконец, остаётся состояние $\psi_0(1)\psi_0(2)$. Его чётность при отражении в плоскости, проходящей через ось симметрии, будет равна $P_1P_2(-1)^{L_1+L_2}$, где P_1 и P_2 — внутренние чётности атомов. Таким образом, это состояние может оказаться как термом Σ^+ , так и термом Σ^- .

Валентность

Валентностью называют свойство атомов соединяться друг с другом в молекулы. Чтобы выяснить её физический смысл, рассмотрим простейший случай: молекулу водорода H_2 . Атомы водорода в основном состоянии имеют термы 2S . Значит при сближении атомов могут получиться молекулярные термы с $\Lambda = 0$ и $S = 0, 1$. Теперь учтём, что полная волновая функция двух электронов должна быть антисимметрична при их перестановке. Значит координатная волновая функция состояния со спином $S = 0$ должна быть симметричной, а со спином $S = 1$ — антисимметричной. Таким образом, возможны молекулярные термы $^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$. Поскольку волновая функция основного состояния не должна иметь узлов, это будет терм $^1\Sigma_g^+$, то есть состояние со спином $S = 0$. Как уже отмечалось, это правило является довольно общим.

Таким образом, можно сказать, что способность атомов соединяться в молекулы зависит от их спина. С точки зрения квантовой механики валентность атомов просто равна их удвоенному спину: $v = 2S$. Так элементы первой группы имеют один электрон на внешней оболочке, и их валентность равна 1. Состояния с большим спином лежат существенно выше по энергии и не образуют стабильные молекулы. Элементы второй группы имеют электронную конфигурацию s^2 и спин, равный нулю. Однако, конфигурация sp лежит близко по энергии, и атомы в таком состоянии проявляют валентность 2. Атомы третьей группы с конфигурацией s^2p проявляют валентность 1. Но для них также возможна валентность 3 при переходе к близкой по энергии конфигурации sp^2 . Причём лёгкие элементы предпочитают валентность 3, а тяжёлые могут проявлять и валентность 1. Аналогично и для других групп таблицы Менделеева.

Движение ядер

Теперь перейдём к описанию движения ядер в двухатомной молекуле. Фактически, адиабатическое приближение заключается в том, что мы считаем полную волновую функцию молекулы произведением $\psi_{эл} \cdot \psi_{яд}$. При этом гамильтониан движения ядер равен $\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2\mu} + U_n(\mathbf{R})$, где μ — приведённая масса ядер, а $U_n(\mathbf{R})$ — потенциал взаимодействия с учётом энергии электронов. В случае двухатомной молекулы потенциал взаимодействия ядер зависит только от межатомного расстояния, то есть является сферически симметричным.

Переходя, как обычно, к радиальному уравнению получаем эффективный потенциал вида $U_{эфф}(R) = U_n(R) + B(R)\hat{M}^2$, где $B(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$, а \hat{M} — вращательный момент ядер. Поскольку сохраняющейся величиной (в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием) является полный орбитальный момент молекулы $\hat{K} = \hat{M} + \hat{L}$, удобно представить потенциал в виде

$$U_{эфф}(R) = U_n(R) + B(R) (\hat{K} - \hat{L})^2 = U_n(R) + B(R) \hat{K}^2 + B(R) (\hat{L}^2 - 2\hat{K}\hat{L}). \quad (28.6)$$

Усредним последнее слагаемое по молекулярному электронному терму с определённой проекцией момента Λ . В таком состоянии среднее значение проекций момента на другие оси равно нулю, поэтому $\langle \hat{L} \rangle = \Lambda \mathbf{n}$. Величина $\hat{K}\mathbf{n} = \hat{L}\mathbf{n} = \Lambda$, так как вращательный момент ядер $\hat{M} = [\mathbf{R} \times \hat{P}]$ ортогонален оси молекулы. Таким образом, эффективный потенциал можно

записать в виде

$$U_{\text{эфф}}(R) = \left[U_n(R) + B(R) \left(\langle \hat{\mathbf{L}}^2 \rangle - 2\Lambda^2 \right) \right] + B(R) \hat{\mathbf{K}}^2 = \tilde{U}_n(R) + B(R) \hat{\mathbf{K}}^2, \quad (28.7)$$

так как слагаемые в квадратных скобках зависят только от состояний электрона.

Итак, мы выделили зависимость потенциала взаимодействия ядер от полного орбитального момента молекулы: $U_{\text{эфф}}(R) = \tilde{U}_n(R) + B(R) \hat{\mathbf{K}}^2$. Подставляя теперь волновую функцию ядер в виде $\psi_{\text{яд}} = \chi(R) Y_{KK_z}(\theta, \varphi)$, получаем радиальное уравнение на функцию $\chi(R)$. Если данный терм соответствует связанному состоянию молекулы, то эффективный потенциал имеет минимум при некотором межатомном расстоянии R_0 . Раскладывая потенциал в ряд по небольшому отклонению r от положения равновесия, получаем

$$U_{\text{эфф}}(R) = U_0 + \frac{\mu\omega^2 r^2}{2} + B_0 K(K+1). \quad (28.8)$$

Спектр гармонического осциллятора хорошо известен, поэтому можно написать уровни энергии молекулы

$$E = U_0 + \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_0 K(K+1) = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}. \quad (28.9)$$

Таким образом, энергия молекулы распадается на три слагаемых: энергия взаимодействия электронов, энергия колебания ядер и энергия вращения молекулы. Электронная энергия, очевидно, будет порядка Ридберга. Чтобы оценить величину колебательной энергии, рассмотрим изменение энергии терма при отклонении от равновесного расстояния $R \sim a_{\text{Б}}$. Если уменьшить расстояния между ядрами до нуля, то энергия связи возрастёт на величину порядка Ридберга. Значит

$$\hbar\omega \sim \hbar \sqrt{\frac{\text{Ry}}{M_{\text{я}} a_{\text{Б}}^2}} \sim \text{Ry} \sqrt{\frac{\hbar^2}{M_{\text{я}} a_{\text{Б}} e^2}} \sim \text{Ry} \sqrt{\frac{m_e}{M_{\text{я}}}}. \quad (28.10)$$

В свою очередь, вращательная энергия будет порядка

$$B_0 \sim \frac{\hbar^2}{M_{\text{я}} a_{\text{Б}}^2} \sim \text{Ry} \frac{\hbar^2}{M_{\text{я}} a_{\text{Б}} e^2} \sim \text{Ry} \frac{m_e}{M_{\text{я}}}. \quad (28.11)$$

В результате, полная энергия молекулы складывается из трёх слагаемых, сильно различающихся по величине. Характерные величины этих энергий $|E_{\text{эл}}| \sim 5 \text{ эВ}$, $E_{\text{кол}} \sim 0,5 \text{ эВ}$, $E_{\text{вр}} \sim 10^{-3} \text{ эВ}$.