

В. А. ФОК

НАЧАЛА КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Издание второе,
дополненное



ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»
Москва 1976

Начала квантовой механики. В. А. Фок. Издательство «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, М., 1976 г.

Книга написана выдающимся физиком-теоретиком. Она является оригинальным систематическим курсом квантовой механики. Многие ее разделы несут на себе печать научного творчества самого автора, внесшего значительный вклад в создание и развитие квантовой теории.

Первое издание этой книги было выпущено в 1932 г. и в течение ряда лет оно было единственным отечественным руководством для изучающих квантовую теорию. Это издание не потеряло своего значения и поныне, но давно уже стало библиографической редкостью.

Для настоящего издания автор переработал и значительно дополнил содержание книги, введя в нее результаты своих последних работ по квантовой механике. В ней расширено обсуждение теоретико-познавательных основ квантовой механики, в частности, добавлено несколько параграфов, в которых рассматриваются конкретные вопросы, углубляющие понимание теории; добавлена глава по теории Паули и глава, посвященная решению многоэлектронной задачи с приложением к теории атомов.

Владимир Александрович Фок

НАЧАЛА КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

М., 1976 г., 376 стр.

Редактор *Т. Г. Коришева*

Технический редактор *В. Н. Кондакова*

Корректоры *З. В. Автонева, Н. Д. Дорохова*

Сдано в набор 8/VIII 1975 г. Подписано к печати 29/I 1976 г. Бумага тип. № 2, 60×90^{1/16}. Физ. печ. л. 23,5. Условн. печ. л. 23,5. Уч.-изд. л. 21,6.
Тираж 15 000 экз. Т-01876. Цена книги 1 р. 52 к. Заказ № 802.

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию	7
Предисловие к первому изданию	7

ЧАСТЬ I ОСНОВАНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Глава I. Физические и теоретико-познавательные основы квантовой механики	9
§ 1. Необходимость введения новых методов и новых понятий для описания явлений атомного масштаба	9
§ 2. Основные черты классического способа описания явлений	9
§ 3. Область применимости классического способа описания явлений. Соотношения Гейзенберга и Бора	11
§ 4. Относительность к средствам наблюдения как основа квантового способа описания явлений	14
§ 5. Понятие потенциальной возможности в квантовой физике	15
Глава II. Математический аппарат квантовой механики	18
§ 1. Квантовая механика и задачи на линейные операторы	18
§ 2. Понятие об операторе и примеры операторов	19
§ 3. Оператор, сопряженный к данному. Самосопряженность	21
§ 4. Произведение операторов. Правило умножения матриц	23
§ 5. Собственные значения и собственные функции операторов	26
§ 6. Интеграл Стильеса и оператор умножения на независимую переменную	29
§ 7. Ортогональность и нормировка собственных функций	31
§ 8. Разложение по собственным функциям. Замкнутость системы функций	34
Глава III. Физическое значение операторов	38
§ 1. Толкование собственных значений оператора	38
§ 2. Скобки Пуассона	39
§ 3. Операторы для координат и моментов	43
§ 4. Собственные значения и собственные функции оператора количества движения	46
§ 5. Квантовое описание состояния системы	49
§ 6. Коммутативность операторов	50
§ 7. Момент количества движения	52
§ 8. Оператор энергии	54
§ 9. Каноническое преобразование	57
§ 10. Пример канонического преобразования	61
§ 11. Каноническое преобразование как оператор	63
§ 12. Унитарные инварианты	65

§ 13. Изменение состояния системы во времени. Операторы как функции от времени	67
§ 14. Гейзенберговы матрицы	71
§ 15. Полуклассическое приближение	74
§ 16. Связь канонического преобразования с касательным преобразованием классической механики	78
Глава IV. Вероятностное толкование квантовой механики	84
§ 1. Математическое ожидание в теории вероятностей	84
§ 2. Математическое ожидание в квантовой механике	85
§ 3. Выражение для вероятностей	88
§ 4. Закон изменения математического ожидания во времени	90
§ 5. Соответствие между понятиями теории линейных операторов и теории квантов	92
§ 6. Понятие статистического коллектива в квантовой механике	93
ЧАСТЬ II	
ТЕОРИЯ ШРЕДИНГЕРА	
Глава I. Волновое уравнение Шредингера. Пример вибратора	96
§ 1. Волновое уравнение и уравнения движения	96
§ 2. Интегралы уравнений движения	98
§ 3. Уравнение Шредингера для гармонического вибратора	99
§ 4. Вибратор в одном измерении	101
§ 5. Полиномы Чебышева — Эрмита	104
§ 6. Каноническое преобразование на примере вибратора	107
§ 7. Неравенства Гейзенберга	110
§ 8. Зависимость матриц от времени. Сравнение с классической теорией	113
§ 9. Элементарный критерий применимости формул классической механики	116
Глава II. Теория возмущений	120
§ 1. Постановка задачи	120
§ 2. Решение неоднородного уравнения	121
§ 3. Простые собственные значения	124
§ 4. Кратные собственные значения. Разложение по степеням малого параметра	126
§ 5. Собственные функции в нулевом приближении	128
§ 6. Первое и последующие приближения	130
§ 7. Случай близких собственных значений	132
§ 8. Ангармонический вибратор	135
Глава III. Излучение, теория дисперсии и закон распада	138
§ 1. Классические формулы	138
§ 2. Плотность и вектор тока	140
§ 3. Частоты и интенсивности	144
§ 4. Интенсивности в сплошном спектре	148
§ 5. Возмущение атома световой волной	149
§ 6. Формула дисперсии	152
§ 7. Прохождение частицы сквозь барьер потенциальной энергии	156
§ 8. Закон распада почти-стационарного состояния	159
Глава IV. Электроны в поле с центральной симметрией	163
§ 1. Общие замечания	163
§ 2. Интегралы площадей	164
§ 3. Операторы в сферических координатах. Разделение переменных	167
§ 4. Решение дифференциального уравнения для шаровых функций	169

§ 5. Некоторые свойства шаровых функций	173
§ 6. Нормированные шаровые функции	177
§ 7. Радиальные функции. Общее исследование	179
§ 8. Описание состояния валентного электрона. Квантовые числа	183
§ 9. Правило отбора	185
Глава V. Кулоново поле	192
§ 1. Общие замечания	192
§ 2. Уравнение для радиальных функций водорода. Атомные единицы меры	192
§ 3. Решение одной вспомогательной задачи	194
§ 4. Некоторые свойства обобщенных полиномов Лагерра	197
§ 5. Собственные значения и собственные функции вспомогательной задачи	201
§ 6. Уровни энергии и радиальные функции точечного спектра для водорода	202
§ 7. Решение дифференциального уравнения для сплошного спектра в виде определенного интеграла	206
§ 8. Вывод асимптотического выражения	209
§ 9. Радиальные функции водорода для сплошного спектра	212
§ 10. Интенсивности в спектре водорода	216
§ 11. Явление Штарка. Общие замечания	221
§ 12. Уравнение Шредингера в параболических координатах	222
§ 13. Расщепление уровней энергии в электрическом поле	225
§ 14. Рассеяние α -частиц. Постановка задачи	228
§ 15. Решение уравнений	229
§ 16. Формула Резерфорда	232
§ 17. Теорема вириала в классической и квантовой механике	233
§ 18. Замечания о принципе наложения и о вероятностном толковании волновой функции	236

ЧАСТЬ III

ТЕОРИЯ ПАУЛИ

§ 1. Момент количества движения электрона	239
§ 2. Операторы полного момента количества движения в сферических координатах	244
§ 3. Шаровые функции со спином	247
§ 4. Некоторые свойства шаровых функций со спином	251
§ 5. Волновое уравнение Паули	253
§ 6. Преобразование оператора P к цилиндрическим и сферическим координатам и выражение через оператор M	256
§ 7. Электрон в магнитном поле	262

ЧАСТЬ IV

МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ ЗАДАЧА КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И СТРОЕНИЕ АТОМА

§ 1. Свойства симметрии волновой функции	266
§ 2. Оператор энергии и его симметрия	271
§ 3. Метод согласованного поля	273
§ 4. Уравнение для валентного электрона и оператор квантового обмена	279
§ 5. Применение метода согласованного поля к теории строения атома	281
§ 6. Симметрия оператора энергии водородоподобного атома	286

ЧАСТЬ V

ТЕОРИЯ ДИРАКА

Глава I. Волновое уравнение Дирака	291
§ 1. Квантовая механика и теория относительности	291
§ 2. Классические уравнения движения	292
§ 3. Вывод волнового уравнения	293
§ 4. Матрицы Дирака	294
§ 5. Уравнение Дирака для свободного электрона	299
§ 6. Преобразование Лоренца	301
§ 7. Вид матрицы S для пространственного поворота осей и для преобразования Лоренца	303
§ 8. Вектор тока	308
§ 9. Уравнение Дирака при наличии поля. Уравнения движения	309
§ 10. Момент количества движения и вектор спина в теории Дирака	312
§ 11. Кинетическая энергия электрона	315
§ 12. Вторая внутренняя степень свободы электрона	317
§ 13. Уравнения второго порядка	320
Глава II. Применение уравнения Дирака к некоторым физическим задачам	324
§ 1. Свободный электрон	324
§ 2. Электрон в однородном магнитном поле	328
§ 3. Интегралы уравнений движения в задаче со сферической симметрией	333
§ 4. Обобщенные шаровые функции	335
§ 5. Уравнение для радиальных функций	338
§ 6. Сравнение с уравнением Шредингера	340
§ 7. Общее исследование уравнений для радиальных функций	342
§ 8. Квантовые числа	347
§ 9. Гейзенберговы матрицы и правило отбора	349
§ 10. Другой вывод правила отбора	353
§ 11. Атом водорода. Радиальные функции	356
§ 12. Тонкая структура водородных линий	361
§ 13. Явление Зеемана. Постановка задачи	363
§ 14. Вычисление матрицы возмущающей энергии	365
§ 15. Расщепление уровней в магнитном поле	368
Глава III. О теории позитронов	372
§ 1. Зарядовое сопряжение	372
§ 2. Основные идеи теории позитронов	373
§ 3. Модель позитронов как незаполненных состояний	374
Послесловие	375

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Второе издание этой книги отличается от первого главным образом выделением в отдельную главу нерелятивистской теории электронного спина (теории Паули) и добавлением новой главы, посвященной многоэлектронной задаче квантовой механики. Кроме этого были внесены в виде отдельных параграфов результаты некоторых работ автора. Основное же содержание книги (как математическая теория, так и ее физическое толкование) осталось прежним. Внесены только некоторые новые формулировки теоретико-познавательного характера (понятия относительности к средствам наблюдения и потенциальной возможности) и в связи с этим выражение «статистическое толкование квантовой механики» заменено выражением «вероятностное толкование». Эти новые формулировки вполне гармонируют с прежними и только уточняют их.

Назначение настоящей книги передается ее заглавием, в котором слово «начала» можно понимать и как «основные принципы», и как «начальные сведения».

Мы надеемся, что, несмотря на 40 с лишним лет, прошедших со времени написания книги, изложенный в ней материал не устарел и книга может быть полезной для тех, кто изучает квантовую механику.

1974 г.

В. Фок

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Эта книга была задумана как изложение ряда докладов по теории Дирака, читанных автором в начале 1929 г. для сотрудников Государственного оптического института в Ленинграде. Первоначальный план был, однако, расширен, и, кроме теории Дирака, которая рассматривается в третьей части этой книги, здесь изложены основания квантовой механики (часть I) и теории Шредингера (часть II).

Из всей обширной области, составляющей предмет теории квантов, был выбран материал, ограниченный довольно узко

в двух направлениях. Во-первых, здесь рассмотрены лишь основы и простейшие применения квантовой механики. В книгу включено лишь то, что относится к задаче одного тела; квантовая же задача многих тел и изложение основного в этой задаче принципа Паули уже выходит из рамок этой книги. Во-вторых, автор стремился ограничиться изложением той части теории, которая является ныне твердо установленной, т. е. квантовой механикой в собственном смысле; квантовая же электродинамика, не получившая еще своего завершения, в этой книге не рассматривается.

Основной целью автора было ввести читателя в новый круг идей, столь сильно отличающийся от привычного круга идей классической теории. Автор стремился избегать заимствованных из классической теории картин, не применимых в квантовой физике, взамен чего он пытался сделать для читателя основные представления о квантовом описании состояния атомной системы по возможности понятными и привычными.

Что касается принятого способа изложения, то автор полагал, что достаточно подробное рассмотрение математической части задачи скорее облегчает, чем затрудняет понимание, так как оно устраняет математические затруднения, могущие возникнуть у читателя, который может поэтому сосредоточить свое внимание на физической стороне задачи.

При составлении книги автор имел в виду студентов физиков и математиков старшего курса, а также лиц, обладающих достаточной математической подготовкой.

Ленинград,
Оптический институт,
Август 1931 г.

В. Фок

ОСНОВАНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Глава I

ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕОРЕТИКО-ПОЗНАВАТЕЛЬНЫЕ ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Необходимость введения новых методов и новых понятий для описания явлений атомного масштаба

Квантовая механика возникла в первые десятилетия нашего века на основе изучения явлений атомного масштаба. Строение атома, свойства электронов и атомного ядра, самый факт устойчивости системы, состоящей из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, излучение атомов и молекул, наконец, явление дифракции электронов — все эти свойства и явления требуют для своего объяснения существенно новых идей и новых физических понятий, отличных от идей и понятий классической физики.

Точная формулировка новых понятий требует применения математического аппарата, с которым мы познакомимся в следующих главах этой книги. Но принципиальное отличие квантовой механики от классической мы попытаемся разъяснить уже в этой вводной главе.

§ 2. Основные черты классического способа описания явлений

Основная черта классического способа описания явлений состоит в допущении полной независимости физических процессов от условий наблюдения. В классической физике предполагается, что всегда можно «подсмотреть» явление, не вмешиваясь в него и не влияя на него. Правда, если «подсматривать» физический процесс с разных точек зрения (и соответственно описывать его в разных системах отсчета), то вид его будет различным. Так, движение при свободном падении тела может оказаться в одной системе отсчета прямолинейным, а в другой — происходящим по параболе. Но зависимость формы явления от движения системы отсчета учитывалась всегда; учет этой зави-

симости достигается путем простого пересчета от координат одной системы отсчета к координатам другой. Изменение формы явления, допускающее такой учет, очевидно, не вносит в ход самого явления ничего нового; поэтому в классической физике можно говорить о независимости самого явления от способа наблюдения.

Квантовая механика показала, однако, что в случае микропроцессов это будет уже не так; там самая возможность наблюдения предполагает наличие определенных физических условий, которые могут оказаться связанными с сущностью явления. Задание этих условий не сводится к указанию применяемой системы отсчета, а требует более детальной их характеристики.

Пренебрежение этим обстоятельством представляет собой абстракцию, которую можно назвать абсолютизацией физического процесса. Если ее принять, то становится возможным рассмотрение физических процессов как происходящих самих по себе, вне зависимости от того, существует ли принципиальная возможность их наблюдения (т. е. выполняются ли необходимые для их констатации физические условия).

Применение этой абстракции вполне допустимо при изучении явлений крупного (макроскопического) масштаба, по отношению к которым воздействие, связанное с измерением, практически не играет никакой роли. Абсолютизация таких явлений и процессов представлялась настолько естественной, что до возникновения квантовой механики никогда явно не оговаривалась. Считалось само собой разумеющимся, что всякий физический процесс происходит «сам по себе». Это чрезвычайно упрощало описание физических процессов, поскольку отпадала необходимость особо характеризовать условия наблюдения.

Вся классическая физика основана на абсолютизации понятия физического процесса. Эта абстракция является одной из ее характерных черт.

Дальнейшей абстракцией является допускаемая в классической физике возможность неограниченно уточнять наблюдение. Под уточнением мы разумеем здесь не только более точное измерение данной величины, но и одновременное измерение поименованной еще и любой другой величины, относящейся к наблюдаемому объекту или явлению; такого рода уточнение можно назвать детализацией измерения. Даже в тех случаях, когда измерение разных величин требует неодинаковых условий наблюдения, классическая физика признает возможным комбинировать данные, полученные при неодинаковых условиях, в единую картину, описывающую изучаемый физический процесс. Такое допущение возможности одновременного охвата разных сторон и разных характеристик поведения объекта в данном

физическом процессе логически связано с допущением независимости физического процесса от условий наблюдения, т. е. с его абсолютизацией.

Представления классической физики приводят к мысли о возможности не только абсолютного, но и исчерпывающего описания состояния движения физической системы (с определенными степенями свободы). При этом исчерпывающее описание состояния («самого по себе») предполагается достижимым в результате полной детализации наблюдений; после того как это достигнуто, никакие дальнейшие наблюдения ничего нового прибавить не могут.

§ 3. Область применимости классического способа описания явлений. Соотношения Гейзенберга и Бора

Такие фундаментальные факты, как двойственная корпускулярно-волновая природа света и частиц материи, убедительно говорят о том, что классический способ описания явлений к микрообъектам неприменим. Вместе с тем мы не можем его просто отбросить, так как для объективного описания явлений нам необходимо опираться, прямо или косвенно, на что-то не требующее оговорок о способе наблюдения, а таковым является как раз «абсолютный» способ описания, принятый в классической физике.

Чтобы разумно применять классический абсолютный способ описания, нужно прежде всего установить его пределы. Если предполагать известным математический аппарат квантовой механики, то классические соотношения получаются из него как некоторое приближение, а пределы применимости классического способа описания получаются как условия применимости этого приближения. Но в наших рассуждениях мы исходим из классической механики и можем пользоваться лишь простейшими квантовыми соотношениями.

Рассмотрим простейшее явление — движение материальной точки массы m . По классической механике состояние движения материальной точки определяется для каждого момента времени значениями ее координат x , y , z и составляющих количества движения (импульса) p_x , p_y , p_z . Было бы, однако, неправильно рассматривать совместные значения тех и других величин, не учитывая возможности их измерения; последние же лимитируются квантовыми эффектами.

Как показал Гейзенберг (Heisenberg), локализация частицы в какой-либо малой области пространства требует физических условий, неблагоприятных для измерения ее количества движения (т. е. для локализации частицы в пространстве импульсов), и, наоборот, условия, необходимые для точного измерения

количества движения частицы, исключают возможность локализации ее в малой области пространства.

Квантовые эффекты, ограничивающие возможности измерения, проявляются, например, при взаимодействии частицы с квантами света, облучающими частицу. Здесь существенно то, что фотон, характеризуемый волновыми параметрами, является в то же время носителем определенной энергии и количества движения, т. е. обладает свойствами «частицы света». Волновыми параметрами являются: частота ν (или угловая частота $\omega = 2\pi\nu$), длина волны $\lambda = c/\nu$ (где c — скорость света) и волновой вектор \mathbf{k} , задающий направление распространения волны, причем абсолютная величина его равна $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{\omega}{c}$. Если обозначить деленную на 2π постоянную Планка (Planck) \hbar через \hbar (так что $\hbar = 2\pi\hbar$), то энергия фотона E и его количество движения \mathbf{p} будут связаны с волновыми параметрами соотношениями

$$E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}, \quad (1)$$

где постоянная \hbar равна

$$\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}. \quad (2)$$

Из соотношений (1) вытекает, что малая длина волны света, благоприятная для локализации частицы в пространстве координат, означает применение фотонов, несущих большую энергию и способных сообщать частице большой толчок (большой импульс) и тем самым сильно нарушающих ее локализацию в пространстве импульсов; применение же фотонов малых энергий означает использование света большой длины волны, что приводит к расширению всех дифракционных полос и к уменьшению точности локализации частицы в обычном (координатном) пространстве.

Соотношения (1) связывают волновые и корпускулярные свойства фотона: их правые части содержат величины ω и \mathbf{k} , определяемые из интерференционных явлений, а левые части — E и \mathbf{p} — характеризуют фотон как частицу.

Эти соотношения отображают, таким образом, корпускулярно-волновой дуализм фотона как световой частицы. Корпускулярно-волновой дуализм оказывается общим свойством не только фотонов, но и всех частиц вообще. Это позволяет согласовать между собой представление об электронах как о частицах с представлением о них как о волнах материи. Идея о волновой природе материи была впервые выдвинута де Бройлем (de Broglie) и нашла себе затем экспериментальное подтверждение в явлении дифракции электронов. Более строгая формулировка

этой идеи заключена в надлежащим образом истолкованном математическом аппарате квантовой механики.

Результат приведенных выше рассуждений Гейзенберга относительно ограничения возможности измерений может быть выражен в виде неравенств

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar, \quad (3)$$

где величины Δx , Δy , Δz характеризуют размеры области локализации в пространстве координат x , y , z , а величины Δp_x , Δp_y , Δp_z — размеры области локализации в пространстве импульсов p_x , p_y , p_z . Эти неравенства носят название неравенств Гейзенберга. Они показывают, что частица по своей природе не допускает одновременной локализации в координатном и в импульсном пространстве.

Неравенства Гейзенберга иногда называют также соотношениями неопределенности Гейзенберга, разумея под неопределенностью в координатах (Δx , Δy , Δz) и в соответствующих составляющих импульса (Δp_x , Δp_y , Δp_z) величины, характеризующие их области локализации в соответствующих пространствах.

К неравенствам Гейзенберга (3) можно присоединить соотношение

$$\Delta t \Delta (E' - E) \geq \hbar, \quad (4)$$

связывающее неопределенность в изменении энергии ($E' - E$) частицы с неопределенностью в моменте времени, когда это изменение произошло. Согласно соотношению (4), акт переноса энергии не может быть точно локализован во времени. Соотношение (4) может быть названо соотношением Гейзенберга — Бора (Bohr).

Соотношениями Гейзенберга и Бора (3) и (4) характеризуют область классического («абсолютного») способа описания явлений. Ввиду малости постоянной Планка этот способ бесспорно применим к макроскопическим телам и их взаимодействиям. Но этим не ограничивается его значение. Он играет важную роль и в описании квантовых процессов, поскольку применяется к тем приборам, показания которых позволяют изучать атомные объекты. Условия опыта (также и над атомными объектами) всегда описываются классическим, «абсолютным» способом.

Приборы и средства наблюдения, включая органы чувств человека (которые как бы играют роль приборов, вмонтированных в человеческий организм), являются необходимыми посредниками между человеческим сознанием и изучаемыми атомными объектами. Мы можем теперь уточнить понятие средств наблюдения, указав способ их описания. *Средства наблюдения должны описываться на основе классических абстракций, но с учетом соотношений Гейзенберга и Бора.*

§ 4. Относительность к средствам наблюдения как основа квантового способа описания явлений

Новый, квантовый способ описания явлений должен учитывать реальные возможности измерений, связанных с микрообъектами. Мы не должны приписывать объектам таких свойств (и таких состояний движения), констатация которых принципиально невозможна. Поэтому следует обратить особое внимание на условия, необходимые для такой констатации. Мы должны учесть устройство и действие приборов, создающих те физические условия, в которых находится объект. Как мы уже говорили выше, приборы и внешние условия должны описываться классически, путем задания параметров, их характеризующих. Разумеется, эти параметры могут задаваться лишь с точностью, допускаемой неравенствами Гейзенберга; иначе мы выйдем за пределы реальных возможностей устройства приборов.

Микрообъект проявляет себя во взаимодействии с прибором. Например, путь частицы становится видимым только в результате необратимого лавинного процесса в камере Вильсона или в слое фотопластинки (при этом частица тратит энергию на ионизацию воздуха или фотослоя, так что ее количество движения становится неопределенным). Результаты взаимодействия атомных объектов с классически описываемым прибором и являются теми основными экспериментальными элементами, систематизация которых на основе тех или иных предположений о свойствах объекта составляет задачу теории: из рассмотрения таких взаимодействий выводятся свойства атомного объекта, а предсказания теории формулируются как ожидаемые результаты взаимодействий.

Такая постановка задачи вполне допускает введение величин, характеризующих самый объект независимо от прибора (заряд, масса, спин частицы, а также другие свойства объекта, описываемые квантовыми операторами), но в то же время допускает разносторонний подход к объекту: объект может характеризоваться с той его стороны (например, корпускулярной или волновой), проявление которой обусловлено устройством прибора и создаваемыми им внешними условиями.

Новая постановка задачи позволяет рассматривать тот случай, когда разные стороны и разные свойства объекта не проявляются одновременно, т. е. когда невозможна детализация поведения объекта. Это будет так, если для проявления разных свойств объекта (например, способности электрона к локализации в пространстве и его способности к интерференции) требуются несовместимые внешние условия.

По предложению Бора, можно назвать дополнительными те свойства, которые проявились бы в чистом виде лишь

в разных опытах, произведенных при взаимоисключающих условиях, а при условиях, осуществимых в одном и том же опыте, проявляются лишь в неполном, «смягченном» виде (например, допускаемая неравенствами Гейзенберга неполная локализация в координатном и в импульсном пространстве). Рассматривать одновременное проявление дополнительных свойств (в их чистом виде) не имеет смысла; этим и объясняется отсутствие противоречия в понятии «корпускулярно-волновой дуализм».

Положив в основу нового способа описания результаты взаимодействия микрообъекта с прибором, мы тем самым вводим важное понятие относительности к средствам наблюдения, обобщающее давно известное понятие относительности к системе отсчета. Такой способ описания отнюдь не означает, что мы приписываем объекту меньшую степень реальности, чем прибору, или что мы сводим свойства объекта к свойствам прибора. Напротив, описание на основе понятия относительности к средствам наблюдения дает гораздо более глубокую и тонкую объективную характеристику микрообъекта, чем это было возможно на основе идеализаций классической физики. Такая характеристика требует и более развитого математического аппарата — теории линейных операторов, их собственных значений и собственных функций, теории групп и других математических понятий. Применение этого аппарата к проблемам квантовой физики позволило дать теоретическое объяснение ряда фундаментальных свойств материи, не поддававшихся объяснению на основе классических представлений, а также позволило теоретически определить значения многих наблюдаемых на опыте величин (например, частот атомных спектров). Но кроме того, — и это для нас не менее важно — физическое толкование используемых в аппарате квантовой механики математических понятий приводит к ряду глубоких принципиальных выводов, и, в частности, к обобщению понятия состояния системы на основе понятий вероятности и потенциальной возможности.

§ 5. Понятие потенциальной возможности в квантовой физике

Приняв за источник наших суждений о свойствах объекта акт взаимодействия объекта с прибором и учитывая при описании явлений относительность к средствам наблюдения, мы вводим в описание атомного объекта, его состояния и поведения существенно новый элемент — понятие вероятности, а тем самым и понятие потенциальной возможности. Необходимость рассматривать понятие вероятности именно как существенный элемент описания, а не как признак неполноты наших знаний вытекает из того факта, что при данных внешних условиях результат

взаимодействия объекта с прибором не является, вообще говоря, predetermined однозначно, а обладает лишь некоторой вероятностью. При фиксированном начальном состоянии объекта и заданных внешних условиях серия таких взаимодействий приводит к статистике, соответствующей определенному распределению вероятностей. Это распределение вероятностей отражает объективно существующие при данных условиях потенциальные возможности.

Рассмотрим такой опыт над данной физической системой, который позволил бы делать прогнозы о результатах будущих взаимодействий с различного рода приборами. Такого рода начальный опыт должен включать в себя определенное приготовление системы (например, приготовление пучка электронов определенной энергии) и создание определенных внешних условий, в которых система будет находиться после приготовления (например, пропускание пучка электронов сквозь кристалл). Иногда целесообразно рассматривать приготовление и создание внешних условий как две различные стадии опыта, но можно рассматривать их и как единый начальный опыт, цель которого — получение прогнозов. Начальный опыт всегда обращен к будущему.

Способ приготовления и внешние условия в начальном опыте описываются классически, но его результат, который должен давать полную характеристику существующих при данных условиях потенциальных возможностей, требует для своей формулировки уже новых, квантовомеханических средств. Чтобы представить себе, какие задачи должны выполняться этими средствами, рассмотрим, как реализуются существующие при данных условиях потенциальные возможности.

Прежде всего нужно иметь в виду, что заключительный опыт, в котором они реализуются, может быть поставлен по-разному: устройства регистрирующего прибора в этом опыте могут быть различными (и притом они, как правило, будут исключать друг друга). Как и в начальном опыте, устройство и действие прибора описываются классически. Варианты заключительного опыта и соответствующие устройства приборов могут быть охарактеризованы типом величин (координаты, количество движения и т. п.), для измерения которых они приспособлены.

Таким образом, при данном начальном опыте существует прежде всего возможность выбрать для заключительного опыта тот или иной тип прибора. В любом случае заключительный опыт обращен к прошлому (а не к будущему, как начальный опыт) и его можно называть поверочным опытом, поскольку он позволяет проверять прогнозы, даваемые начальным опытом.

Положим, что тип поверочного опыта выбран. Как формулируется его результат? Здесь нужно все время помнить, что

речь идет у нас о потенциальных возможностях, создаваемых в начальном опыте и реализуемых в поверочном опыте. При данном выборе типа поверочного опыта эти потенциальные возможности формулируются как распределение вероятностей для данной величины (точнее, для могущих быть полученными в поверочном опыте значений данной величины). Таким образом, опытной проверке подлежит распределение вероятностей. Ясно, что такая проверка может быть достигнута не единичным измерением, а лишь путем многократного повторения всего опыта (при одном и том же способе приготовления объекта и одних и тех же внешних условиях). Получаемая в результате многократного повторения статистика и позволяет судить о подлежащем исследованию распределении вероятностей.

Полный опыт (т.е. опыт, доведенный до конца и позволяющий сравнение с теорией) состоит из совокупности начального и поверочного опытов, притом не однократных, а повторенных много раз. Здесь уместно еще раз напомнить, что при данном начальном опыте (при данных начальных условиях) заключительный опыт может быть поставлен различным образом (в нем могут измеряться различные величины) и для каждого типа заключительного опыта существует свое распределение вероятностей.

Таким образом, перед теорией стоит задача так характеризовать начальное состояние системы, чтобы из него можно было получать распределения вероятностей для любого типа заключительного опыта. Тем самым будет получена полная характеристика вытекающих из начального опыта потенциальных возможностей.

Поскольку заключительный опыт может относиться не к тому же моменту времени, как начальный, а к более позднему, теория должна давать также зависимость вероятностей и потенциальных возможностей от времени. Установление такой зависимости будет играть ту же роль, как и установление законов движения в классической физике.

Г л а в а II

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Квантовая механика и задачи на линейные операторы

Важным шагом на пути к созданию современной квантовой механики было установление Бором двух постулатов, характеризующих свойства атомных систем.

Первый постулат Бора утверждает существование стационарных состояний атомов и атомных систем, в которых они не излучают и не поглощают энергию. В этих состояниях атомные системы обладают энергиями, образующими дискретный ряд $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ (уровни энергии).

Согласно второму постулату Бора, излучение, испускаемое или поглощаемое атомной системой при переходе с уровня энергии E_m на уровень E_n , монохроматично, и его частота ν определяется из условия

$$E_m - E_n = h\nu,$$

где h есть постоянная Планка.

Эти постулаты резко противоречат требованиям классической механики и электродинамики, но полностью подтверждаются на опыте.

Естественной поэтому является идея заменить классическую теорию такой, какая гармонировала бы с постулатами Бора и представляла бы логически стройную систему.

Задача об определении стационарных состояний атома, характеризующихся определенными значениями энергии (и некоторых других постоянных интегралов), представляет аналогию с теми задачами математической физики, в которых определенные состояния системы выделяются из ряда остальных. Это — задача на собственные колебания и, вообще, на линейные операторы и их собственные значения (Eigenwertprobleme). В задачах такого типа ряд значений данной величины сам собой выделился бы из других мыслимых значений. Такого рода обоснование идеи квантования осуществляет квантовая механика, начиная с основополагающей работы Шредингера (Schrödinger).

1926 года о квантовании как задаче на собственные значения операторов. Квантовая механика сопоставляет каждой механической величине определенный линейный оператор, и математический аппарат, которым она пользуется, есть учение о линейных операторах.

§ 2. Понятие об операторе и примеры операторов

Подобно тому, как функция есть рецепт, позволяющий по данному числу x найти другое число $y = f(x)$, так оператор есть рецепт, позволяющий по заданной функции $\varphi(x)$ вычислить другую функцию

$$\psi(x) = L[\varphi(x)]. \quad (1)$$

Линейным оператором называется такой, который обладает следующими свойствами:

$$\left. \begin{aligned} L(\varphi_1 + \varphi_2) &= L(\varphi_1) + L(\varphi_2), \\ L(a\varphi) &= aL(\varphi), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \varphi$ — произвольные функции и a — произвольная постоянная. Мы будем иметь дело только с линейными операторами, поэтому можно не прибавлять каждый раз слова «линейный».

Объектами применения операторов могут быть функции одной или нескольких переменных как непрерывных (например, координата), так и прерывных, принимающих только отдельные значения (например, уровень энергии или его номер). Непрерывные переменные могут либо принимать все значения, либо меняться в определенном промежутке. Прерывные переменные могут принимать как бесконечный, так и конечный ряд значений. Независимые переменные мы будем всегда предполагать вещественными; функции же, к которым применяются операторы, будут у нас, вообще говоря, комплексными.

Задавая оператор, нужно прежде всего указать, к функциям от каких переменных он применяется.

Типичными операторами, действующими над функцией от непрерывной переменной x , являются: умножение на x и дифференцирование по x :

$$L[f(x)] = xf(x), \quad L[f(x)] = \frac{\partial}{\partial x} f(x).$$

В случае умножения на x переменная x играет двоякую роль: она входит, во-первых, как аргумент в $f(x)$ и, во-вторых, как оператор. Весьма часто встречается в физике оператор Лапласа (Laplace), который обозначается обычно символом Δ

$$\Delta f(x, y, z) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}.$$

Некоторые линейные операторы могут быть представлены в виде определенного интеграла

$$Lf(x) = \int_a^b K(x, \xi) f(\xi) d\xi. \quad (3)$$

В таком случае функция $K(x, \xi)$ называется ядром оператора. В качестве примера ядра приведем решение уравнения Пуассона (Poisson)

$$\Delta F = f.$$

Если функция $f(x, y, z)$ задана во всем пространстве и если предельные условия для F суть: $F = 0$ на бесконечности, то решение уравнения Пуассона, как известно, дается формулой

$$F(x, y, z) = G[f(x, y, z)] = -\frac{1}{4\pi} \iiint \frac{f(\xi, \eta, \zeta)}{r} d\xi d\eta d\zeta.$$

Мы видим, что оператор G имеет ядро, равное

$$-\frac{1}{4\pi r} = -\frac{1}{4\pi \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}}.$$

Если из уравнения

$$L(F) = f \quad (4)$$

и надлежащих предельных условий вытекает уравнение

$$M(f) = F, \quad (5)$$

то операторы L и M называются обратными. В нашем примере обратными являются операторы Δ и G .

Если переменная принимает только отдельные значения, их всегда можно перенумеровать: поэтому функцию от прерывной переменной всегда можно представить как функцию от целого числа — номера значения этой переменной. Всякий оператор, действующий над функцией f_n от целого числа n (точнее, результат его применения к этой функции), может быть представлен в виде суммы

$$Lf_n = \sum_m K_{nm} f_m. \quad (6)$$

Совокупность коэффициентов K_{nm} называют «матрицей» этого оператора и говорят, что оператор представлен в виде матрицы. Последняя формула представляет полную аналогию с формулой (3), причем роль ядра играет здесь матрица (K_{nm}).

§ 3. Оператор, сопряженный к данному. Самосопряженность

Каждому линейному оператору L можно привести в соответствие некоторый другой оператор L^+ , который удовлетворяет определенному функциональному уравнению и называется «сопряженным» к данному оператору *); мы будем обозначать его той же буквой, что и данный оператор, но с прибавлением креста наверху (L^+).

Общее определение сопряженного оператора может быть сделано следующим образом.

Положим, даны две функции f и g , удовлетворяющие некоторым общим условиям, которые будут указаны ниже, а в остальном совершенно произвольные. Функциональное уравнение, из которого определяется сопряженный оператор L^+ , имеет вид

$$\int [\bar{g}L(f) - \overline{L^+(g)f}] d\tau = 0, \quad (1)$$

если независимые переменные непрерывны, и

$$\sum_{mn} [\bar{g}_n L(f_m) - \overline{L^+(g_n)f_m}] = 0, \quad (1^*)$$

если они прерывны. В первой формуле интегрирование, а во второй — суммирование распространяются на все значения независимых переменных в данной области. Символ $d\tau$ в первой формуле есть элемент объема области. Чертой сверху мы обозначаем комплексные сопряженные величины. Общие условия для f и g , о которых мы упоминали, состоят в следующем. Функции f и g , во-первых, должны быть таковы, чтобы написанные суммы и интегралы имели смысл, т. е. были сходящимися, и, во-вторых, должны удовлетворять предельным условиям, вообще говоря, различным, смотря по виду оператора L .

Если оператор L^+ совпадает с L , то последний называется самосопряженным.

В случае прерывной переменной оператор L может быть представлен в виде (6) § 2 и формула (1*) примет вид

$$\sum_{mn} (K_{nm} - \bar{K}_{mn}^+) \bar{g}_n f_m = 0. \quad (2)$$

Чтобы это равенство имело место тождественно при любых f и g , необходимо, чтобы коэффициент при каждом произведении $\bar{g}_n f_m$ равнялся нулю. Приравнявая нулю величину комплекс-

*) В математической литературе употребляются также термины «присоединенный» и «союзный».

ную сопряженную, получим следующее выражение для элементов матрицы сопряженного оператора:

$$K_{mn}^+ = \bar{K}_{nm}. \quad (3)$$

Для самосопряженности оператора необходимо и достаточно, чтобы элементы его матрицы удовлетворяли условию

$$K_{mn} = \bar{K}_{nm}. \quad (3^*)$$

Такая матрица называется Эрмитовой (Hermite). Если расположить ее элементы в виде таблицы так, чтобы первый их значок давал номер строки, а второй — номер столбца, то все элементы на главной диагонали (т. е. с одинаковыми значками) будут вещественны, а каждые два элемента, лежащие симметрично относительно главной диагонали, будут представлять комплексные сопряженные величины.

Рассмотрим случай одной непрерывной переменной и положим, что оператор L имеет ядро $K(x, \xi)$. Обозначая ядро сопряженного оператора через $K^+(x, \xi)$ и пользуясь формулой (3) § 2, можем написать условие сопряженности (1) в виде

$$\iint [K(x, \xi) - \overline{K^+(\xi, x)}] \bar{g}(x) f(\xi) dx d\xi = 0. \quad (4)$$

Чтобы это равенство имело место для любых двух функций f и g , необходимо, чтобы множитель при них под интегралом равнялся нулю. Отсюда получаем следующее выражение для ядра сопряженного оператора через ядро данного:

$$K^+(x, \xi) = \overline{K(\xi, x)}. \quad (5)$$

Таким образом, ядро сопряженного оператора получается из ядра данного перестановкой аргументов и переходом к комплексной сопряженной величине. Условие самосопряженности имеет вид

$$K(x, \xi) = \overline{K(\xi, x)}. \quad (5^*)$$

Совершенно аналогично определяется ядро сопряженного оператора в случае нескольких независимых переменных. В примере, рассмотренном нами в предыдущем параграфе, ядро оператора G , обратного оператору Лапласа, не меняется при перестановке координат двух точек x, y, z и ξ, η, ζ , так как, сверх того, это ядро вещественно, то оператор G самосопряженный.

Если обратный оператор самосопряженный, то и данный оператор тоже самосопряженный. В частности, таковым должен быть и оператор Лапласа; это легко проверить непосредственно, пользуясь нашей общей формулой (1).

Мы имеем, в обычных векториальных обозначениях,

$$\bar{g} \cdot \Delta f - \Delta \bar{g} \cdot f = \operatorname{div} [\bar{g} \operatorname{grad} f - (\operatorname{grad} \bar{g}) f], \quad (6)$$

поэтому, если f и g обращаются в нуль на бесконечности, то

$$\int [\bar{g} \cdot \Delta f - \Delta \bar{g} \cdot f] d\tau = \int \operatorname{div} [\bar{g} \operatorname{grad} f - (\operatorname{grad} \bar{g}) f] d\tau = 0 \quad (7)$$

по теореме Гаусса (Gauss).

Рассмотрим еще один пример. Положим

$$Lf = \frac{\partial f}{\partial x} \quad (8)$$

и найдем сопряженный оператор. Имеем

$$\int_a^b \left[\bar{g} \frac{\partial f}{\partial x} - \left(-\frac{\partial \bar{g}}{\partial x} \right) f \right] dx = \int_a^b \frac{\partial}{\partial x} (\bar{g} f) dx = 0, \quad (9)$$

если только $f = g = 0$ на концах промежутка. Поэтому мы можем положить

$$\overline{L^+ g} = -\frac{\partial \bar{g}}{\partial x}, \quad L^+ f = -\frac{\partial f}{\partial x}. \quad (10)$$

Таким образом, наш оператор L не является самосопряженным. Но если мы умножим его на чисто мнимую постоянную, например на $-i$, то новый оператор

$$L_1 f = -i \frac{\partial f}{\partial x} \quad (11)$$

уже будет самосопряженным.

§ 4. Произведение операторов. Правило умножения матриц

Произведением двух операторов K и L называется оператор, состоящий в последовательном применении операторов K и L . Если сперва применяется оператор L , а затем K , произведение их M записывается в виде

$$M = KL.$$

Если же сперва применяется K , а затем L , то произведение их будет

$$N = LK.$$

Очевидно, что операторы M и N , вообще говоря, будут различны, так что произведение операторов зависит от порядка множителей.

Положим, например, что K есть оператор умножения на x , а L — оператор дифференцирования по x

$$Kf = x \cdot f, \quad Lf = \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (1)$$

В этом случае будем иметь

$$Mf = KLf = x \frac{\partial f}{\partial x}, \quad (2)$$

тогда как

$$Nf = LKf = \frac{\partial}{\partial x}(xf) = x \frac{\partial f}{\partial x} + f. \quad (3)$$

Мы видим, что в нашем примере $KL \neq LK$, причем

$$(LK - KL)f = \frac{\partial}{\partial x}(xf) - x \frac{\partial f}{\partial x} = f,$$

так что разность $LK - KL$ в нашем случае есть оператор умножения на единицу

$$LK - KL = 1. \quad (4)$$

Может случиться, что произведение операторов не зависит от порядка множителей. В таком случае говорят, что операторы обладают свойством переместительности или коммутативности или, короче, — что они коммутируют друг с другом. В качестве примера коммутативных операторов можно указать операторы дифференцирования по двум независимым переменным.

Найдем оператор, сопряженный к произведению

$$M = KL. \quad (5)$$

Мы имеем

$$\int \bar{g} Mf \, d\tau = \int \bar{g} K(Lf) \, d\tau.$$

Положим

$$Lf = f'.$$

Тогда предыдущее выражение будет равно

$$\int \bar{g} Kf' \, d\tau = \int \overline{(K^+g)} f' \, d\tau$$

по определению оператора K^+ . Положим далее

$$K^+g = g'.$$

Тогда

$$\int \overline{(K^+g)} f' \, d\tau = \int \bar{g}' Lf \, d\tau = \int \overline{L^+g'} f \, d\tau$$

по определению L^+ . Подставляя вместо g' его выражение, получим окончательно

$$\int \bar{g} KLf \, d\tau = \int \overline{(L^+K^+g)} f \, d\tau. \quad (6)$$

Сравнивая это равенство с определением сопряженного опера-

тора

$$\int \bar{g} M f d\tau = \int \overline{(M^+ g)} f d\tau,$$

получим

$$M^+ = L^+ K^+ \quad (7)$$

или

$$(KL)^+ = L^+ K^+. \quad (8)$$

Таким образом, оператор, сопряженный к произведению, равен произведению сопряженных операторов, взятых в обратном порядке.

Если операторы K и L самосопряженные, то их произведение, вообще говоря, не будет самосопряженным, так что

$$(KL)^+ = LK \neq KL.$$

Если же самосопряженные операторы K и L переместительны, то и произведение их будет самосопряженным.

Рассмотрим произведение двух операторов, имеющих ядра $K(x, \xi)$ и $L(x, \xi)$. Имеем

$$Lf = \int L(x, \xi) f(\xi) d\xi, \quad KLf = \int K(x, \xi_1) d\xi_1 \int L(\xi_1, \xi) f(\xi) d\xi.$$

Выполняя сперва интегрирование по ξ_1 и вводя обозначение

$$KL(x, \xi) = \int K(x, \xi_1) L(\xi_1, \xi) d\xi_1, \quad (9)$$

можем предыдущую формулу написать в виде

$$KLf = \int KL(x, \xi) f(\xi) d\xi. \quad (10)$$

Таким образом, произведение операторов KL имеет ядро, определяемое формулой (9).

Рассмотрим теперь произведение двух операторов, действующих над функцией от прерывной переменной и могущих быть представленными в виде матриц.

Мы имеем

$$(Lf)_n = \sum_i L_{ni} f_i, \quad (Kg)_n = \sum_j K_{nj} g_j. \quad (11)$$

Если мы положим

$$g = Lf, \quad (12)$$

то получим

$$(KLf)_n = \sum_j \sum_i K_{nj} L_{ji} f_i$$

или

$$(KLf)_n = \sum_i (KL)_{ni} f_i, \quad (13)$$

где

$$(KL)_{ni} = \sum_j K_{nj} L_{ji}. \quad (14)$$

Эта формула дает правило умножения матриц. Элементы строки номер n матрицы K (стоящей слева) множатся на элементы столбца номер i матрицы L (стоящей справа).

Рассмотрим матрицу U с элементами U_{ij} , удовлетворяющими условиям

$$\sum_j U_{ij}^+ U_{jk} = \delta_{ik}, \quad \sum_j U_{ij} U_{jk}^+ = \delta_{ik}, \quad (15)$$

где, согласно принятому нами обозначению (3) § 3,

$$U_{ij}^+ = \bar{U}_{ji}. \quad (16)$$

Пользуясь правилом умножения матриц, мы можем записать предыдущие равенства в виде

$$U^+ U = 1, \quad U U^+ = 1, \quad (17)$$

где под единицей следует разумеать единичную матрицу. Матрица, удовлетворяющая условиям (17), называется унитарной матрицей, а соответствующий оператор — унитарным оператором.

Унитарный оператор обладает следующим свойством. Положим

$$g = Uf \quad (18)$$

или

$$g_n = \sum_i U_{ni} f_i \quad (18^*)$$

и составим сумму

$$\sum_n \bar{g}_n g_n = \sum_{i,n} U_{in}^+ U_{ni} \bar{f}_i f_i.$$

Пользуясь свойством (15), будем иметь

$$\sum_n \bar{g}_n g_n = \sum_i \bar{f}_i f_i. \quad (19)$$

Таким образом, унитарный оператор оставляет сумму (19) инвариантной.

§ 5. Собственные значения и собственные функции операторов

Основной задачей в теории операторов является исследование уравнения

$$Lf = \lambda f, \quad (1)$$

где λ есть постоянная. Оператор L предполагается здесь «нор-

мальным», т. е. удовлетворяющим условию

$$LL^+ = L^+L. \quad (2)$$

Самосопряженный оператор является, очевидно, частным случаем нормального.

Линейное уравнение, которому можно удовлетворить, положив неизвестную функцию равной нулю, называется линейным однородным уравнением; в частности, таковым является наше уравнение (1). При исследовании его приходится рассматривать также и предельные условия для функции f , причем эти условия тоже однородны, т. е. таковы, что им удовлетворяет $f = 0$. Однородное уравнение с однородными предельными условиями составляют так называемую однородную задачу.

При произвольном значении параметра λ однородная задача, вообще говоря, не имеет решения, отличного от очевидного решения: $f = 0$ тождественно. Решение существует лишь при некоторых определенных значениях λ ; эти значения могут представлять либо ряд отдельных чисел $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots$, либо все числа в некотором сплошном промежутке. Эти исключительные значения параметра λ мы будем называть собственными значениями оператора, а соответствующие им решения однородной задачи — собственными функциями. В математической литературе приняты другие термины, а именно, «характеристические числа» и «фундаментальные функции»; эти термины не являются, однако, удобными для физических приложений. Совокупность собственных значений данного оператора называется его спектром, при этом ряд отдельных собственных значений называется точечным спектром, а собственные значения, лежащие в сплошном промежутке, — сплошным спектром. Собственные функции, принадлежащие к точечному спектру, обладают тем свойством, что сумма

$$\sum \bar{f}f$$

или интеграл

$$\int \bar{f}f d\tau,$$

распространенные на все значения независимых переменных, сходятся и представляют конечные числа, тогда как для собственных функций, принадлежащих к сплошному спектру, эти выражения обращаются в бесконечность. В последнем случае рассматривают, вместо самих собственных функций, их интегралы по параметру λ , взятые по бесконечно малому участку сплошного спектра; если в предыдущих формулах подставить

вместо f такой интеграл, то получатся выражения, которые остаются конечными.

Докажем следующую общую теорему.

Собственные значения самосопряженного оператора вещественны.

Пусть f есть решение уравнения (1). Умножим обе части уравнения на \bar{f} и возьмем сумму или интеграл по всем значениям независимых переменных. Мы получим

$$\sum \bar{f} L f = \lambda \sum \bar{f} f$$

или

$$\int \bar{f} L f d\tau = \lambda \int \bar{f} f d\tau,$$

откуда

$$\lambda = \frac{\sum \bar{f} L f}{\sum \bar{f} f}, \quad (3)$$

или

$$\lambda = \frac{\int \bar{f} L f d\tau}{\int \bar{f} f d\tau}. \quad (3^*)$$

Знаменатель дроби для λ есть, очевидно, вещественное положительное число. Покажем, что и числитель его — число вещественное. В самом деле, мнимая часть числителя равна

$$\frac{1}{2i} \sum [\bar{f} L f - (\overline{L f}) f]$$

или

$$\frac{1}{2i} \int [\bar{f} L f - (\overline{L f}) f] d\tau,$$

а это выражение, по определению самосопряженного оператора, равно нулю. Следовательно, числитель, а значит, и все выражение для λ вещественно, что и требовалось доказать.

В некоторых случаях формула (3) позволяет судить и о знаке собственных значений оператора. Выпишем формулу (3*) для оператора Лапласа. Имеем

$$\lambda = \frac{\int \bar{f} \Delta f d\tau}{\int \bar{f} f d\tau} = - \frac{\int \text{grad } \bar{f} \cdot \text{grad } f d\tau}{\int \bar{f} f d\tau}.$$

Оба интеграла в последней дроби положительны, а перед дробью стоит знак минус. Следовательно, собственные значения оператора Лапласа отрицательны.

Примеры нахождения собственных значений и функций операторов будут постоянно встречаться на протяжении всей книги, так что нет необходимости рассматривать их здесь отдельно.

§ 6. Интеграл Стильтьеса и оператор умножения на независимую переменную

Напомним сперва обычное определение интеграла как предела суммы. Разобьем промежуток интегрирования от λ_0 до λ на более мелкие промежутки, вставляя числа $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n-1}, \lambda_n = \lambda$, и будем беспрестанно увеличивать их число так, чтобы даже наибольший из мелких промежутков стремился к нулю. Тогда интеграл от λ_0 до λ можно определить как предел суммы

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda} f(\lambda) d\lambda = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n f(\lambda_i) \Delta\lambda_i, \quad (1)$$

где

$$\Delta\lambda_i = \lambda_i - \lambda_{i-1}.$$

Переходя к интегралу Стильтьеса (Stieltjes), положим, что $\rho(\lambda)$ есть некоторая монотонная возрастающая функция или разность двух монотонных функций, и составим сумму

$$\sum_{i=1}^n f(\lambda_i) \Delta\rho(\lambda_i),$$

где

$$\Delta\rho(\lambda_i) = \rho(\lambda_i) - \rho(\lambda_{i-1}).$$

Интеграл Стильтьеса определяется как предел этой суммы при бесконечном дроблении промежутка и записывается в виде

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda} f(\lambda) d\rho(\lambda) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n f(\lambda_i) \Delta\rho(\lambda_i). \quad (2)$$

Когда функция $\rho(\lambda)$ непрерывна и имеет ограниченную производную, то с точностью до величины высших порядков малости относительно $\Delta\lambda_i$, исчезающих при переходе к пределу, можно положить

$$\Delta\rho(\lambda_i) = \rho'(\lambda_i) \Delta\lambda_i.$$

Тогда выражение (2) переходит в

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda} f(\lambda) d\rho(\lambda) = \int_{\lambda_0}^{\lambda} f(\lambda) \rho'(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

так что интеграл Стильтьеса переходит в обыкновенный интеграл. Но интеграл Стильтьеса может иметь смысл и тогда, когда

функция $\rho(\lambda)$ разрывна, т. е. имеет скачки. С таким именно случаем мы имеем дело при исследовании оператора умножения на независимую переменную, если эта переменная непрерывна.

Рассмотрим подробнее этот оператор. Уравнение для его собственных функций есть

$$xf(x, \lambda) = \lambda f(x, \lambda). \quad (4)$$

Этому уравнению мы никакой функцией в собственном смысле слова удовлетворить не можем, так как пришлось бы предположить, что $f(x, \lambda)$ равно нулю при всех значениях x , кроме $x = \lambda$. Вместо уравнения (4) рассмотрим интеграл от него, взятый (формально) по λ

$$x \int_{\lambda_0}^{\lambda} f(x, \lambda) d\lambda = \int_{\lambda_0}^{\lambda} \lambda f(x, \lambda) d\lambda. \quad (5)$$

Положим здесь

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda} f(x, \lambda) d\lambda = F(x, \lambda) \quad (6)$$

и напомним (5) в виде

$$x \int_{\lambda_0}^{\lambda} d_{\lambda} F(x, \lambda) = \int_{\lambda_0}^{\lambda} \lambda d_{\lambda} F(x, \lambda), \quad (7)$$

где интеграл следует понимать в смысле Стильтьеса. Этому уравнению можно удовлетворить, положив

$$\left. \begin{aligned} F(x, \lambda) &= 1, & \lambda &\geq x, \\ F(x, \lambda) &= 0, & \lambda &< x. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

В самом деле, все приращения

$$\Delta F(x, \lambda_i) = F(x, \lambda_{i+1}) - F(x, \lambda_i)$$

будут равны нулю, кроме одного, которое равно единице и соответствует тем значениям λ_i и λ_{i+1} , которые удовлетворяют неравенствам

$$\lambda_i < x < \lambda_{i+1}.$$

При бесконечном дроблении промежутка это λ_i приближается к x , и в пределе выполняется уравнение (7).

Таким образом, собственная функция $f(x, \lambda)$ оператора умножения на непрерывную независимую переменную не существует, но существует функция $F(x, \lambda)$, соответствующая интегралу от $f(x, \lambda)$, взятому по параметру λ .

Если независимая переменная x прерывна и принимает ряд значений

$$x_1, x_2, \dots, x_n, \dots,$$

то уравнение (4), которое мы напомним в виде совокупности уравнений

$$x_n f(x_n, \lambda) = \lambda f(x_n, \lambda) \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (9)$$

имеет решение в обычном смысле. В самом деле, положим

$$\left. \begin{aligned} f(x_n, \lambda) &= 1, \text{ если } \lambda = x_n, \\ f(x_n, \lambda) &= 0, \text{ если } \lambda \neq x_n. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Уравнение (9), очевидно, удовлетворится. Собственными значениями будут здесь, очевидно,

$$\lambda_n = x_n, \quad (11)$$

а собственными функциями будут

$$f(x_n, \lambda_m) = \delta_{nm}. \quad (10^*)$$

§ 7. Ортогональность и нормировка собственных функций

Рассмотрим оператор, обладающий точечным спектром, и выпишем уравнения для собственных функций f_n и f_m , соответствующих двум различным собственным значениям λ_n и λ_m

$$L f_m = \lambda_m f_m, \quad L f_n = \lambda_n f_n. \quad (1)$$

По определению самосопряженности оператора имеем

$$\int [\bar{f}_n L f_m - (\bar{L} f_n) f_m] d\tau = 0. \quad (2)$$

Пользуясь уравнениями (1), получаем отсюда

$$(\lambda_m - \lambda_n) \int \bar{f}_n f_m d\tau = 0. \quad (3)$$

Так как по предположению $\lambda_m \neq \lambda_n$, то отсюда следуют

$$\int \bar{f}_n f_m d\tau = 0 \quad (n \neq m). \quad (4)$$

Это свойство называют ортогональностью. Таким образом, *собственные функции, относящиеся к различным собственным значениям оператора, обладают свойством ортогональности.*

Так как собственные функции оператора удовлетворяют однородному уравнению, то, будучи умноженными на произ-

вольный множитель, они будут также ему удовлетворять. Этот множитель можно выбрать так, чтобы выполнялось равенство

$$\int \bar{f}_n f_n d\tau = 1. \quad (5)$$

Такой выбор множителя называется н о р м и р о в к о й, а самые функции, удовлетворяющие условию (5), называются н о р м и р о в а н н ы м и. Нормировочный множитель остается не вполне определенным, так как если заменить f_n на $f'_n = e^{i\alpha_n} f_n$, где α_n вещественно, то \bar{f}_n заменится на $\bar{f}'_n = e^{-i\alpha_n} \bar{f}_n$ и условие (5) будет по-прежнему выполняться.

Свойства ортогональности и нормировки можно записать в виде одной формулы

$$\int \bar{f}_n f_m d\tau = \delta_{nm}. \quad (6)$$

Собственному значению оператора может соответствовать либо одна, либо несколько собственных функций, а именно, столько, сколько линейно-независимых решений имеет для данного $\lambda = \lambda_n$ уравнение

$$Lf = \lambda_n f.$$

Число решений (обозначим его через s) может зависеть от n . Пусть эти решения будут

$$f_{n1}, f_{n2}, \dots, f_{ns}. \quad (7)$$

Тогда, очевидно, любая линейная комбинация их

$$f_n = a_1 f_{n1} + a_2 f_{n2} + \dots + a_s f_{ns} \quad (8)$$

будет тоже решением этого уравнения. Функции (7) могут и не быть ортогональными друг к другу, но мы их всегда можем заменить такими линейными комбинациями вида (8), которые были бы ортогональны, а также и нормированы. Предположим, что это уже сделано: тогда f_{nl} и f_{nk} будут для $n = m$ удовлетворять условию

$$\int \bar{f}_{nl} f_{nk} d\tau = \delta_{lk} \quad (l, k = 1, 2, \dots, s). \quad (9)$$

Иногда удобно обозначать всю совокупность функций (7) одним символом f_n . Тогда условие (9) можно по-прежнему записывать в виде (5), причем под обеими частями равенства нужно разуметь матрицы с элементами (9).

Условие (9) не вполне определяет выбор функций f_{nl} . В самом деле, если мы положим

$$f'_{nk} = \sum_{l=1}^s a_{kl} f_{nl}, \quad (10)$$

где a_{kl} удовлетворяют уравнениям

$$\sum_{i=1}^s \bar{a}_{ki} a_{li} = \delta_{kl}, \quad (11)$$

то условия (9) будут по-прежнему выполняться. Матрица A с элементами a_{ki} , удовлетворяющими условиям (11), называется, как мы знаем, унитарной. Тем же именем называется подстановка, произведенная посредством унитарной матрицы. Пользуясь этим термином, мы можем сказать, что в случае кратного собственного значения собственные функции определены с точностью до унитарной подстановки.

Рассмотрим теперь оператор, обладающий сплошным спектром. Напишем уравнение для собственных функций

$$Lf(x, \lambda) = \lambda f(x, \lambda) \quad (12)$$

и возьмем интеграл от обеих частей по λ сперва по участку от λ_1 до $\lambda_1 + \Delta_1 \lambda$, а затем по участку от λ_2 до $\lambda_2 + \Delta_2 \lambda$. Полагая, как это мы делали при рассмотрении интеграла Стильтьеса,

$$F(x, \lambda) = \int_{\lambda_0}^{\lambda} f(x, \lambda) d\lambda, \quad (13)$$

получим

$$L[\Delta_1 F(x, \lambda)] = \int_{\lambda_1}^{\lambda_1 + \Delta_1 \lambda} \lambda d_\lambda F(x, \lambda) \quad (14)$$

и

$$L[\Delta_2 F(x, \lambda)] = \int_{\lambda_2}^{\lambda_2 + \Delta_2 \lambda} \lambda d_\lambda F(x, \lambda), \quad (14^*)$$

где мы положили для краткости

$$\Delta_k F(x, \lambda) = F(x, \lambda_k + \Delta_k \lambda) - F(x, \lambda_k) \quad (k = 1, 2). \quad (15)$$

Величины $\Delta_k F$ называются собственными дифференциалами. Рассматриваемые как функции от x собственные дифференциалы будут обладать интегрируемым квадратом, тогда как самые функции $f(x, \lambda)$ им не обладают.

Умножим уравнение (14) на $\overline{\Delta_2 F}$, а уравнение, сопряженное с (14*), на $\Delta_1 F$, вычтем их друг из друга и проинтегрируем. Слева мы получим нуль, а справа

$$\int d\tau \int_{\lambda_1}^{\lambda_2 + \Delta_2 \lambda} \int_{\lambda_1 + \Delta_1 \lambda}^{\lambda_2} (\lambda - \mu) d_\mu \overline{F(x, \mu)} d_\lambda F(x, \lambda) = 0. \quad (16)$$

Это уравнение справедливо для каких угодно значений λ_1 , λ_2 , $\Delta_1\lambda$ и $\Delta_2\lambda$. Предположим теперь, что промежутки $\Delta_1\lambda$ и $\Delta_2\lambda$ разделены конечным интервалом, и будем считать их бесконечно малыми. С точностью до бесконечно малых мы можем заменить тогда разность $\lambda - \mu$ на $\lambda_1 - \lambda_2$. Так как эта величина отлична от нуля, мы можем на нее сократить и получим

$$\int \Delta_2 \bar{F} \Delta_1 F d\tau = 0. \quad (17)$$

Таким образом, *собственные дифференциалы, соответствующие различным промежуткам, обладают свойством ортогональности.*

Предположим теперь, что участки Δ_1 и Δ_2 совпадают, и рассмотрим интеграл

$$J = \int \Delta \bar{F} \Delta F d\tau. \quad (18)$$

Выберем произвольно два числа λ_1 и λ_2 так, чтобы участок лежал внутри промежутка λ_1 и λ_2 , т. е.

$$\lambda_1 < \lambda < \lambda + \Delta\lambda < \lambda_2.$$

В силу ортогональности собственных дифференциалов, относящихся к различным промежуткам, величина интеграла J не изменится, если мы прибавим к нему выражение

$$\int \Delta \bar{F} \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda} f(x, \lambda) d\lambda \right) d\tau + \int \Delta F \left(\int_{\lambda + \Delta\lambda}^{\lambda_2} f(x, \lambda) d\lambda \right) d\tau.$$

Следовательно, интеграл равен

$$J = \int \Delta \bar{F} [F(x, \lambda_2) - F(x, \lambda_1)] d\tau. \quad (19)$$

Отсюда видно, что интеграл J будет первого порядка малости относительно $\Delta\lambda$, а не второго, как это можно было думать. Его можно нормировать так, чтобы было

$$\lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\lambda} \int |\Delta F|^2 d\tau = 1. \quad (20)$$

В этом и состоит обычное условие нормировки для сплошного спектра. Оно выполняется, например, функцией $F(x, \lambda)$, рассмотренной в § 6.

§ 8. Разложение по собственным функциям. Замкнутость системы функций

Рассмотрим собственные функции

$$f_n(x) = f(x, \lambda_n) \quad (1)$$

оператора с точечным спектром: мы предположим их нормированными. Пусть $f(x)$ есть произвольная функция с интегрируе-

мым квадратом. Постараемся разложить ее в ряд по функциям $f_n(x)$. Для этого положим

$$f(x) = \sum_{k=0}^n a_k f_k(x) + R_n(x). \quad (2)$$

Сумма представляет собой первые n членов разложения, а $R_n(x)$ — остаток. Коэффициенты a_k будем выбирать так, чтобы получить возможно меньшую погрешность, причем за меру погрешности примем интеграл

$$\rho_n = \int |R_n(x)|^2 dx, \quad (3)$$

который равен

$$\rho_n = \int \left| f(x) - \sum_{k=0}^n a_k f_k(x) \right|^2 dx. \quad (4)$$

Этот интеграл представляет квадратичную функцию относительно неизвестных a_k . Мы будем искать минимум этой функции, для чего приравняем нулю производные от нее по a_k . Мы имеем, в силу ортогональности собственных функций,

$$\begin{aligned} \rho_n = \int |f(x)|^2 dx - \sum_{k=0}^n a_k \int \bar{f}(x) f_k(x) dx - \\ - \sum_{k=0}^n \bar{a}_k \int f(x) \bar{f}_k(x) dx + \sum_{k=0}^n \bar{a}_k a_k. \end{aligned} \quad (5)$$

Легко убедиться, что мы можем дифференцировать по \bar{a}_k и a_k , как если бы это были независимые переменные. Приравнявая нулю производную по \bar{a}_k , получим следующее выражение для коэффициента разложения a_k :

$$a_k = \int \bar{f}_k(x) f(x) dx. \quad (6)$$

С этим значением a_k выражение для среднего квадрата погрешности ρ_n напишется

$$\rho_n = \int |f(x)|^2 dx - \sum_{k=0}^n |a_k|^2. \quad (7)$$

Так как величина ρ_n по определению не может быть отрицательной, то для всякого n мы имеем неравенство

$$\sum_{k=0}^n |a_k|^2 \leq \int |f(x)|^2 dx. \quad (8)$$

Если для всякой функции $f(x)$ с интегрируемым квадратом в пределе имеет место равенство

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \rho_n = 0 \quad (9)$$

или, что то же,

$$\sum_{k=0}^{\infty} |a_k|^2 = \int |f(x)|^2 dx, \quad (10)$$

то система функций $f_h(x)$ называется замкнутой. Название это происходит от того, что тогда нельзя найти такой функции $f(x)$, которая была бы ортогональной ко всем функциям $f_h(x)$. В самом деле, для такой функции все a_h , а следовательно и интеграл $\int |f(x)|^2 dx$, были бы равны нулю, а это возможно только, если сама функция $f(x)$ равна нулю (за исключением разве отдельных точек).

Равенство (9) означает, что в пределе остаточный член $R_n(x)$ обращается в нуль (кроме, может быть, отдельных точек), так что имеет место разложение в ряд

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n f_n(x). \quad (11)$$

Если другая функция $g(x)$ разлагается в ряд

$$g(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n f_n(x), \quad (12)$$

то имеет место равенство

$$\int \bar{f}(x) g(x) dx = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{a}_n b_n, \quad (13)$$

представляющее собой обобщение формулы замкнутости.

В математике доказывается для операторов весьма общего вида, что *совокупность собственных функций представляет замкнутую систему*.

Если собственные значения оператора кратные, то в разложении

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n f_n(x) \quad (11)$$

каждый член

$$a_n f_n(x)$$

нужно заменить суммой членов

$$a_{n1} f_{n1}(x) + a_{n2} f_{n2}(x) + \dots + a_{ns} f_{ns}(x), \quad (14^*)$$

где

$$a_{nl} = \int \bar{f}_{nl}(x) f(x) dx. \quad (15)$$

В случае сплошного спектра деленные на $\sqrt{\Delta\lambda}$ собственные дифференциалы

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta\lambda}} \Delta F(x, \lambda) \quad (16)$$

обладают всеми свойствами ортогональной и нормированной системы функций. Поэтому мы можем написать разложение в виде

$$f(x) = \sum_{\lambda} a(\lambda) \frac{1}{\sqrt{\Delta\lambda}} \Delta F(x, \lambda), \quad (17)$$

где

$$a(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{\Delta\lambda}} \int \Delta \bar{F}(x, \lambda) f(x) dx \quad (18)$$

или, после перехода к пределу $\Delta\lambda \rightarrow 0$,

$$f(x) = \int c(\lambda) d_{\lambda} F(x, \lambda), \quad (19)$$

где

$$c(\lambda) = \lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\lambda} \int \Delta \bar{F}(x, \lambda) f(x) dx. \quad (20)$$

В некоторых случаях эти формулы можно заменить более простыми

$$\left. \begin{aligned} f(x) &= \int c(\lambda) f(x, \lambda) d\lambda, \\ c(\lambda) &= \int \bar{f}(x, \lambda) f(x) dx. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Эти формулы представляют разложение в интеграл, аналогичный интегралу Фурье (Fourier), который представляет их частный случай.

Для сплошного спектра формула замкнутости напишется

$$\int |f(x)|^2 dx = \int |c(\lambda)|^2 d\lambda, \quad (22)$$

или если $b(\lambda)$ есть «коэффициент разложения» другой функции $g(x)$ (аналогичный $c(\lambda)$ для $f(x)$), то

$$\int \bar{f}(x) g(x) dx = \int \bar{c}(\lambda) b(\lambda) d\lambda. \quad (23)$$

Если оператор имеет, кроме точечного, сплошной спектр, то в разложение по его собственным функциям, а также в формулу замкнутости будет входить кроме суммы еще и интеграл.

Г л а в а III

ФИЗИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОПЕРАТОРОВ

§ 1. Толкование собственных значений оператора

В начале предыдущей главы мы указывали, что в квантовой механике операторы сопоставляются физическим величинам. Выясним здесь, в чем состоит это сопоставление. Мы видели, что каждый оператор обладает определенными собственными значениями и собственными функциями, и нам предстоит теперь выяснить физический смысл этих математических понятий. Мы начнем с толкования собственных значений как понятия более простого, и примем следующую гипотезу.

Собственные значения оператора, сопоставляемого данной механической величине, суть те значения, которые может принять эта величина в условиях, создаваемых ее измерением.

Необходимо подчеркнуть, что оговорка, касающаяся условий, при которых величина принимает данные значения, является существенной. При измерении другой величины, относящейся не к той же самой группе (см. гл. I), что и данная, создаются новые условия, в которых данная величина может не иметь определенного значения. Но измеряя данную величину, мы создаем такие условия опыта, что в результате измерения должно обязательно получиться одно из собственных значений ее оператора. Указанное толкование мы можем формулировать короче следующим образом: собственные значения оператора суть собственные значения соответствующей физической величины.

Отсюда вытекает следующее ограничение, которое должно быть наложено на вид оператора для вещественной физической величины. Так как все наблюдаемые значения такой величины вещественны, то ее оператор должен иметь только вещественные собственные значения, следовательно, он должен быть самосопряженным.

Вещественная физическая величина описывается самосопряженным линейным оператором.

Мы знаем, что оператор может иметь как точечный, так и сплошной спектр; поэтому посредством операторов могут описываться величины, принимающие как отдельные значения, так и значения в некотором сплошном промежутке. По этому поводу заметим, что старая квантовая механика могла формулировать «квантовые условия» лишь для величин, меняющихся скачками, и совершенно не охватывала случая непрерывно меняющихся величин.

§ 2. Скобки Пуассона

Возникает теперь вопрос: как найти оператор для данной физической величины? Здесь могут служить две руководящие идеи. Во-первых, спектр собственных значений оператора должен совпадать с совокупностью наблюдаемых значений физической величины. Во-вторых, соотношения между операторами должны правильно передавать соотношения между физическими величинами. Существенную роль в сопоставлении операторов физическим величинам играет аналогия с классической механикой. Однако этой аналогией нужно пользоваться с осторожностью, так как она может оказаться не полной.

В классической механике механическая система может быть описана при помощи так называемых канонических переменных, т. е. обобщенных координат q_1, q_2, \dots, q_n и обобщенных моментов p_1, p_2, \dots, p_n . Определение понятия «канонической сопряженности» координат и моментов может быть сделано при помощи так называемых скобок Пуассона. Напомним определение скобок Пуассона. Классические уравнения Гамильтона (Hamilton) имеют вид

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (1)$$

Пусть F есть некоторая функция от координат, моментов и времени

$$F = F(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n; t). \quad (2)$$

Составим полную производную от нее по времени

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial q_k} \frac{dq_k}{dt} + \frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{dp_k}{dt} \right). \quad (3)$$

Если мы подставим сюда вместо $\frac{dq_k}{dt}$ и $\frac{dp_k}{dt}$ их выражения из уравнений Гамильтона, мы получим

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \quad (4)$$

где символом $[H, F]$ обозначено выражение

$$[H, F] = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial F}{\partial q_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial F}{\partial p_k} \right), \quad (5)$$

которое и называется скобками Пуассона для величин H и F . Аналогично определяются скобки Пуассона для любой пары величин F и G :

$$[F, G] = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{\partial G}{\partial q_k} - \frac{\partial F}{\partial q_k} \frac{\partial G}{\partial p_k} \right). \quad (6)$$

Основное свойство скобок Пуассона состоит в инвариантности их относительно любого преобразования переменных p_k и q_k , оставляющего неизменным вид Гамильтоновых уравнений (так называемого касательного преобразования). Кроме того, скобки Пуассона обладают следующими свойствами, которые легко выводятся из их определения:

$$[F, G] = -[G, F], \quad (7)$$

$$[F, c] = 0, \quad (8)$$

где c есть постоянная, не зависящая от p_k и от q_k .

Далее

$$[F_1 + F_2, G] = [F_1, G] + [F_2, G], \quad (9)$$

$$[F_1 F_2, G] = F_1 [F_2, G] + [F_1, G] F_2. \quad (10)$$

Наконец, имеет место тождество

$$[F, [G, L]] + [G, [L, F]] + [L, [F, G]] = 0. \quad (11)$$

Для обобщенных координат и моментов скобки Пуассона равны

$$[q_k, q_l] = 0, \quad [p_k, p_l] = 0, \quad [p_k, q_l] = \delta_{kl}. \quad (12)$$

Эти последние равенства и могут служить определением канонической сопряженности координат и моментов в классической механике.

Как мы уже отметили, соотношения, сформулированные при помощи скобок Пуассона (например, выражение для полной производной по времени), не зависят от выбора обобщенных координат и моментов. В виду этого можно ожидать, что, поскольку имеется аналогия между классической и квантовой механикой, то и в этой последней должно существовать понятие, аналогичное классическим скобкам Пуассона.

Вид этих квантовых скобок Пуассона был найден Дираком (Dirac) на основании начала соответствия Бора, причем исходной точкой служила классическая формула (6). Мы приведем

здесь другой вывод, также принадлежащий Дираку и основанный на предположении, что квантовые скобки Пуассона для любых некоммутативных операторов должны обладать всеми свойствами (7) — (11).

Выпишем формулу (10) и аналогичную формулу, получаемую из нее путем замены букв F_1 и F_2 на G_1 и G_2 , и G на F и использования свойства (7).

$$[F_1 F_2, G] = F_1 [F_2, G] + [F_1, G] F_2, \quad (10)$$

$$[F, G_1 G_2] = G_1 [F, G_2] + [F, G_1] G_2. \quad (10^*)$$

Мы будем считать здесь F и G некоммутативными операторами, так что порядок множителей в (10) не будет безразличен. Мы предположим, что порядок множителей выбран именно так, как написано в формуле (10). Это можно мотивировать следующим образом. Если $G = H$, то формула (10) соответствует, по крайней мере в классической механике, правилу дифференцирования произведения $F_1 F_2$ по времени. Имея же дело с некоммутативными операторами, необходимо при дифференцировании сохранять порядок множителей, как это и принято в формуле (10), где F_1 всегда стоит слева от F_2 .

Положим в (10) $G = G_1 G_2$. Применяя (10*), можем формулу (10) написать в виде

$$[F_1 F_2, G_1 G_2] = F_1 G_1 [F_2, G_2] + F_1 [F_2, G_1] G_2 + G_1 [F_1, G_2] F_2 + [F_1, G_1] G_2 F_2. \quad (13)$$

С другой стороны, положим в (10*) $F = F_1 F_2$ и применим (10). Мы будем иметь

$$[F_1 F_2, G_1 G_2] = G_1 F_1 [F_2, G_2] + G_1 [F_1, G_2] F_2 + F_1 [F_2, G_1] G_2 + [F_1, G_1] F_2 G_2. \quad (13^*)$$

Мы получили для одного и того же оператора $[F_1 F_2, G_1 G_2]$ два различных выражения, которые должны равняться друг другу тождественно, т.е. при любом виде операторов F и G . Приравнявая их, получаем

$$(F_1 G_1 - G_1 F_1) [F_2, G_2] = [F_1, G_1] (F_2 G_2 - G_2 F_2). \quad (14)$$

Это выражение будет тождеством только в том случае, если для любых двух операторов

$$[F, G] = c (FG - GF), \quad (15)$$

где c есть оператор, коммутирующий с любым другим оператором. Но этим свойством обладает лишь оператор умножения на постоянную. Следовательно, c есть постоянная. Легко видеть, что эта постоянная должна быть чисто мнимой. В самом деле,

мы должны потребовать, чтобы скобки Пуассона от двух вещественных величин были вещественны. Следовательно, если F и G самосопряженны, то и $[F, G]$ должно быть самосопряженным. Но мы имеем [см. формулу (8) § 4 гл. II]

$$[F, G]^+ = \bar{c} (G^+ F^+ - F^+ G^+) = -\bar{c} (FG - GF). \quad (15^*)$$

Чтобы (15*) совпадало с (15), необходимо, чтобы $\bar{c} = -c$, откуда

$$c = \frac{i}{\hbar}, \quad (16)$$

где \hbar вещественно. Таким образом,

$$[F, G] = \frac{i}{\hbar} (FG - GF). \quad (17)$$

Покажем, что это выражение удовлетворяет всем условиям (7)–(11). Справедливость равенств (7), (8), (9) очевидна. Далее, имеем

$$\frac{i}{\hbar} (F_1 F_2 G - G F_1 F_2) = \frac{i}{\hbar} F_1 (F_2 G - G F_2) + \frac{i}{\hbar} (F_1 G - G F_1) F_2,$$

т. е. равенство (10). Наконец, для доказательства (11) достаточно в очевидном тождестве

$$\begin{aligned} FGL + GLF + LFG + LGF + FLG + GFL - \\ - FGL - GLF - LFG - LGF - FLG - GFL = 0 \end{aligned}$$

сгруппировать надлежащим образом члены. Таким образом, можно считать доказанным, что квантовые скобки Пуассона имеют вид (17). Остается определить вещественную постоянную \hbar' . Чтобы скобки Пуассона имели правильную размерность, необходимо, чтобы \hbar' имело размерность действия. Чтобы найти численное значение \hbar' , можно было бы оставляя его неопределенным, построить нужные операторы и затем получить \hbar' из сравнения теории с опытом, например, из сравнения собственных значений оператора энергии с экспериментально наблюдаемыми уровнями энергии. При этом получилось бы

$$\hbar' = \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h = 6,624 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}, \quad (18)$$

где h есть постоянная Планка. Мы будем с самого начала разуметь под \hbar' эту величину.

Знание квантовых скобок Пуассона позволяет использовать имеющуюся аналогию между классической и квантовой механикой для установления вида квантовых операторов. О том, в какой мере эта аналогия действительно имеет место, можно будет судить, сравнивая теорию с опытом.

§ 3. Операторы для координат и моментов

Вид оператора для данной физической величины зависит от выбора независимых переменных в функциях, к которым он применяется. При этом оператор для независимой переменной есть всегда умножение на эту переменную. Это вытекает из требования, чтобы собственные значения любой физической величины совпадали с собственными значениями ее оператора (см. § 6 предыдущей главы).

Например, если в системе с одной степенью свободы за независимую переменную взята координата x так, что операторы действуют на функции от x , то оператором для координаты будет умножение на x . Если бы мы вместо координаты взяли за независимую переменную другую величину, например, энергию, то оператор для энергии имел бы вид умножения, тогда как оператор для координаты имел бы другой, более сложный вид *).

При рассмотрении системы с несколькими степенями свободы может возникнуть вопрос, какие величины можно брать за независимые переменные и можно ли брать в качестве таковых любую комбинацию величин (например, энергию, одну из координат и одну из составляющих количества движения для системы с тремя степенями свободы). Ответить на этот вопрос можно при помощи следующего рассуждения. Операторы для независимых переменных представляют простое умножение и, следовательно, коммутативны; но это значит, что *в качестве независимых переменных можно брать только такие величины, операторы которых между собою коммутируют*. Судить же о том, какие величины коммутируют и какие — нет, мы можем на основании аналогии между классическими и квантовыми скобками Пуассона.

Электрон описывается в классической механике как материальная точка, обладающая тремя степенями свободы. Координаты электрона обозначим через

$$x = x_1, \quad y = x_2, \quad z = x_3 \quad (1)$$

и моменты, соответствующие этим координатам, через

$$p_x = p_1, \quad p_y = p_2, \quad p_z = p_3. \quad (2)$$

Классические скобки Пуассона для этих величин равны

$$[x_k, x_l] = 0, \quad [p_k, p_l] = 0, \quad [p_k, x_l] = \delta_{kl}. \quad (3)$$

Постараемся перевести это описание на язык квантовой механики. Мы предположим, что квантовые скобки Пуассона имеют тот же вид, что и классические, причем под операторами 0 и 1,

*) См. пример в § 6 гл. I ч. II.

стоящими в правых частях равенств (3), мы будем разумеать операторы умножения на 0 и на 1. Если мы будем считать, что координаты электрона могут принимать все вещественные значения от $-\infty$ до $+\infty$, то уравнения (3) позволят нам найти вид операторов для x_k и p_k .

Прежде всего уравнения (3) показывают, что операторы для x_1, x_2, x_3 переместительны между собой; следовательно, мы их можем взять за независимые переменные, так что объектом действия всех операторов будут функции

$$\psi(x, y, z) = \psi(x_1, x_2, x_3). \quad (4)$$

Далее, уравнения (3) дают

$$\left. \begin{aligned} \frac{i}{\hbar} (p_x x - x p_x) \psi &= \psi, \\ \frac{i}{\hbar} (p_y y - y p_y) \psi &= \psi, \\ \frac{i}{\hbar} (p_z z - z p_z) \psi &= \psi. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Операторы

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (6)$$

являются, как мы знаем, самосопряженными и удовлетворяют этим уравнениям, так как мы имеем, по сокращении на \hbar ,

$$[p_x, x] \psi = \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) - x \frac{\partial \psi}{\partial x} = \psi \quad (7)$$

и аналогично для координат y и z .

Чтобы найти самый общий вид операторов p_x, p_y, p_z , положим

$$p'_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + q_x, \quad p'_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} + q_y, \quad p'_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} + q_z. \quad (8)$$

Из уравнений (3) следует тогда, что

$$q_k x_l - x_l q_k = 0 \quad (k, l = 1, 2, 3), \quad (9)$$

т. е. что q_x, q_y, q_z переместительны с x, y, z . Кроме того, они должны быть самосопряженными. Следовательно, они представляют операторы умножения на вещественные функции от x, y, z так, что, например,

$$p'_x \psi' = -i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial x} + q_x(x, y, z) \psi'. \quad (10)$$

Но p'_x, p'_y, p'_z должны также удовлетворять условиям

$$[p'_k, p'_l] = \frac{i}{\hbar} (p'_k p'_l - p'_l p'_k) = 0$$

или

$$\frac{\partial}{\partial x_k} (q_l \psi') + q_k \frac{\partial \psi'}{\partial x_l} - \frac{\partial}{\partial x_l} (q_k \psi') - q_l \frac{\partial \psi'}{\partial x_k} = 0,$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial q_l}{\partial x_k} - \frac{\partial q_k}{\partial x_l} \right) \psi' = 0,$$

откуда

$$\frac{\partial q_l}{\partial x_k} - \frac{\partial q_k}{\partial x_l} = 0. \quad (11)$$

Следовательно, q_x, q_y, q_z суть частные производные по x, y, z от одной и той же вещественной функции от координат, так что

$$\left. \begin{aligned} p'_x \psi' &= -i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial x} \psi', \\ p'_y \psi' &= -i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial y} \psi', \\ p'_z \psi' &= -i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial z} + \frac{\partial f}{\partial z} \psi'. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Покажем теперь, что путем подстановки над функцией ψ мы можем привести операторы (12) к более простому виду (6). В самом деле, положим

$$\psi' = e^{-\frac{i}{\hbar} f(x, y, z)} \psi, \quad (13)$$

$$p_x^* \psi = e^{\frac{i}{\hbar} f} p'_x \psi' = e^{\frac{i}{\hbar} f} p'_x e^{-\frac{i}{\hbar} f} \psi \quad (14)$$

и найдем вид оператора p_x^* . Мы имеем

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = e^{\frac{i}{\hbar} f} \left(-i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial x} \psi' \right) = e^{\frac{i}{\hbar} f} p'_x \psi'. \quad (15)$$

Сравнивая (14) и (15), получаем

$$p_x^* \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Присоединяя сюда аналогичные уравнения для y и z , можем написать

$$p_x^* = p_x, \quad p_y^* = p_y, \quad p_z^* = p_z. \quad (16)$$

Таким образом, преобразованные операторы имеют вид (6). Связь между p_x, p_y, p_z и p'_x, p'_y, p'_z дается формулами

$$\left. \begin{aligned} p_x &= e^{\frac{i}{\hbar} f} p'_x e^{-\frac{i}{\hbar} f}, \\ p_y &= e^{\frac{i}{\hbar} f} p'_y e^{-\frac{i}{\hbar} f}, \\ p_z &= e^{\frac{i}{\hbar} f} p'_z e^{-\frac{i}{\hbar} f}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Мы будем предполагать, что это преобразование сделано с самого начала, так что под операторами для моментов p_x , p_y , p_z , действующими над функциями от координат, мы будем разумеать операторы (6).

То обстоятельство, что оператор для одной и той же физической величины может иметь различный вид [например, (6) и (12)], причем переходу от одного вида к другому [формулы (17)] соответствует определенная подстановка над функцией ψ [формула (13)], является характерным для квантовой механики. На первый взгляд может показаться, что имеющийся здесь произвол влечет за собой неоднозначность ее законов. Однако это не так. Все величины, которые могут быть сравнены с опытом (например, собственные значения операторов), получаются вполне однозначно, так как они инвариантны относительно тех преобразований, которые остаются произвольными. Мы вернемся ниже (в § 12) к этому вопросу.

§ 4. Собственные значения и собственные функции оператора количества движения

Мы установили на основании аналогии с классической механикой, что операторы для прямоугольных составляющих количества движения имеют вид

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (1)$$

Найдем собственные значения и функции этих операторов. Если мы обозначим через p'_x , p'_y , p'_z собственные значения p_x , p_y , p_z , то уравнения для собственных функций напишутся

$$\left. \begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial \psi^{(1)}}{\partial x} &= p'_x \psi^{(1)}, \\ -i\hbar \frac{\partial \psi^{(2)}}{\partial y} &= p'_y \psi^{(2)}, \\ -i\hbar \frac{\partial \psi^{(3)}}{\partial z} &= p'_z \psi^{(3)}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Решение первого из этих уравнений есть

$$\psi^{(1)} = f^{(1)}(y, z) e^{\frac{i}{\hbar} x p'_x}, \quad (3)$$

где $f^{(1)}$ не зависит от x . Чтобы это решение оставалось конечным при всех значениях x , необходимо и достаточно, чтобы p'_x было вещественным числом. Таким образом, собственные значения оператора p_x образуют сплошной спектр в промежутке от

— ∞ до $+\infty$. Аналогично напишутся решения остальных двух уравнений

$$\psi^{(2)} = f^{(2)}(z, x) e^{\frac{i}{\hbar} y p'_u}, \quad \psi^{(3)} = f^{(3)}(x, y) e^{\frac{i}{\hbar} z p'_z}. \quad (3^*)$$

Легко видеть, что три уравнения (2) имеют общее решение

$$\psi^{(1)} = \psi^{(2)} = \psi^{(3)} = \psi, \quad (4)$$

где $\psi = c e^{\frac{i}{\hbar} (x p'_x + y p'_u + z p'_z)}$, причем c есть постоянная, которая может, впрочем, зависеть от p'_x, p'_y, p'_z . Значение этой постоянной мы определим из условия нормировки. Для этого рассмотрим сперва одномерную задачу и положим

$$\psi = c e^{\frac{i}{\hbar} x p}. \quad (5)$$

Условие нормировки в этом случае будет [см. гл. II, § 7, формула (20)]

$$\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta p} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Delta \Psi|^2 dx = 1, \quad (6)$$

где

$$\Delta \Psi = \int_p^{p+\Delta p} \psi(x, p) dp. \quad (7)$$

В данном простом примере можно удовлетворить условию нормировки, считая, что c не зависит от p . Мы имеем

$$\begin{aligned} \Delta \Psi &= c \frac{\hbar}{ix} e^{\frac{i}{\hbar} x p} \left(e^{\frac{i}{\hbar} x \Delta p} - 1 \right) = \\ &= c e^{\frac{i}{\hbar} x \left(p + \frac{1}{2} \Delta p \right)} \cdot \frac{2\hbar}{x} \sin \left(\frac{x \Delta p}{2\hbar} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Далее,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta p} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Delta \Psi|^2 dx &= \frac{4\bar{c}c\hbar^2}{\Delta p} \int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2 \left(\frac{x \Delta p}{2\hbar} \right) \frac{dx}{x^2} = \\ &= 2\hbar \bar{c}c \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = 2\pi \hbar \bar{c}c, \end{aligned} \quad (9)$$

ибо, как известно,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi} d\xi = \pi. \quad (10)$$

Условие (6) дает теперь

$$c = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\alpha}, \quad (11)$$

где α — вещественная постоянная, которую мы можем положить равной нулю.

Таким образом, нормированная функция $\psi(x, p)$ будет

$$\psi(x, p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} x p}. \quad (12)$$

Разложение произвольной функции по собственным функциям оператора p_x напишется, согласно формулам (21) § 8 гл. II,

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} x p} \varphi(p) dp, \quad (13)$$

где

$$\varphi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} x p} f(x) dx. \quad (13^*)$$

Эти формулы представляют собой интегральную теорему Фурье.

Переходя к случаю трех переменных, мы должны будем написать условие нормировки в виде

$$\lim \frac{1}{\Delta p'_x \Delta p'_y \Delta p'_z} \iiint |\Delta \Psi|^2 dx dy dz = 1, \quad (14)$$

где

$$\Delta \Psi = \int_{p'_x}^{p'_x + \Delta p'_x} dp'_x \int_{p'_y}^{p'_y + \Delta p'_y} dp'_y \int_{p'_z}^{p'_z + \Delta p'_z} dp'_z \psi(x, y, z; p'_x, p'_y, p'_z). \quad (15)$$

Условие (14) будет, очевидно, выполнено, если

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z; p'_x, p'_y, p'_z) &= \psi(x; p'_x) \psi(y; p'_y) \psi(z; p'_z) = \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} (x p'_x + y p'_y + z p'_z)}. \end{aligned} \quad (16)$$

Разложение произвольной функции от трех координат напишется теперь в виде тройного интеграла.

§ 5. Квантовое описание состояния системы

Мы видели в § 5 гл. II, что собственное значение оператора выражается через соответствующую собственную функцию по формуле

$$\lambda = \frac{\int \bar{\psi} L \psi d\tau}{\int \bar{\psi} \psi d\tau}, \quad (1)$$

причем в том случае, когда ψ принадлежит к сплошному спектру, нужно брать вместо самой функции собственный дифференциал. Таким образом, задание собственной функции позволяет найти собственное значение соответствующей величины. В этом смысле мы можем сказать, что функция описывает состояние системы.

Правая часть формулы (1) сохраняет смысл и в том случае, когда ψ не есть собственная функция оператора L . Физический смысл выражения (1) для этого случая мы выясним в следующей главе.

Функцию ψ , описывающую состояние системы, мы будем называть волновой функцией. Для выяснения важного понятия об описании состояния системы посредством волновой функции мы рассмотрим следующий пример.

Мы видели, что функция

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(x p'_x + y p'_y + z p'_z)} \quad (2)$$

является одновременно собственной функцией всех трех составляющих p_x , p_y , p_z количества движения. Она описывает, следовательно, такое состояние электрона, в котором

$$p_x = p'_x, \quad p_y = p'_y, \quad p_z = p'_z. \quad (3)$$

Что касается остальных величин, например, координат электрона, то в состоянии, описываемом функцией (2), они не имеют определенных значений, ибо ψ не является собственной функцией операторов для координат.

Таким образом, квантовое описание состояния электрона таково, что в нем только одна группа величин (например, p_x , p_y , p_z) может иметь определенное значение, тогда как другая группа (в нашем примере x , y , z) остается неопределенной. Этот вывод теории находится в связи с отмеченным в начале этой книги обстоятельством, а именно, невозможностью одновременного точного измерения всех величин, которые в классической теории характеризовали состояние электрона.

Возникает вопрос, какие величины могут быть измерены одновременно и какие — нет. Чтобы ответить на этот вопрос, будем рассуждать следующим образом. Результат измерения

должен дать нам знание состояния системы, т. е. некоторую волновую функцию ψ . Если в результате измерения для двух величин L и M получились определенные значения λ и μ , то, согласно сказанному, волновая функция ψ должна быть одновременно собственной функцией как оператора L (для собственного значения λ), так и оператора M (для собственного значения μ). Но для того чтобы два оператора L и M обладали общими собственными функциями, необходимо, чтобы они удовлетворяли некоторым определенным условиям, которые мы сейчас установим.

§ 6. Коммутативность операторов

Пусть $\psi = \psi(x; \lambda, \mu)$ есть общая собственная функция*) операторов L и M , так что

$$\left. \begin{aligned} L\psi &= \lambda\psi, \\ M\psi &= \mu\psi. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Применим к первому равенству оператор M , а ко второму оператор L . Мы получим

$$\begin{aligned} ML\psi &= \lambda \cdot M\psi = \lambda\mu\psi, \\ LM\psi &= \mu \cdot L\psi = \mu\lambda\psi \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$ML\psi(x; \lambda, \mu) = LM\psi(x; \lambda, \mu). \quad (2)$$

Положим теперь, что общие собственные функции образуют замкнутую систему. Тогда произвольную функцию $\psi(x)$ можно разложить в ряд (или интеграл) вида

$$\psi(x) = \sum_{\lambda, \mu} c(\lambda, \mu) \psi(x; \lambda, \mu). \quad (3)$$

Так как равенство (2) справедливо для каждого члена разложения, то (при условии сходимости ряда для $ML\psi$) оно справедливо и для суммы, так что для любой функции ψ

$$ML\psi = LM\psi \quad (4)$$

или

$$ML - LM = 0, \quad (4^*)$$

т. е. операторы L и M коммутативны. Таким образом, мы доказали следующую теорему.

Если общие собственные функции двух операторов L и M образуют замкнутую систему, то операторы коммутативны.

*) Буква x обозначает здесь независимую переменную или совокупность нескольких независимых переменных.

Докажем теперь своего рода обратную теорему.

Если два оператора L и M коммутативны, то они имеют общие собственные функции.

Пусть собственному значению λ оператора L соответствует одна или несколько собственных функций $\psi(x; \lambda, k)$, где значок k служит для того, чтобы отличать разные функции, принадлежащие одному и тому же λ . Тогда самое общее решение уравнения

$$L\psi = \lambda\psi \quad (5)$$

будет

$$\psi = \sum_k c(k) \psi(x; \lambda, k). \quad (6)$$

Применим к уравнению

$$L\psi(x; \lambda, k) = \lambda\psi(x; \lambda, k) \quad (5^*)$$

оператор M . Пользуясь переместительностью L и M , имеем

$$ML\psi = L(M\psi) = \lambda \cdot M\psi. \quad (7)$$

Функция $\psi' = M\psi$ является, таким образом, собственной функцией оператора L , принадлежащей собственному значению λ . Следовательно, она будет линейно выражаться через $\psi(x; \lambda, k')$, так что

$$M\psi(x; \lambda, k) = \sum_{k'} M(k', k) \psi(x; \lambda, k'), \quad (8)$$

где коэффициент $M(k', k)$ должен, очевидно, зависеть кроме k' также и от k . Можно составить теперь такую линейную комбинацию функций $\psi(x; \lambda, k)$ вида (6), которая бы одновременно удовлетворяла уравнению

$$M\psi = \mu\psi. \quad (9)$$

Подставим в (9) выражение (6) и воспользуемся равенством (8). Приравнявая коэффициенты при $\psi(x; \lambda, k)$, получим

$$\sum_{k'} M(k, k') c(k') = \mu c(k). \quad (10)$$

Число s этих уравнений равно числу возможных значений k при данном λ , т. е. равно кратности собственного значения λ . Если обозначить их решения через

$$c^{(1)}(k), \quad c^{(2)}(k), \quad \dots, \quad c^{(s)}(k) \quad (11)$$

и соответствующие им значения μ через

$$\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_s, \quad (12)$$

то функции

$$\psi^*(x, \lambda, \mu_s) = \sum_k c^{(s)}(k) \psi(x; \lambda, k) \quad (13)$$

будут одновременно решениями как уравнения (5), так и уравнения (9), т. е. они будут общими собственными функциями операторов L и M .

Таким образом, теорема доказана. При доказательстве мы предполагали, что собственное значение λ — конечной кратности, так что ему соответствует конечное число собственных функций, но теорема остается справедливой и в случае бесконечной кратности собственного значения.

Физический смысл доказанных теорем заключается в том, что коммутативность операторов служит выражением возможности одновременного измерения соответствующих величин и, обратно, некоммутируемость их показывает невозможность точного одновременного их измерения.

Пример коммутативных операторов с общими собственными функциями был нами рассмотрен в § 4 этой главы.

§ 7. Момент количества движения

В качестве примера некоммутирующих операторов рассмотрим три оператора

$$\left. \begin{aligned} m_x &= y p_z - z p_y, \\ m_y &= z p_x - x p_z, \\ m_z &= x p_y - y p_x, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

составленных из операторов для координат и моментов по той же схеме, как момент количества движения в классической механике. Мы увидим ниже, при рассмотрении квантовых уравнений движения электрона, что выражения (1) можно в самом деле толковать как операторы для момента количества движения.

Составим скобки Пуассона этих операторов с операторами для координат и моментов. Имеем

$$[m_x, x] = \frac{i}{\hbar} (m_x x - x m_x) = 0, \quad (2)$$

так как оператор m_x не содержит дифференцирования по x и, следовательно, коммутативен с умножением на x . Далее

$$\left. \begin{aligned} [m_x, y] &= -z [p_y, y] = -z, \\ [m_x, z] &= y [p_z, z] = y. \end{aligned} \right\} \quad (2^*)$$

Здесь мы воспользовались свойствами скобок Пуассона, известными нам из § 2. Аналогично получаем

$$\left. \begin{aligned} [m_x, p_x] &= 0, \\ [m_x, p_y] &= -p_z, \\ [m_x, p_z] &= p_y. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

При помощи формул (2) и (3) получаем скобки Пуассона для двух различных составляющих момента количества движения

$$[m_x, m_y] = [m_x, z p_x - x p_z] = [m_x, z] p_x - x [m_x, p_z] = \\ = y p_x - x p_y = -m_z.$$

Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} [m_y, m_z] &= -m_x, \\ [m_z, m_x] &= -m_y, \\ [m_x, m_y] &= -m_z. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Полученные нами соотношения в точности совпадают с классическими.

Найдем собственные значения и функции операторов m_x , m_y , m_z . Уравнение для собственных функций m_z напишется

$$\frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = m'_z \psi, \quad (5)$$

где мы обозначили через m'_z собственное значение m_z . Если мы введем цилиндрические координаты ρ , φ , z :

$$x = \rho \cos \varphi, \quad y = \rho \sin \varphi,$$

то уравнение (5) примет вид

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = m'_z \psi. \quad (5^*)$$

Его решение будет, очевидно,

$$\psi = \psi^0(z, \rho) e^{\frac{i}{\hbar} m'_z \varphi}. \quad (6)$$

Чтобы эта функция была однозначной функцией точки в пространстве, необходимо, чтобы она была периодической функцией от φ с периодом 2π . Отсюда

$$m'_z = m_z \hbar \quad (m_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (7)$$

где m_z — целое положительное или отрицательное число или нуль. Таким образом, мы нашли собственные значения и функции для m_z . Аналогично получаются они и для двух других операторов. Чтобы сравнить их между собой, удобно вернуться к прямоугольным координатам. Функция (6) (которую мы обозначим через ψ_3) и собственные функции ψ_1 и ψ_2 для m_x и m_y напишутся

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= f_1(x, \sqrt{y^2 + z^2}) (y + iz)^{m_1}, \\ \psi_2 &= f_2(y, \sqrt{z^2 + x^2}) (z + ix)^{m_2}, \\ \psi_3 &= f_3(z, \sqrt{x^2 + y^2}) (x + iy)^{m_3}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

причем собственные значения суть

$$m'_x = m_1 \hbar, \quad m'_y = m_2 \hbar, \quad m'_z = m_3 \hbar, \quad (9)$$

где m_1, m_2 и m_3 — целые числа.

Мы получили результат, который на первый взгляд может показаться парадоксальным: составляющая момента количества движения по любому направлению может, будучи измерена, принимать лишь значения, целые, кратные определенному числу \hbar . Особенно странным кажется этот факт в виду того, что проекции вектора на бесконечно близкие направления бесконечно мало отличаются друг от друга.

Парадокс этот, однако, легко разъясняется. Прежде всего заметим, что единственная общая собственная функция операторов m_x, m_y, m_z соответствует одновременным значениям

$$m_1 = m_2 = m_3 = 0 \quad (10)$$

и равна

$$\psi = \psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = f(r) \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}). \quad (11)$$

Но в этом случае вектор момента количества движения, а значит, и проекция его на любое направление равны нулю, так что тут никакого парадокса нет. Если же хотя бы одно из собственных значений m_1, m_2, m_3 отлично от нуля, то общих собственных функций у операторов m_x, m_y, m_z нет. Следовательно, не существует такого состояния электрона, в котором две или три составляющие имели бы одновременно определенные значения, так что мы можем говорить только о целочисленности одной из них. Физически это означает следующее. Чтобы измерять составляющую момента количества движения электрона по какому-нибудь направлению, нужно определенным образом воздействовать на электрон, например, включить магнитное поле, имеющее это направление. Это воздействие «настраивает» электрон так, что составляющая вдоль поля принимает целочисленное значение. Остальные же составляющие остаются при этом неопределенными, ибо нет возможности их измерить, не меняя направления поля, т. е. не портя прежней «настройки» электрона. Таким образом, вытекающие из теории свойства момента количества движения являются выражением неизбежности влияния измерения на объект.

§ 8. Оператор энергии

В классической теории для обширного класса механических систем закон изменения состояния во времени (уравнения движения) может быть задан при помощи Гамильтоновой функции, представляющей энергию системы. Подобно этому, в волновой механике задание оператора Гамильтона (оператора энергии)

определяет, как мы увидим ниже (§ 10), закон изменения состояния во времени. Поэтому выбор оператора энергии является существенным шагом в построении теории. Когда этот шаг сделан, то выбор операторов для других физических величин (например, момента количества движения) уже не связан с особым произволом. Подобно тому как в классической механике из простейших величин (координат и моментов) строятся различные комбинации, которые обладают «удобными» свойствами (например, остаются во время движения постоянными), так и в квантовой механике из простейших операторов составляются такие комбинации, которые обладают простыми свойствами и допускают наглядное толкование. Говоря о свойствах операторов, мы имеем главным образом в виду коммутативность их с другими операторами и закон их изменения во времени. Так как этот закон связан с видом оператора энергии (см. ниже § 13), то ясно, что выбор «удобных» комбинаций простейших операторов находится в зависимости от выбора этого основного оператора.

Классическая Гамильтонова функция имела различный вид, смотря по тому, принималась ли во внимание теория относительности или нет. При этом Гамильтонову функцию, удовлетворяющую требованиям теории относительности, удалось построить лишь для задачи одного тела; для многих тел это оказалось невозможным. Такое же положение вещей мы имеем и в волновой механике. И здесь оператор энергии для теории относительности удалось построить лишь для одного тела, причем он коренным образом отличается от нерелятивистского. Изучением его мы займемся в пятой части этой книги, посвященной теории Дирака; здесь же мы рассмотрим оператор энергии без поправки на теорию относительности.

В классической теории кинетическая энергия, выраженная через прямоугольные составляющие количества движения, имела вид

$$T = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (1)$$

Если здесь рассматривать p_x , p_y , p_z как операторы (6) § 3, то выражение (1) будет представлять собой оператор, который мы можем толковать как оператор для кинетической энергии. Заметим, что если бы мы написали кинетическую энергию не в прямоугольных, а, например, в сферических координатах

$$T^* = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\theta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) \quad (2)$$

и здесь толковали бы p_r , p_θ , p_ϕ как $-i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$, $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$, $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$, то мы получили бы другой оператор T^* , не совпадающий с T . Мы предположим, что переход от классической

функции к квантовым операторам нужно делать именно в прямоугольных координатах, а не в каких-либо других. Если классическое выражение в прямоугольных координатах не содержит множителей, которые, будучи истолкованы как операторы, были бы некоммутативны, то переход к операторам будет однозначным. Однако необходимо еще убедиться, путем сравнения теории с опытом, насколько аналогия между классической и квантовой теорией законна.

Оператор (1) для кинетической энергии может быть выражен через оператор Лапласа. Если мы заменим p_x, p_y, p_z их выражениями (6) § 3, мы получим

$$T\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi, \quad (3)$$

где Δ — оператор Лапласа. После того как вид оператора установлен, можно, разумеется, перейти к любым переменным, например, к тем же сферическим координатам. Производя для этого случая замену переменных, получим

$$T\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (4)$$

Если мы введем операторы

$$p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}, \quad p_\vartheta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \quad p_\varphi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (5)$$

мы можем оператор (4) написать в виде

$$T = \frac{1}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} p_r r^2 p_r + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} p_\vartheta \sin \vartheta p_\vartheta + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} p_\varphi^2 \right\}. \quad (6)$$

Это выражение отличается от (2) только порядком некоммутативных множителей: если бы они были коммутативны, то оба выражения совпали бы.

Мы знаем, что собственные значения оператора Лапласа отрицательны: следовательно, собственные значения кинетической энергии положительны, как это и должно быть.

В качестве собственных функций кинетической энергии можно взять, например, общие собственные функции операторов p_x, p_y, p_z , которые, как мы знаем, имеют вид

$$\psi = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar} (xp'_x + yp'_y + zp'_z)}. \quad (7)$$

Любая функция вида (7), в которой сумма квадратов параметров p'_x, p'_y, p'_z имеет определенное значение $2mT'$:

$$p_x'^2 + p_y'^2 + p_z'^2 = p'^2 = 2mT', \quad (8)$$

а также любая линейная комбинация таких функций (сумма или интеграл) есть собственная функция кинетической энергии, соответствующая собственному значению $T = T'$. Следовательно,

эти собственные значения бесконечной кратности. Из функций вида (7) можно составить такие комбинации, которые бы в то же время были собственными функциями других операторов, коммутирующих между собой и с оператором кинетической энергии. Физически это соответствует тому, что заданием кинетической энергии состояние электрона еще не вполне определяется, так что можно, кроме нее, задать также и значения некоторых других величин, например, количества движения.

Для свободного электрона оператор кинетической энергии T является вместе с тем и оператором Гамильтона. Для электрона в поле с потенциальной энергией $U(x, y, z)$ мы можем по аналогии с классической теорией написать оператор Гамильтона в виде суммы операторов для кинетической и потенциальной энергии

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z), \quad (9)$$

разумая под оператором $U(x, y, z)$, действующим над функцией от координат, умножение на $U(x, y, z)$. Уравнение для собственных функций оператора H напишется

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(x, y, z) \psi = E \psi, \quad (10)$$

где E характеризует энергию. Это уравнение было предложено Шредингером в 1926 году и носит название уравнения Шредингера. Мы займемся подробным исследованием его и решением для ряда случаев во второй части этой книги; но мы укажем уже сейчас, что следствия из него, за исключением некоторых деталей, хорошо оправдываются на опыте, что служит подтверждением законности сделанных при его выводе гипотез.

Уравнение Шредингера может служить для описания состояния электрона в электростатическом поле; естественно поэтому пытаться обобщить его на случай наличия магнитного поля. Оказалось, однако, что классическая модель электрона как заряженной материальной точки недостаточна для объяснения поведения его в магнитном поле и что необходимо приписать ему некоторый магнитный момент. Обобщение уравнения Шредингера на случай магнитного поля мы выведем в пятой части книги на основании теории Дирака.

§ 9. Каноническое преобразование

Мы видели, что состояние электрона может быть описано функцией от координат или от других независимых переменных, например, составляющих количества движения. Переход от одних независимых переменных к другим называется каноническим преобразованием.

Пусть волновая функция, выраженная через координаты, есть $\psi(x, y, z)$ или, проще $\psi(x)$, если мы будем понимать под x совокупность всех трех координат. Положим, мы имеем оператор L с собственными значениями λ и собственными функциями $\varphi(x, \lambda)$, образующими замкнутую систему. Тогда функцию $\psi(x)$ можно разложить по собственным функциям $\varphi(x, \lambda)$

$$\psi(x) = \sum_k c(\lambda_k) \varphi(x, \lambda_k) + \int c(\lambda) \varphi(x, \lambda) d\lambda, \quad (1)$$

причем коэффициенты разложения (как $c(\lambda_k)$, так и $c(\lambda)$) определяются через $\psi(x)$ следующим образом:

$$c(\lambda) = \int \bar{\varphi}(x, \lambda) \psi(x) dx. \quad (2)$$

Функция $\psi(x)$ вполне определяется совокупностью коэффициентов разложения $c(\lambda_k)$ и $c(\lambda)$. Поэтому, если $\psi(x)$ описывала состояние системы в независимых переменных x , то $c(\lambda)$ описывает его в независимых переменных λ . При этом, если $\psi(x)$ была нормирована, то и $c(\lambda)$ будет нормирована, так как по теореме замкнутости мы имеем

$$\int |\psi(x)|^2 dx = \sum_k |c(\lambda_k)|^2 + \int |c(\lambda)|^2 d\lambda. \quad (3)$$

Такое состояние системы, в котором $\lambda = \lambda_n$, описывается в переменных λ следующей функцией $c(\lambda)$:

$$\left. \begin{aligned} c(\lambda_n) &= 1, \\ c(\lambda) &= 0 \quad \text{при } \lambda \neq \lambda_n. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Если в данном состоянии $\lambda = \lambda'$, причем λ' принадлежит к сплошному спектру, то в формуле (1) коэффициенты $c(\lambda_k)$ нужно положить равными нулю, а интеграл понимать в смысле Стильтьеса и писать его в виде

$$\psi(x) = \varphi(x, \lambda') = \int \varphi(x, \lambda) d_\lambda c(\lambda, \lambda'), \quad (5)$$

где

$$\left. \begin{aligned} c(\lambda, \lambda') &= 1 \quad \text{при } \lambda > \lambda', \\ c(\lambda, \lambda') &= 0 \quad \text{при } \lambda \leq \lambda'. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Формулу (2) можно рассматривать, как разложение функции $c(\lambda)$ по функциям

$$\varphi^+(\lambda, x) = \overline{\varphi(x, \lambda)}, \quad (7)$$

причем коэффициентом разложения является здесь $\psi(x)$, опре-

деляемое по формуле (1). Мы увидим ниже, что φ^+ суть собственные функции оператора x в переменных λ . Таким образом, между описанием состояния в переменных x и в переменных λ имеется полное равноправие.

Посмотрим теперь, как преобразуются операторы при переходе от одних независимых переменных к другим. Возьмем сперва тот самый оператор L , по собственным функциям которого ведется разложение. Применим его к функции $\psi(x)$. Так как $\varphi(x, \lambda)$ есть собственная функция L , то

$$L\varphi(x, \lambda) = \lambda\varphi(x, \lambda), \quad (8)$$

и мы получим

$$L\psi(x) = \sum_k \lambda_k c(\lambda_k) \varphi(x, \lambda_k) + \int \lambda c(\lambda) \varphi(x, \lambda) d\lambda. \quad (9)$$

Таким образом, переходу от $\psi(x)$ к $L\psi(x)$, т. е. применению оператора, соответствует переход от $c(\lambda)$ к $\lambda c(\lambda)$, т. е. умножение на λ . Следовательно, оператор L , выраженный в независимых переменных λ , представляющих его собственные значения, есть умножение на λ , как это и должно быть: в самом деле, мы уже видели (в § 3), что оператор для независимой переменной есть умножение на эту переменную.

Возьмем теперь вместо L некоторый другой оператор M и применим его к функции $\psi(x)$. Для простоты положим сперва, что оператор L имеет только точечный спектр, так что разложение по его собственным функциям напишется:

$$\psi(x) = \sum_k c(\lambda_k) \varphi(x, \lambda_k). \quad (10)$$

Применяя M к $\psi(x)$, получим

$$M\psi(x) = \sum_k c(\lambda_k) M\varphi(x, \lambda_k). \quad (11)$$

Функцию $M\varphi(x, \lambda_k)$ разложим в свою очередь по $\varphi(x, \lambda_n)$:

$$M\varphi(x, \lambda_k) = \sum_n (\lambda_n | M | \lambda_k) \varphi(x, \lambda_n), \quad (12)$$

где символом $(\lambda_n | M | \lambda_k)$ обозначены коэффициенты разложения

$$(\lambda_n | M | \lambda_k) = \int \bar{\varphi}(x, \lambda_n) M\varphi(x, \lambda_k) dx. \quad (13)$$

Подставляя (12) в (11), получим

$$M\psi(x) = \sum_n c'(\lambda_n) \varphi(x, \lambda_n), \quad (14)$$

где через $c'(\lambda_n)$ обозначена величина

$$c'(\lambda_n) = Mc(\lambda_n) = \sum_k (\lambda_n | M | \lambda_k) c(\lambda_k). \quad (15)$$

Таким образом, переходу от $\psi(x)$ к $M\psi(x)$ соответствует переход от $c(\lambda_n)$ к $c'(\lambda_n) = Mc(\lambda_n)$. Следовательно, оператор M , выраженный в переменных λ , имеет вид (15).

Если бы оператор L имел также и сплошной спектр, то вместо формул (10), (12), (14) и (15) мы имели бы

$$\psi(x) = \sum_k c(\lambda_k) \varphi(x, \lambda_k) + \int c(\lambda) \varphi(x, \lambda) d\lambda, \quad (10^*)$$

$$M\varphi(x, \lambda) = \sum_n (\lambda_n | M | \lambda) \varphi(x, \lambda_n) + \int (\lambda' | M | \lambda) \varphi(x, \lambda') d\lambda', \quad (12^*)$$

$$M\psi(x) = \sum_k c'(\lambda_k) \varphi(x, \lambda_k) + \int c'(\lambda) \varphi(x, \lambda) d\lambda, \quad (14^*)$$

$$c'(\lambda) = Mc(\lambda) = \sum_k (\lambda | M | \lambda_k) c(\lambda_k) + \int (\lambda | M | \lambda') c(\lambda') d\lambda', \quad (15^*)$$

причем в (12*) и (15*) можно разумеать под λ собственное значение, принадлежащее к сплошному или к точечному спектру. Определение $(\lambda | M | \lambda')$ аналогично (13). Может случиться, что интеграл, выражающий $(\lambda | M | \lambda')$, расходится; это значит, что оператор M в переменных λ не имеет ядра. В таком случае под оператором M в переменных λ мы будем разумеать тот, который переводит коэффициенты разложения $c(\lambda)$ функции $\psi(x)$ в коэффициенты $c'(\lambda)$ функции $M\psi(x)$, хотя бы эти $c'(\lambda)$ и не выражались в виде (15*).

Рассмотрим пример. Положим, что M есть оператор для координаты x , так что, будучи применен к $\psi(x)$, он представляет просто умножение на x . Рассмотрим вид оператора $M = x$ в переменных λ . Уравнение для его собственных функций будет

$$\sum_k (\lambda | x | \lambda_k) c(\lambda_k) + \int (\lambda | x | \lambda') c(\lambda') d\lambda' = xc(\lambda). \quad (16)$$

Легко видеть, что ему удовлетворяют функции

$$c(\lambda) = \varphi^+(\lambda, x) = \overline{\varphi(x, \lambda)}, \quad (17)$$

где $\varphi(x, \lambda)$ есть собственная функция оператора L в переменных x . В самом деле, если припомнить равенство

$$(\lambda | x | \lambda') = \overline{(\lambda' | x | \lambda)}, \quad (18)$$

выражающее самосопряженность оператора x , и заменить $s(\lambda)$ на $\varphi(x, \lambda)$, то уравнение, комплексное сопряженное с (16), напишется

$$\sum_k (\lambda_k | x | \lambda) \varphi(x, \lambda_k) + \int (\lambda' | x | \lambda) \varphi(x, \lambda') d\lambda' = x\varphi(x, \lambda), \quad (19)$$

а это есть не что иное, как разложение произведения $x\varphi(x, \lambda)$ по $\varphi(x, \lambda')$. То же остается справедливым, если взять вместо x любой оператор M . Таким образом, *собственные функции оператора M в переменных L суть величины комплексные сопряженные к собственным функциям оператора L в переменных M* . Этот результат остается верным и тогда, когда операторы не имеют ядра.

§ 10. Пример канонического преобразования

В качестве примера канонического преобразования рассмотрим преобразование операторов для координаты x и количества движения p . Мы знаем, что собственные функции оператора p в переменных x

$$p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (1)$$

суть

$$\psi(x, p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} xp}. \quad (2)$$

Посмотрим, какой вид имеет оператор x в переменных p . По определению этот оператор переводит функцию $f(p)$, представляющую коэффициент разложения $\psi(x)$ в интеграл Фурье

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(p) e^{\frac{i}{\hbar} xp} dp, \quad (3)$$

в такую функцию $f'(p)$, чтобы выполнялось соотношение

$$x\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} f'(p) e^{\frac{i}{\hbar} xp} dp. \quad (4)$$

Но мы имеем, интегрируя по частям,

$$x\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{\hbar}{i} \int f(p) d e^{\frac{i}{\hbar} xp} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int i\hbar \frac{\partial f}{\partial p} e^{\frac{i}{\hbar} xp} dp.$$

Следовательно,

$$f'(p) = i\hbar \frac{\partial f}{\partial p}, \quad (5)$$

так что оператор x в переменных p есть

$$x = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}. \quad (6)$$

Это согласуется с видом скобок Пуассона

$$[p, x] = \frac{i}{\hbar} (px - xp) = 1, \quad (7)$$

так как мы имеем

$$-p \frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\partial p f}{\partial p} = f. \quad (8)$$

Собственные функции оператора x в переменных p будут

$$\psi^+(p, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} xp}. \quad (9)$$

Здесь аргументом является p , а параметром x , тогда как в (2) p было параметром, а x аргументом.

Функция

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} xp} \quad (10)$$

от переменной x описывала такое состояние электрона, в котором количество движения имело определенное значение p . Состояние же с определенной координатой x' описывалось в переменных x собственным дифференциалом

$$dF(x, x'), \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} F(x, x') &= 1, & x > x', \\ F(x, x') &= 0, & x \leq x'. \end{aligned} \quad (12)$$

С другой стороны, в переменных p состояние с определенной координатой x описывается функцией

$$f(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} xp}, \quad (13)$$

а состояние с определенным количеством движения p' — собственным дифференциалом

$$dF(p, p'), \quad (14)$$

где $F(p, p')$ — такая же функция от p и p' , как $F(x, x')$ от x и x' . Нетрудно видеть, что переход от одного представления к другому происходит, как и в общем случае, при помощи интеграла Фурье, ибо мы имеем для состояния с определенной координатой $x = x'$

$$f(p) = \psi^+(p, x) = \int \psi^+(p, x) dx F(x, x') \quad (15)$$

и для состояния с определенным количеством движения $p = p'$

$$\psi(x) = \psi(x, p') = \int \psi(x, p) d_p F(p, p'). \quad (16)$$

§ 11. Каноническое преобразование как оператор

Каноническое преобразование удобно писать в символическом виде. Обозначим символом $S(x, \lambda)$ оператор, который переводит функцию $c(\lambda)$, описывающую состояние в переменных λ , в функцию $\psi(x)$, описывающую то же состояние в переменных x ; тогда разложение (1) § 9 можно символически написать в виде

$$\psi(x) = S(x, \lambda) c(\lambda). \quad (1)$$

Этот оператор отличается от рассмотренных нами раньше тем, что он переводит функцию от данной независимой переменной в функцию от другой независимой переменной x , причем обе функции описывают одно и то же состояние, только в разных переменных.

Выражение $c(\lambda)$ через $\psi(x)$, т. е. формулу (2) § 9, можно написать в виде

$$c(\lambda) = S^{-1}(\lambda, x) \psi(x). \quad (2)$$

Покажем, что этот обратный оператор $S^{-1}(\lambda, x)$ совпадает с сопряженным $S^+(\lambda, x)$. Рассмотрим наряду с функциями $\psi(x)$ и $c(\lambda)$ другие две функции $\psi'(x)$ и $c'(\lambda)$, связанные между собой теми же соотношениями (1) и (2). Обобщая прежнее определение сопряженного оператора на случай разных независимых переменных, определим $S^+(\lambda, x)$ как оператор, удовлетворяющий условию

$$\int \overline{\psi'(x)} [S(x, \lambda) c(\lambda)] dx = \int \overline{[S^+(\lambda, x) \psi'(x)]} c(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

причем, в случае точечного спектра, интеграл нужно заменить на сумму. Левая часть здесь равна

$$\int \overline{\psi'(x)} \psi(x) dx = \int \overline{c'(\lambda)} c(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

по теореме замкнутости. Чтобы правые части в (3) и (4) были равны при любом $c(\lambda)$, необходимо, чтобы

$$c'(\lambda) = S^+(\lambda, x) \psi'(x) \quad (5)$$

для всякого $\psi'(x)$. Сравнивая это с (2), получаем

$$S^{-1}(\lambda, x) = S^+(\lambda, x), \quad (6)$$

так что

$$S(x, \lambda) S^+(\lambda, x) = 1, \quad (7)$$

$$S^+(\lambda, x) S(x, \lambda) = 1. \quad (7^*)$$

Как мы знаем, оператор, удовлетворяющий этим условиям, называется унитарным. Таким образом, *переход от одних независимых переменных к другим производится посредством унитарного оператора.*

Посмотрим, как выразится при помощи S каноническое преобразование оператора для некоторой величины M . Если оператор в переменных x переводит $\psi(x)$ в $\psi'(x)$

$$\psi'(x) = M(x) \psi(x), \quad (8)$$

то тот же оператор M в переменных λ переводит, как мы знаем, $c(\lambda)$ в $c'(\lambda)$

$$c'(\lambda) = M(\lambda) c(\lambda). \quad (9)$$

Но мы имеем

$$c'(\lambda) = S^+(\lambda, x) \psi'(x) = S^+(\lambda, x) M(x) \psi(x) \quad (10)$$

и

$$\psi(x) = S(x, \lambda) c(\lambda). \quad (11)$$

Подставляя (11) и (10), получим

$$c'(\lambda) = S^+(\lambda, x) M(x) S(x, \lambda) c(\lambda). \quad (12)$$

Сравнивая это с (9), будем иметь

$$M(\lambda) = S^+(\lambda, x) M(x) S(x, \lambda). \quad (13)$$

Таким образом, преобразованию (11) функции $\psi(x)$ соответствует преобразование (13) оператора $M(x)$.

Очевидно, что два последовательных унитарных преобразования могут быть заменены одним. В самом деле, вместо того, чтобы сперва переходить от переменных λ к переменным x посредством унитарного преобразования $S(x, \lambda)$, а затем от x к μ посредством $T(\mu, x)$, мы можем сразу перейти от λ к μ при помощи преобразования

$$U(\mu, \lambda) = T(\mu, x) S(x, \lambda), \quad (14)$$

которое, очевидно, будет тоже унитарным.

Унитарный оператор $S(x, \lambda)$, вообще говоря, имеет ядро. Сравнивая (1) с (1) § 9 и (2) или (5) с (2) § 9, легко видеть, что

$$\text{ядро } S(x, \lambda) = \varphi(x, \lambda), \quad (15)$$

$$\text{ядро } S^+(\lambda, x) = \varphi^+(\lambda, x) = \overline{\varphi(x, \lambda)}. \quad (15')$$

Таким образом, ядро оператора унитарного преобразования от переменных L (т. е. λ) к переменным x равно собственной функции оператора L в переменных x .

§ 12. Унитарные инварианты

При выводе оператора для количества движения в § 3 мы столкнулись со следующим обстоятельством. Не только операторы

$$p_k \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \quad (k = 1, 2, 3), \quad (1)$$

но и операторы

$$p'_k \psi' = -i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial x_k} + \frac{\partial f}{\partial x_k} \psi' \quad (1^*)$$

удовлетворяли всем условиям, вытекающим из вида скобок Пуассона. При этом функции ψ и ψ' были связаны соотношением

$$\psi' = e^{-\frac{i}{\hbar} f} \psi, \quad (2)$$

а операторы p_k и p'_k — соотношением

$$p'_k = e^{-\frac{i}{\hbar} f} \cdot p_k e^{\frac{i}{\hbar} f}. \quad (3)$$

Вещественная функция $f(x_1, x_2, x_3)$ оставалась произвольной. Сравнивая (2) и (3) и (11) и (13) § 11, мы видим, что формулы (2) и (3) представляют унитарное преобразование, с той особенностью, что оно не сопровождается заменой независимых переменных. Оператор S этого преобразования имеет вид умножения на функцию от независимых переменных, по модулю равную единице, так что в нашем случае

$$S = e^{\frac{i}{\hbar} f}. \quad (4)$$

Этот множитель называется *фазовым множителем*.

Как мы знаем, оператор для данной величины может быть выражен в разных независимых переменных, причем даже после того, как выбор независимых переменных сделан, остается еще произвольным фазовый множитель. Но как переход от одних независимых переменных к другим, так и введение фазового множителя производится посредством унитарного преобразования. Поэтому любые два представления данного оператора связаны между собой унитарным преобразованием. Таким образом, мы можем сказать, что *вид оператора для данной физической величины определяется свойствами этой величины лишь с точностью до унитарного преобразования*.

Так как свойства физической величины не могут содержать произвольных элементов, то они должны выражаться посредством таких математических соотношений, которые остаются ин-

вариантными по отношению к унитарным преобразованиям. Эти инварианты должны играть поэтому большую роль в теории.

Таковыми унитарными инвариантами являются прежде всего свойство самосопряженности и спектр собственных значений оператора. В самом деле, по формуле (13) § 11

$$M(\lambda) = S^+ M(x) S, \quad (5)$$

откуда, по правилу перехода к сопряженному оператору,

$$M^+(\lambda) = S^+ M^+(x) (S^+)^+ = S^+ M^+(x) S, \quad (6)$$

так что из

$$M^+(x) = M(x)$$

вытекает

$$M^+(\lambda) = M(\lambda).$$

Далее, уравнения

$$M(x) \psi(x) = \mu \psi(x), \quad (7)$$

$$M(\lambda) c(\lambda) = \mu c(\lambda) \quad (8)$$

эквивалентны, так как одно получается из другого подстановкой

$$\psi(x) = S c(\lambda), \quad (9)$$

Поэтому собственные значения μ у них одни и те же. Этот результат тесно связан с теоремой замкнутости, на основании которой

$$\int \bar{\psi}(x) \psi'(x) dx = \int \bar{c}(\lambda) c'(\lambda) d\lambda \quad (10)$$

для двух любых пар функций $\psi(x)$, $c(\lambda)$ и $\psi'(x)$, $c'(\lambda)$, связанных соотношениями вида (9). Выражение (10) представляет собой унитарный инвариант. Таким же инвариантом является, очевидно, выражение

$$\int \bar{\psi}(x) M(x) \psi(x) dx = \int \bar{c}(\lambda) M(\lambda) c(\lambda) d\lambda, \quad (11)$$

физический смысл которого мы выясним в следующей главе.

Наконец, всякое алгебраическое соотношение между операторами, как-то:

$$N(x) = M(x) + L(x),$$

или

$$N(x) = M(x) L(x),$$

является инвариантным, так как если над всеми тремя операторами $L(x)$, $M(x)$, $N(x)$ произвести одно и то же преобразование, то преобразованные операторы $L(\lambda)$, $M(\lambda)$, $N(\lambda)$ будут связанными теми же соотношениями, как и первоначальные,

Например, при преобразовании операторов x и p_x к любым переменным скобки Пуассона

$$\frac{i}{\hbar}(p_x x - x p_x) = 1$$

останутся равными единице.

§ 13. Изменение состояния системы во времени.

Операторы как функции от времени

Рассматривая операторы для различных физических величин, мы не вводили в рассмотрение время. Между тем в классической механике все величины были функциями от времени. Что соответствует этому понятию в квантовой механике?

Мы знаем, что оператор для одной и той же физической величины допускает различные математические представления, причем выбор того или иного из них остается произвольным. Рассмотрим такое представление операторов, в котором математическая форма их остается одной и той же для всех значений времени t . Такое представление возможно, если только спектр собственных значений оператора не меняется во времени, как это и имеет место в большинстве случаев. Например, оператор для количества движения p_x может быть представлен для всякого t в виде $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Если в начальный момент времени $t = 0$ данная величина имела определенное значение, например p_x равнялось p'_x , так что

$$p_x \psi = p'_x \psi \quad (t = 0), \quad (1)$$

то в момент времени t она может, вообще говоря, принять другое значение или стать неопределенной. В нашем примере

$$p_x \psi \neq p'_x \psi \quad (t > 0). \quad (2)$$

Так как вид оператора (p_x) по предположению остается неизменным, то должен измениться вид функции ψ . Таким образом, *если принять такое представление операторов, в котором их математическая форма не зависит от t , то состояние системы должно описываться функцией ψ , зависящей от времени*. Эта зависимость может быть символически представлена в виде

$$\psi(x, t) = S(t) \psi(x, 0), \quad (3)$$

где $S(t)$ — оператор, зависящий непрерывным образом от времени и обращающийся при $t = 0$ в единичный оператор

$$S(0) = 1. \quad (4)$$

Оператор $S(t)$ мы предположим унитарным

$$S^+(t)S(t) = 1, \quad S(t)S^+(t) = 1, \quad (5)$$

так чтобы условие нормировки сохранилось для всех t

$$\int \bar{\psi}(x, t) \psi(x, t) d\tau = \int \bar{\psi}(x, 0) \psi(x, 0) d\tau. \quad (6)$$

Рассмотрим теперь другой способ представления операторов. Мы знаем, что унитарной подстановке (3) над функцией ψ соответствует унитарное преобразование операторов вида

$$L'(t) = S^+(t)LS(t), \quad (7)$$

причем уравнения

$$\psi'(x, t) = L\psi(x, t), \quad (8)$$

$$\psi'(x) = L'(t)\psi(x) \quad (8^*)$$

эквивалентны, если

$$\psi'(x) = S^+\psi'(x, t), \quad (9)$$

$$\psi(x) = S^+\psi(x, t). \quad (9^*)$$

Упомянутый второй способ представления операторов будет заключаться в том, что оператором для величины L в момент времени t мы будем считать

$$L'(x) = S^+LS. \quad (7^*)$$

Различию между обоими способами представления операторов соответствует различие в способах описания состояния, а именно, в первом способе состояние описывается функцией от координат и времени, а во втором способе — функцией только от координат, причем время может входить только как параметр. Если начальное состояние было

$$\psi(x) = \psi(x, 0),$$

то состоянию во время t будет соответствовать, при описании по первому способу,

$$\psi(x, t) = S(t)\psi(x), \quad (3^*)$$

а по второму способу — по-прежнему

$$\psi(x).$$

Чтобы узнать, будет ли величина L во время t иметь определенное значение, нужно, по первому способу, посмотреть, будет ли функция $\psi(x, t)$ формулы (3*) собственной функцией оператора L , а по второму способу — будет ли $\psi(x)$ собственной функцией оператора $L'(t)$. Таким образом, в первом способе от времени зависит вид волновой функции, а во втором способе —

вид оператора. Очевидно, что оба способа вполне эквивалентны.

Чтобы найти закон изменения состояния во времени, т. е. оператор $S(t)$, примем второй способ описания. Так как здесь изменение состояния физической системы проявляется в изменении вида оператора, то естественно толковать производную по времени от оператора для данной величины как оператор для скорости изменения этой величины во времени. Такое толкование можно рассматривать как определение оператора для скорости. Найдем производную по времени от оператора $L'(t)$, причем примем во внимание возможность явной зависимости от времени оператора L . Мы получим

$$\frac{dL'(x)}{dt} = \dot{S}^+ L S + S^+ \frac{\partial L}{\partial t} S + S^+ L \dot{S}, \quad (10)$$

где точкой обозначено дифференцирование по времени. Переходя теперь к первому способу представления, мы должны будем применять унитарное преобразование, обратное (7), к оператору (10) и определить $\frac{dL}{dt}$, как

$$\frac{dL}{dt} = S \frac{dL'(t)}{dt} S^+. \quad (11)$$

Вычисляя это выражение, будем иметь

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + S \dot{S}^+ L + L \dot{S} S^+. \quad (12)$$

Но оператор $S(t)$ — унитарный, так что

$$S S^+ = 1, \quad (13)$$

откуда, дифференцируя по времени, получаем

$$S \dot{S}^+ + \dot{S} S^+ = 0. \quad (14)$$

Это равенство показывает, что оператор $i \dot{S} S^+$, который мы обозначим через $\frac{1}{\hbar} H^*$:

$$i \dot{S} S^+ = \frac{1}{\hbar} H^*, \quad (15)$$

будет самосопряженным. Вводя в (12) оператор H^* и пользуясь при этом (14), получим

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (H^* L - L H^*). \quad (16)$$

Второй член здесь имеет вид квантовых скобок Пуассона, так что мы можем написать

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + [H^*, L]. \quad (17)$$

Написанное в таком виде выражение для производной по времени совпадает по форме с классическим, если оператор H^* будет оператором энергии H . Мы примем здесь это предположение. Независимо от классической аналогии оно вытекает из закона сохранения энергии и из правила частот Бора. В самом деле, по закону сохранения энергии мы должны иметь

$$\frac{dH}{dt} = \frac{i}{\hbar} (H^*H - HH^*) = 0, \quad (18)$$

если только оператор энергии H не зависит явно от времени. Это равенство будет выполняться для любой механической системы, т. е. при любом виде оператора H , только в том случае, если

$$H^* = f(H). \quad (19)$$

Вид функции $f(H)$ можно было бы установить на основании правила частот Бора. Оставляя вид $f(H)$ неопределенным, мы получили бы для частоты света, излучаемого при переходе с уровня E на уровень E' , выражение

$$\nu = \frac{1}{2\pi\hbar} [f(E') - f(E)], \quad (20)$$

которое совпадает с экспериментальными, если $f(E) = E$.

Обратно, если бы мы, на основании классической аналогии, положили $H^* \equiv H$, мы могли бы вывести закон сохранения энергии и правило частот Бора.

Таким образом, можно считать установленным, что

$$H = H^* = i\hbar \dot{S}S^+, \quad (21)$$

так что выражение (16) для производной оператора L по времени напишется

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH), \quad (22)$$

или

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + [H, L]. \quad (23)$$

Эти уравнения носят название квантовых уравнений движения.

Если мы будем считать оператор энергии H известным, то формулы (3) и (21) дадут закон изменения состояния системы во времени. В самом деле, дифференцируя (3) по времени, имеем

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \dot{S}(t) \psi(x, 0).$$

Но

$$\psi(x, 0) = S^+(t) \psi(x, t),$$

поэтому

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \dot{S} S^+ \psi(x, t). \quad (24)$$

Заменяя $\dot{S} S^+$ его выражением (21), будем иметь

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (25)$$

Это уравнение принято называть волновым уравнением, хотя оно и не принадлежит к тому типу уравнений, которые в математике называются волновыми.

Волновое уравнение можно было бы получить и на основании следующих формальных соображений. В классической механике энергию H можно рассматривать как взятый с обратным знаком обобщенный момент, сопряженный с временем:

$$H = -p_t \quad (26)$$

и по аналогии с операторами p_x, p_y, p_z можно было бы написать

$$p_t = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (27)$$

Приравнявая результаты применения к функции ψ операторов H и $-p_t$, мы получили бы волновое уравнение (25). Против этого вывода можно было бы возразить, что вид оператора p_x был получен из условия $[p_x, x] = 1$, тогда как мы не рассматривали скобок Пуассона для энергии и времени.

§ 14. Гейзенберговы матрицы

Тот способ представления операторов, в котором зависимость от времени переносится на самый оператор (мы его называли в § 13 вторым способом представления), может быть осуществлен следующим образом. Пусть

$$\psi_0(x), \psi_1(x), \dots, \psi_n(x), \dots \quad (1)$$

представляют замкнутую, ортогональную и нормальную систему функций, например, собственных функций какого-либо оператора. Найдем решение $\psi_n(x, t)$ волнового уравнения

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (2)$$

удовлетворяющее начальным условиям

$$\psi_n(x, 0) = \psi_n(x). \quad (3)$$

Можно показать, что полученные решения

$$\psi_0(x, t), \psi_1(x, t), \dots, \psi_n(x, t), \dots \quad (4)$$

будут представлять замкнутую, нормальную и ортогональную систему функций для всех значений t . Это справедливо даже и в том случае, когда оператор энергии H зависит явно от времени.

Разложим функцию $\psi(x, 0)$, описывающую начальное состояние системы, в ряд по функциям (1)

$$\psi(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x). \quad (5)$$

Тогда состояние в момент времени t будет описываться функцией

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x, t), \quad (6)$$

где c_n — те же постоянные, что и в формуле (5). Если мы примем за независимую переменную число n (номер функции ψ_n), то в этих переменных состояние как в начальный, так и в любой последующий момент времени будет описываться одной и той же функцией от n , а именно:

$$c(n) = c_n. \quad (7)$$

Следовательно, в этих переменных вся зависимость от времени переносится на вид операторов, так что для получения искомого их представления достаточно перейти к переменным n .

Нетрудно найти матрицу (ядро) какого-либо оператора L в переменных n . По общей формуле (13) § 9 мы будем иметь

$$(n | L(t) | n') = \int \bar{\psi}_n(x, t) L \psi_{n'}(x, t) d\tau. \quad (8)$$

Такое представление операторов обладает тем свойством, что элемент матрицы для оператора $\frac{dL}{dt}$, представляющего скорость изменения оператора L во времени, равен производной по времени от элемента матрицы для оператора L :

$$\frac{d}{dt} (n | L | n') = \left(n \left| \frac{dL}{dt} \right| n' \right). \quad (9)$$

Это вытекает из того, что вся зависимость от времени перенесена на вид оператора. Формулу (9) можно, впрочем, доказать и непосредственно (см. аналогичное доказательство в § 4 гл. IV).

В наших рассуждениях мы предполагали, что функции ψ_n образуют дискретный ряд, например, являются собственными функциями какого-либо оператора с точечным спектром. Это предположение, однако, не существенно. Функции ψ могут быть собственными функциями оператора со сплошным спектром, а роль целого числа n может играть непрерывный параметр. По-

ложим, например, что решение волнового уравнения, которое при $t = 0$ приводится к

$$\psi(x, t)|_{t=0} = f(x), \quad (10)$$

может быть представлено в виде

$$\psi(x, t) = \int \psi(x, t; x_0) f(x_0) dx_0. \quad (11)$$

Тогда формула (11) заменяет формулу (6), причем функция $\psi(x, t; x_0)$ играет роль $\psi_n(x, t)$, параметр x_0 — роль целого числа n и функция $f(x_0)$ — роль c_n . Сравнение формулы (11) с определением (3) § 13 оператора $S(t)$ показывает, что функция $\psi(x, t; x_0)$ есть ядро $S(t)$. Заметим, что в некоторых простейших случаях (свободный электрон, электрон в однородном электрическом поле, вибратор) функция $\psi(x, t; x_0)$ выражается в конечном виде *).

Особенно важную роль играет, ввиду его простоты, а также применения к вычислению излучения атомов, то представление операторов, которое получается, если в качестве функций (1) взять собственные функции оператора энергии H (мы предполагаем, что H не зависит от времени). Пусть

$$H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x). \quad (12)$$

Решением волного уравнения (2) с начальными условиями (3) будет, очевидно,

$$\psi_n(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x). \quad (13)$$

Выраженные через эти функции элементы матрицы будут иметь вид

$$(n | L(t) | n') = e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \int \bar{\psi}_n(x) L \psi_{n'}(x) d\tau. \quad (14)$$

Гейзенберг в своей первоначальной «матричной» формулировке квантовой механики (1925 г.) сопоставлял, не вводя понятия об операторах, физические величины матрицам вида (14). Мы будем поэтому называть эти матрицы Гейзенберговыми матрицами, а тот способ представления операторов, в котором вся зависимость от времени перенесена на самый оператор, — Гейзенберговым представлением операторов.

Из формулы (13) следует, что состояния с определенной энергией суть стационарные состояния. В самом деле, функция (13) остается собственной функцией оператора энергии для

*) См. главу 14 книги L. de Broglie, *Einführung in die Wellenmechanik* (Leipzig, 1929).

всех t , так что если в начальный момент энергия имела определенное значение, то она будет иметь то же значение и в последующее время. Это есть не что иное, как новое выражение закона сохранения энергии.

В заключение этого параграфа сделаем одно замечание исторического характера. Волновая функция $\psi(x, y, z, t)$ была впервые введена в рассмотрение в 1925 году де Бройлем (de Broglie), который ввел понятие о «волнах материи» и тем самым положил основание волновой механике. Идеи де Бройля были затем развиты Шредингером, который в 1926 году нашел математическую формулировку задачи о стационарных состояниях атома, приведя ее к нахождению собственных значений и функций некоторого оператора (оператора энергии). В том же 1926 году Шредингер показал также эквивалентность «волновой» механики «матричной» механике Гейзенберга. Правильное физическое толкование волновой функции выработалось, однако, лишь впоследствии.

§ 15. Полуклассическое приближение

В предельном случае, когда постоянную Планка можно считать малой по сравнению с встречающимися в данной задаче величинами той же размерности, можно приближенно выразить решение уравнения Шредингера через решение уравнения Гамильтона — Якоби.

Рассмотрим уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(x, y, z) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (1)$$

где U есть заданная функция от координат и будет иметь его решение в виде

$$\psi = \psi' e^{\frac{i}{\hbar} S}, \quad (2)$$

где ψ' есть формальный ряд по возрастающим степеням \hbar . Подстановка выражения (2) в уравнение (1) дает

$$\left[\frac{1}{2m} (\text{grad } S)^2 + U + \frac{\partial S}{\partial t} \right] \psi' = i\hbar \left[\frac{1}{m} \text{grad } S \text{ grad } \psi' + \frac{1}{2m} \Delta S \psi' + \frac{\partial \psi'}{\partial t} \right] + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi'. \quad (3)$$

Если мы пренебрежем здесь членом, пропорциональным \hbar^2 , и приравняем нулю член, не зависящий от \hbar , и член, пропорциональный первой степени \hbar , мы получим два уравнения

$$\frac{1}{2m} (\text{grad } S)^2 + U + \frac{\partial S}{\partial t} = 0, \quad (4)$$

$$\frac{1}{m} \text{grad } S \text{ grad } \psi^0 + \frac{1}{2m} \Delta S \psi^0 + \frac{\partial \psi^0}{\partial t} = 0. \quad (5)$$

Во втором из них мы заменили амплитуду ψ' ее приближенным значением ψ^0 , соответствующим $\hbar \rightarrow 0$.

Уравнение (4) есть уравнение Гамильтона — Якоби классической механики. Уравнение же (5) приводится к уравнению неразрывности классической гидродинамики. В самом деле, умножим его на $2\psi^0$ и положим

$$(\psi^0)^2 = \rho. \quad (6)$$

Мы получим

$$\frac{1}{m} \operatorname{grad} S \operatorname{grad} \rho + \frac{\Delta S}{m} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

или

$$\operatorname{div} \left(\frac{\rho}{m} \operatorname{grad} S \right) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (8)$$

В классической механике $\operatorname{grad} S = p$ есть количество движения, а $\frac{1}{m} \operatorname{grad} S = v$ есть скорость; следовательно, уравнение (8) может быть написано в виде

$$\operatorname{div}(\rho v) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (9)$$

т. е. в виде уравнения неразрывности.

Решение уравнения Гамильтона — Якоби принято называть функцией действия. Решение это можно получить, введя в рассмотрение функцию Лагранжа

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m v^2 - U \quad (10)$$

и вычислив интеграл

$$S = \int_{t_0}^t \mathcal{L}(t) dt \quad (11)$$

вдоль траектории частицы (интеграл действия). Для вычисления интеграла действия можно выразить сперва функцию Лагранжа через время и постоянные интегрирования (их будет шесть, так как уравнения Лагранжа представляют три уравнения второго порядка). По выполнении интегрирования в (11) можно выразить результат через начальные и конечные значения координат (и через время). Интеграл действия будет тогда удовлетворять уравнению Гамильтона — Якоби.

Полученное таким путем решение уравнения Гамильтона — Якоби не единственно. Существуют и другие решения этого уравнения, зависящие не от начального значения координат, а от других постоянных интегрирования c_1, c_2, c_3 . Кроме того, можно, очевидно, использовать вместо прямоугольных декартовых координат какие-либо другие координаты. В дальнейшем мы ограничимся случаем прямоугольных координат.

Пусть

$$S = S(x, y, z, t, c_1, c_2, c_3) \quad (12)$$

есть решение уравнения Гамильтона — Якоби. Из классической механики известно, что

$$\frac{\partial S}{\partial x} = p_x, \quad \frac{\partial S}{\partial y} = p_y, \quad \frac{\partial S}{\partial z} = p_z, \quad \frac{\partial S}{\partial t} = -H, \quad (13)$$

где p_x, p_y, p_z — составляющие количества движения, а H — энергия (функция Гамильтона). Кроме того, производные от S по постоянным c_1, c_2, c_3 будут равны новым постоянным, которые мы обозначим через b_1, b_2, b_3 , так что мы будем иметь

$$\frac{\partial S}{\partial c_1} = b_1, \quad \frac{\partial S}{\partial c_2} = b_2, \quad \frac{\partial S}{\partial c_3} = b_3. \quad (14)$$

В частном случае, когда в качестве c_1, c_2, c_3 взяты начальные значения x^0, y^0, z^0 координат, постоянные b_1, b_2, b_3 будут начальными значениями импульса, взятыми с обратным знаком.

Решим теперь уравнение (8) или (9) в предположении, что решение (12) уравнения (4) известно. Докажем, что в качестве ρ можно взять детерминант

$$\rho = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial c_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial c_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial z \partial c_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial c_2} & \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial c_2} & \frac{\partial^2 S}{\partial z \partial c_2} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial c_3} & \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial c_3} & \frac{\partial^2 S}{\partial z \partial c_3} \end{vmatrix} \quad (15)$$

(или, поскольку ρ положительно, его абсолютное значение).

Дифференцируя уравнение (4) по содержащимся в функции S постоянным c_1, c_2, c_3 , получим

$$\frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial c_k} + \frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial y} \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial c_k} + \frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial z} \frac{\partial^2 S}{\partial z \partial c_k} = - \frac{\partial^2 S}{\partial t \partial c_k}, \quad (16)$$

где $k = 1, 2, 3$. Пользуясь соотношениями

$$\frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial x} = v_x, \quad \frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial y} = v_y, \quad \frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial z} = v_z, \quad (17)$$

мы можем переписать уравнения (16) в виде

$$v_x \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial c_k} + v_y \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial c_k} + v_z \frac{\partial^2 S}{\partial z \partial c_k} = - \frac{\partial^2 S}{\partial t \partial c_k} \quad (18)$$

($k = 1, 2, 3$). Эти три уравнения могут быть решены относительно «неизвестных» v_x, v_y, v_z , причем определитель из коэффициентов при «неизвестных» как раз равен величине ρ [формула (15)].

Для упрощения дальнейших формул воспользуемся обозначением (14). Тогда уравнения (18) напишутся

$$v_x \frac{\partial b_k}{\partial x} + v_y \frac{\partial b_k}{\partial y} + v_z \frac{\partial b_k}{\partial z} = - \frac{\partial b_k}{\partial t} \quad (19)$$

(эти соотношения показывают, что величины b_k во время движения не меняются, о чем мы уже говорили выше). Определитель ρ будет равен

$$\rho = \begin{vmatrix} \frac{\partial b_1}{\partial x} & \frac{\partial b_1}{\partial y} & \frac{\partial b_1}{\partial z} \\ \frac{\partial b_2}{\partial x} & \frac{\partial b_2}{\partial y} & \frac{\partial b_2}{\partial z} \\ \frac{\partial b_3}{\partial x} & \frac{\partial b_3}{\partial y} & \frac{\partial b_3}{\partial z} \end{vmatrix} = \frac{D(b_1, b_2, b_3)}{D(x, y, z)}, \quad (20)$$

а величины ρv_x , ρv_y и ρv_z будут равны соответственно

$$\rho v_x = - \begin{vmatrix} \frac{\partial b_1}{\partial t} & \frac{\partial b_1}{\partial y} & \frac{\partial b_1}{\partial z} \\ \frac{\partial b_2}{\partial t} & \frac{\partial b_2}{\partial y} & \frac{\partial b_2}{\partial z} \\ \frac{\partial b_3}{\partial t} & \frac{\partial b_3}{\partial y} & \frac{\partial b_3}{\partial z} \end{vmatrix} = - \frac{D(b_1, b_2, b_3)}{D(t, y, z)}, \quad (21)$$

$$\rho v_y = - \begin{vmatrix} \frac{\partial b_1}{\partial x} & \frac{\partial b_1}{\partial t} & \frac{\partial b_1}{\partial z} \\ \frac{\partial b_2}{\partial x} & \frac{\partial b_2}{\partial t} & \frac{\partial b_2}{\partial z} \\ \frac{\partial b_3}{\partial x} & \frac{\partial b_3}{\partial t} & \frac{\partial b_3}{\partial z} \end{vmatrix} = - \frac{D(b_1, b_2, b_3)}{D(x, t, z)}, \quad (22)$$

$$\rho v_z = - \begin{vmatrix} \frac{\partial b_1}{\partial x} & \frac{\partial b_1}{\partial y} & \frac{\partial b_1}{\partial t} \\ \frac{\partial b_2}{\partial x} & \frac{\partial b_2}{\partial y} & \frac{\partial b_2}{\partial t} \\ \frac{\partial b_3}{\partial x} & \frac{\partial b_3}{\partial y} & \frac{\partial b_3}{\partial t} \end{vmatrix} = - \frac{D(b_1, b_2, b_3)}{D(x, y, t)}. \quad (23)$$

Подставляя найденные значения величин ρ , ρv_x , ρv_y , ρv_z в выражение

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) + \frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (24)$$

можно убедиться, что все члены сокращаются, так что это выражение тождественно равно нулю. Таким образом, уравнение неразрывности (9) выполняется, а следовательно, выполняется и уравнение (5) для функции ψ^0 , связанной с ρ соотношением (6).

Проиллюстрируем изложенную в этом параграфе теорию на случае свободного движения материальной точки. Так как при свободном движении скорость постоянна, а потенциальная энергия равна нулю, мы будем иметь

$$S = \int_0^t \frac{mv^2}{2} dt = \frac{mv^2}{2} t \quad (25)$$

(мы положили $t_0 = 0$). В качестве постоянных интегрирования мы возьмем начальные значения x_0, y_0, z_0 координат x, y, z . Мы будем тогда иметь

$$x = x_0 + v_x t, \quad y = y_0 + v_y t, \quad z = z_0 + v_z t \quad (26)$$

и, следовательно,

$$S = \frac{m}{2t} [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2]. \quad (27)$$

Определитель, составленный из вторых производных от S ,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial x_0} = -\frac{m}{t}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial y_0} = -\frac{m}{t}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial z \partial z_0} = -\frac{m}{t} \quad (28)$$

(вторые производные по разным координатам равны нулю) будет величиной, обратно пропорциональной t^3 , так что мы можем положить

$$\rho = \frac{\text{const}}{t^3}, \quad \sqrt{\rho} = \psi^0 = \frac{\text{const}}{t^{3/2}}, \quad (29)$$

и, следовательно, приближенное значение функции ψ будет

$$\psi = \frac{\text{const}}{t^{3/2}} \exp\left(\frac{im}{2\hbar t} [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2]\right). \quad (30)$$

Подстановка этого выражения в уравнение Шредингера показывает, что оно будет даже не приближенным, а точным решением. (В этом можно убедиться и без вычислений, если воспользоваться формулой (3) и иметь в виду, что при $\psi' = \psi^0$, где ψ^0 имеет вид (29), будет $\Delta\psi' = 0$.)

§ 16. Связь канонического преобразования с касательным преобразованием классической механики

Для систем, имеющих классический аналог, каноническое преобразование операторов представляет аналогию с касательным преобразованием классической механики.

Пусть q_1, q_2, \dots, q_n и p_1, p_2, \dots, p_n — первоначальные координаты и импульсы (моменты) системы, а

$$Q_1, Q_2, \dots, Q_n \quad \text{и} \quad P_1, P_2, \dots, P_n$$

— преобразованные координаты и импульсы. Рассмотрим случай, когда функция преобразования зависит от старых и новых координат

$$S = S(q_1, \dots, q_n; Q_1, \dots, Q_n). \quad (1)$$

Касательное преобразование определяется соотношением между дифференциалами

$$\sum_{r=1}^n p_r dq_r - \sum_{r=1}^n P_r dQ_r = dS, \quad (2)$$

из которого следует

$$p_r = \frac{\partial S}{\partial q_r}, \quad P_r = -\frac{\partial S}{\partial Q_r}. \quad (3)$$

Выражения для величин q , p через величины Q , P и обратные выражения получаются решением уравнений (3). Это решение всегда существует, так как определитель

$$\text{Det} \frac{\partial^2 S}{\partial q_r \partial Q_s} \neq 0 \quad (4)$$

предполагается отличным от нуля.

В квантовой механике такому касательному преобразованию соответствует каноническое преобразование от представления, в котором «диагональными» являются величины q к представлению, в котором «диагональными» являются величины Q . Это каноническое преобразование имеет следующий вид. Обозначим для краткости *) через $\Psi_Q(q)$ общие собственные функции операторов Q_1, \dots, Q_n , выраженные в переменных q_1, q_2, \dots, q_n .

Пусть F есть преобразуемый оператор. Тогда ядро или матрица преобразованного оператора F^* будут иметь вид

$$(Q' | F^* | Q) = \int \bar{\Psi}_{Q'}(q) F \Psi_Q(q) dq, \quad (5)$$

где под dq разумеется произведение дифференциалов

$$dq = dq_1, dq_2, \dots, dq_n.$$

Собственную функцию $\Psi_Q(q)$ можно рассматривать как ядро $(q | U | Q)$ унитарного оператора $U = U^{-1}$ и писать формулу (5) в виде

$$F^* = U F U^{-1}. \quad (6)$$

При $F = 1$ формула (5) приводится к условиям ортогональности, причем слева должно получиться ядро единичного оператора в переменных Q , т. е.

$$(Q' | 1 | Q) = \delta_0(Q - Q') \equiv \delta(Q_1 - Q'_1) \dots \delta(Q_n - Q'_n), \quad (7)$$

*) Совокупность переменных q_1, \dots, q_n мы будем часто обозначать одной буквой q ; аналогичный смысл будут иметь обозначения p, Q, P .

где δ есть дельта-функция Дирака (формула (7) может служить ее определением).

В полуклассическом приближении мы можем взять в качестве $\Psi_Q(q)$ выражение

$$\Psi_Q(q) = c \sqrt{\left| \frac{\partial^2 S}{\partial q \partial Q} \right|} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} S}, \quad (8)$$

которое представляет обобщение выражения, полученного в предыдущем параграфе.

Здесь для краткости положено

$$\frac{\partial^2 S}{\partial q \partial Q} = \text{Det} \frac{\partial^2 S}{\partial q_2 \partial Q_s}, \quad (9)$$

а под корнем в (8) стоит абсолютное значение этого определителя. Постоянная c равна

$$c = (2\pi\hbar)^{-n/2}. \quad (10)$$

Проверим, что эти функции приближенно удовлетворяют условию ортогональности. Подстановка выражений (8) в интеграл (5) при $F = 1$ дает под интегралом быстропеременный показательный множитель $e^{\frac{i}{\hbar}(S-S')}$, где S' получается из S заменой Q на Q' . Этот множитель перестает быть быстропеременным, только если Q' близко к Q . Только при таком условии интеграл будет заметно отличен от нуля. Поэтому мы можем заменить в показателе разность $S - S'$ выражением

$$S - S' = - \sum_{r=1}^n (Q'_r - Q_r) \frac{\partial S}{\partial Q_r} \quad (11)$$

или

$$S - S' = \sum_{r=1}^n (Q'_r - Q_r) P_r, \quad (12)$$

где P_r имеет значение (3). Формулу (12) можно для краткости записать в виде

$$S - S' = (Q' - Q) P. \quad (13)$$

Во всех множителях при показательной функции мы можем положить $Q' = Q$. Тогда получим

$$\int \bar{\Psi}_{Q'}(q) \Psi_Q(q) dq = c^2 \int e^{\frac{i}{\hbar}(Q'-Q)P} \left| \frac{\partial^2 S}{\partial Q \partial q} \right| dq. \quad (14)$$

Но если P_r имеет значение (3), то определитель под интегралом в (14) есть якобиан преобразования от P к q , так что

$$\left| \frac{\partial^2 S}{\partial Q \partial q} \right| dq = dP_1, \dots, dP_n \equiv dP. \quad (15)$$

Поэтому формулу (14) можно записать в виде

$$\int \bar{\Psi}_{Q'}(q) \Psi_Q(q) dq = c^2 \int e^{\frac{i}{\hbar}(Q'-Q)P} dP. \quad (16)$$

Но оставшийся интеграл (умноженный на c^2) есть просто произведение дельта-функций (7). Отсюда окончательно

$$\int \bar{\Psi}_{Q'}(q) \Psi_Q(q) dq = \delta_0(Q - Q'), \quad (17)$$

и, следовательно, условие ортогональности и нормировки выполняется.

Рассмотрим теперь матрицу для произвольного оператора F , выраженного через q_r и $p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r}$. Пусть

$$F = F(q, p) = F\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}\right). \quad (18)$$

Результат действия такого оператора на показательную функцию $e^{\frac{i}{\hbar}S}$ будет в рассматриваемом приближении равен произведению этой функции на $F\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right)$:

$$F\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}\right) e^{\frac{i}{\hbar}S} \approx e^{\frac{i}{\hbar}S} F\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right). \quad (19)$$

То же справедливо и по отношению к функции (8). Поэтому в формуле (5) мы можем подразумевать под F не дифференциальный оператор, а функцию, стоящую в правой части (19). Полагая, как и раньше, в множителях при показательной функции $Q' = Q$, будем иметь

$$(Q' | F^* | Q) = c^2 \int F\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) e^{\frac{i}{\hbar}(S - S')} \left| \frac{\partial^2 S}{\partial Q \partial q} \right| dq. \quad (20)$$

В качестве переменных интегрирования возьмем, как и в (16), величины P . Преобразуя к ним функцию F , будем иметь

$$F(q, p) = F(q(Q, P), p(Q, P)) = F^*(Q, P), \quad (21)$$

где под p и P разумеются классические выражения (3). Вследствие приближенного равенства (13) мы можем написать

$$(Q' | F^* | Q) = c^2 \int F^*(Q, P) e^{\frac{i}{\hbar}(Q' - Q)P} dP. \quad (22)$$

Чтобы вычислить этот интеграл, заметим, что умножение содержащейся в нем показательной функции на P равносильно

применению к ней оператора $-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q'}$. Поэтому

$$\int F^*(Q, P) e^{\frac{i}{\hbar}(Q'-Q)P} dP = \int F^*(Q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q'}) e^{\frac{i}{\hbar}(Q'-Q)P} dP. \quad (23)$$

Вынося оператор F^* за знак интеграла и пользуясь результатами (16) и (17), получим

$$(Q' | F^* | Q) = F^*(Q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q'}) \delta_0(Q - Q'). \quad (24)$$

Здесь (как, впрочем, и в предыдущих формулах) можно было бы взять в качестве первого аргумента F^* величину Q' . Так как результат применения оператора F^* к некоторой функции $\psi(Q)$ определяется формулой

$$F^*\psi(Q) = \int (Q | F^* | Q') \psi(Q') dQ', \quad (25)$$

то, пользуясь выражением (24) для элемента матрицы, мы будем иметь

$$F^*\psi(Q) = F^*(Q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q}) \psi(Q). \quad (26)$$

Таков будет вид преобразованного оператора F^* (с точностью до членов, зависящих от порядка множителей в нем).

Наши вычисления можно резюмировать следующим образом. Применение приближенного равенства (19) позволило нам перейти от оператора $F(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q})$ к функции $F(q, p)$, затем эта функция была выражена по классическим формулам для касательного преобразования через новые переменные Q, P . От полученной новой функции $F^*(Q, P)$, мы затем вновь перешли к оператору $F^*(Q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q})$, когда применяли метод дифференцирования по параметру к вычислению интеграла.

Таким образом, мы пришли к следующему результату.

Пусть дан оператор

$$F = F(q, p), \quad p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, \quad (27)$$

выраженный в переменных q . После канонического преобразования к переменным Q оператор F переходит в F^* . Пусть оператор F^* , выраженный аналогично (27), имеет вид

$$F^* = F^*(Q, P), \quad P = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q}. \quad (28)$$

Предположим, что собственные функции, при помощи которых совершается каноническое преобразование от q к Q , имеют в полуклассическом приближении вид (8), так что их фаза равна

$\frac{1}{\hbar} S(q, Q)$. Тогда вид функции F^* может быть получен из F с точностью до членов, зависящих от порядка множителей *), путем простого алгебраического преобразования при помощи равенств

$$F(q, p) = F^*(Q, P), \quad (29)$$

$$p = \frac{\partial S}{\partial q}, \quad P = -\frac{\partial S}{\partial Q}, \quad (30)$$

где S — функция, входящая в фазу унитарного преобразования. Последние формулы представляют касательное преобразование классической механики.

*) Разность членов, отличающихся порядком множителей, будет стремиться к нулю при $\hbar \rightarrow 0$.

Г л а в а IV

ВЕРОЯТНОСТНОЕ ТОЛКОВАНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Математическое ожидание в теории вероятностей

Напомним прежде всего известное из теории вероятностей понятие о математическом ожидании некоторой величины. Пусть величина λ может принимать значения

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k, \dots, \quad (1)$$

вероятности которых суть соответственно

$$p_1, p_2, \dots, p_k, \dots, \quad (2)$$

причем сумма вероятностей равна единице

$$p_1 + p_2 + \dots = 1. \quad (3)$$

Математическим ожиданием величины называется сумма произведений каждого значения этой величины на вероятность его появления, т. е.

$$\text{м. о. } \lambda = \sum_k p_k \lambda_k, \quad (4)$$

где буквы м. о. обозначают «математическое ожидание».

Поясним это понятие простым примером. Пусть имеется N лотерейных билетов, из коих n_1 выигрывают по λ_1 рублей, n_2 по λ_2 рублей и т. д. Если лотерея не беспроигрышная, одно из чисел λ может быть нулем. Имеем

$$n_1 + n_2 + \dots = N, \quad (5)$$

и если мы обозначим сумму выигрышей через Λ ,

$$n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2 + \dots = \Lambda. \quad (6)$$

Средний выигрыш l на один билет (считая и нулевые выигрыши) равен, очевидно,

$$l = \frac{\Lambda}{N}, \quad (7)$$

и вероятность выигрыша λ_k равна

$$p_k = \frac{n_k}{N}. \quad (8)$$

Если мы в (7) подставим выражение (6) для Λ и воспользуемся (8), то средний выигрыш на один билет можно будет написать в виде

$$l = \sum_k p_k \lambda_k. \quad (9)$$

Сравнивая это с общей формулой (4), мы видим, что математическое ожидание выигрыша есть не что иное, как средний выигрыш

$$\text{м. о. } \lambda = l. \quad (10)$$

Вообще математическое ожидание данной величины есть среднее значение этой величины.

В теории вероятностей рассматриваются также вероятности непрерывно меняющихся величин. Пусть λ может кроме отдельных значений $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ принимать также и непрерывный ряд значений в некотором промежутке. Вероятность величине λ лежать между λ и $\lambda + d\lambda$ будет, вообще говоря, пропорциональной $d\lambda$. Положим, что она равна

$$p(\lambda) d\lambda. \quad (11)$$

Сумма вероятностей по-прежнему должна равняться единице; это условие напишется теперь

$$\sum_k p_k + \int p(\lambda) d\lambda = 1, \quad (12)$$

где интеграл взят по всему промежутку непрерывного изменения. Наконец, формула для математического ожидания будет иметь вид

$$\text{м. о. } \lambda = \sum_k p_k \lambda_k + \int \lambda p(\lambda) d\lambda. \quad (13)$$

§ 2. Математическое ожидание в квантовой механике

Обратимся теперь к теории квантов. Мы видели, что состояние электрона может быть описано посредством волновой функции ψ .

Это описание мы понимали в том смысле, что если ψ есть собственная функция оператора L для величины λ , соответствующая собственному значению λ' , то задание ψ равносильно указанию, что в результате измерения величины λ должно

получиться $\lambda = \lambda'$. Собственное значение выражалось через собственную функцию следующим образом:

$$\lambda' = \frac{\int \bar{\psi} L \psi \, d\tau}{\int \bar{\psi} \psi \, d\tau}. \quad (1)$$

Естественно задать вопрос, как понимать описание состояния посредством функции ψ в общем случае, когда она не является собственной функцией какого-либо оператора L . Мы ответим на этот вопрос, введя гипотезу о вероятностном характере такого описания.

Положим, мы имеем много электронов, находящихся в одинаковом состоянии ψ . Если мы будем на каждом из них измерять величину λ , то, согласно нашей гипотезе, отдельные измерения могут давать (вследствие влияния процесса измерения на объект) разные результаты, но среднее из этих результатов будет определенным числом, которое будет представлять математическое ожидание величины λ в состоянии ψ . Таким образом, наша гипотеза состоит в предположении, что результат отдельного измерения может быть случайным, но что при большом числе измерений среднее не будет зависеть от этого числа, лишь бы оно было велико. Так как практически приходится, в большинстве случаев, иметь дело с большим числом электронов, то среднее, т. е. математическое ожидание данной величины, даже более непосредственно доступно опыту, чем значение этой величины для отдельного электрона.

Мы дали физическое определение понятия математического ожидания. Нам предстоит выразить его через функцию ψ , характеризующую состояние электрона, и через оператор L , характеризующий данную величину.

Прежде всего выражение для математического ожидания должно удовлетворять требованию инвариантности, т. е. оно не должно зависеть ни от выбора независимых переменных в волновой функции, ни от выбора произвольной формы в представлении операторов. Короче говоря, оно должно быть инвариантом по отношению к унитарным преобразованиям, рассмотренным нами в предыдущей главе.

Кроме того, математическое ожидание должно обладать следующими двумя свойствами, известными из теории вероятностей. Во-первых, математическое ожидание суммы двух величин должно равняться сумме математических ожиданий этих величин, безразлично, будут ли они независимыми или нет. Во-вторых, если в данном состоянии величина λ имеет определенное значение λ' , то и ее математическое ожидание должно равняться λ' .

Эти требования однозначно определяют вид выражения для математического ожидания. Из условия инвариантности следует, что оно должно выражаться через унитарные инварианты. Такими являются, с одной стороны, собственные значения операторов и, с другой стороны, выражения вида

$$\int \bar{\psi} L \psi d\tau, \quad \int \bar{\psi} L^2 \psi d\tau \quad \text{и т. п.} \quad (*)$$

Но мы не можем толковать собственные значения операторов как математические ожидания, хотя бы потому, что собственные значения суммы двух операторов, вообще говоря, не равны сумме их собственных значений. Остаются, следовательно, выражения вида (*). Из них мы должны выбрать первое или величину, ему пропорциональную, так как из первого из упомянутых выше свойств вытекает, что математическое ожидание должно выражаться через оператор L линейно. Множитель пропорциональности получается однозначно из свойства второго.

Таким образом *),

$$\text{м. о. } L = \frac{\int \bar{\psi} L \psi d\tau}{\int \bar{\psi} \psi d\tau} \quad (2)$$

или, если функция ψ нормирована,

$$\text{м. о. } L = \int \bar{\psi} L \psi d\tau, \quad \int \bar{\psi} \psi d\tau = 1. \quad (3)$$

Это выражение удовлетворяет всем поставленным требованиям, так как оно, как мы знаем, инвариантно по отношению к унитарным преобразованиям (теорема замкнутости), и, кроме того, мы имеем

$$\int \bar{\psi} (L + M) \psi d\tau = \int \bar{\psi} L \psi d\tau + \int \bar{\psi} M \psi d\tau, \quad (4)$$

так что

$$\text{м. о. } (L + M) = \text{м. о. } L + \text{м. о. } M. \quad (5)$$

Наконец, если в состоянии ψ величина с оператором L равна λ , т. е. если

$$L\psi = \lambda\psi, \quad (6)$$

то и

$$\text{м. о. } L = \lambda. \quad (7)$$

Таким образом, изложенные формальные соображения привели к вполне определенному выражению для математического

*) Мы обозначаем здесь величину той же буквой, как и ее оператор.

ожидания величины, описываемой оператором L и характеризующей систему в состоянии ψ . На примере рассеяния α -частиц (формула Резерфорда), который будет рассмотрен в конце гл. V второй части, мы увидим, что теория согласуется с опытом.

§ 3. Выражение для вероятностей

Из формулы (2) § 2 для математического ожидания вытекает простое выражение для вероятности получить в результате измерения данной величины определенное значение или значение, лежащее в определенных пределах.

Пусть $\psi(x, \lambda)$ суть собственные функции оператора L . Разложим функцию $\psi(x)$, описывающую состояние электрона, в ряд по этим собственным функциям

$$\psi(x) = \sum_k c(\lambda_k) \psi(x, \lambda_k) + \int c(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda. \quad (1)$$

Результат применения оператора L к функции ψ будет равен

$$L\psi(x) = \sum_k \lambda_k c(\lambda_k) \psi(x, \lambda_k) + \int \lambda c(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda. \quad (2)$$

Предположим функцию ψ нормированной и составим выражение для математического ожидания величины λ . По теореме замкнутости мы будем иметь

$$\text{м. о. } \lambda = \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \sum_k |c(\lambda_k)|^2 \lambda_k + \int \lambda |c(\lambda)|^2 d\lambda. \quad (3)$$

Сравнивая это с формулой (13) § 1, мы убедимся, что вероятность величине λ быть равной λ_k будет

$$p_k = |c(\lambda_k)|^2, \quad (4)$$

а вероятность ей лежать в пределах $\lambda, \lambda + d\lambda$ равна

$$p(\lambda) d\lambda = |c(\lambda)|^2 d\lambda. \quad (5)$$

Сумма вероятностей равна единице, так как, в силу нормировки функции ψ и по теореме замкнутости, имеем

$$\int \bar{\psi} \psi d\tau = \sum_k |c(\lambda_k)|^2 + \int |c(\lambda)|^2 d\lambda = 1. \quad (6)$$

Коэффициенты $c(\lambda_k)$ и $c(\lambda)$ представляют, как мы знаем, волновую функцию, описывающую состояние электрона в переменных λ . Формулы (4) и (5) дают, таким образом, прямое физическое толкование квадрата модуля волновой функции как

вероятности. Положим, например, что λ есть совокупность координат x, y, z . Тогда вероятность электрону находится в объеме

$$(x, x + dx), (y, y + dy), (z, z + dz) \quad (7)$$

равна по формуле (5)

$$|\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz. \quad (8)$$

Рассмотрим теперь общий случай, когда λ есть какая-либо физическая величина. Когда исходное состояние задано, то для нахождения вероятности получить при измерении величины λ определенное значение для нее нужно выразить в переменных λ волновую функцию, описывающую это состояние [другими словами, найти коэффициент $c(\lambda)$ разложения $\psi(x)$ по $\psi(x, \lambda)$]. Квадрат ее модуля (т. е. квадрат модуля коэффициента разложения) дает искомую вероятность.

Положим, состояние характеризуется функцией $\varphi(x, \mu)$, представляющей собственную функцию оператора M , соответствующую собственному значению μ_k :

$$M\varphi(x, \mu_k) = \mu_k \varphi(x, \mu_k). \quad (9)$$

Это значит, что в данном состоянии измерение величины μ дает определенное значение. Какова вероятность получить в результате измерения другой величины λ значение, равное λ_k ? Применяя формулу (1) к функции $\psi(x) = \varphi(x, \mu_k)$ и вспоминая выражение для коэффициентов разложения $c(\lambda)$, получим для искомой вероятности выражение

$$|c(\lambda_k)|^2 = \left| \int \bar{\psi}(x, \lambda_n) \varphi(x, \mu_k) d\tau \right|^2. \quad (10)$$

С другой стороны, если бы мы искали вероятность равенства $\mu = \mu_k$ при условии, что $\lambda = \lambda_n$, мы пришли бы к тому же выражению (10). Таким образом, вероятность равенства $\mu = \mu_k$ при условии $\lambda = \lambda_n$ равна вероятности равенства $\lambda = \lambda_n$ при условии $\mu = \mu_k$.

Если λ и μ есть одна и та же величина, то функции φ и ψ будут собственными функциями одного и того же оператора. В силу ортогональности собственных функций, при $\lambda_k \neq \lambda_n$ интеграл будет равен нулю, а при $\lambda_k = \lambda_n$ он будет равен единице, что вполне соответствует физическому смыслу выражения (10) как вероятности. Таким образом, ортогональность двух волновых функций выражает тот факт, что описываемые ими состояния несовместны.

Когда данная величина может меняться непрерывно, то нельзя говорить о вероятности того, что она имеет определенное значение: такая вероятность равна нулю. Взамен этого можно говорить о вероятности того, что она лежит в известном

промежутке, а также о «плотности вероятности», т. е. об отношении этой вероятности к ширине промежутка. Так, например,

$$|\psi(x, y, z)|^2$$

есть плотность вероятности для координаты.

С этим связано различие в нормировке функций для точечного и для сплошного спектра; переходу от собственных функций к собственным дифференциалам соответствует переход от плотности вероятности к вероятности лежать в известном промежутке.

§ 4. Закон изменения математического ожидания во времени

Математическое ожидание величины с оператором L

$$\text{м. о. } L = \frac{\int \bar{\psi} L \psi d\tau}{\int \bar{\psi} \psi d\tau} \quad (1)$$

будет, вообще, говоря, зависеть от времени. Если мы выберем такое представление операторов, в котором операторы для координат и моментов от времени явно не зависят, то в выражении (1) функция ψ будет удовлетворять волновому уравнению

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (2)$$

где H — оператор энергии.

Покажем прежде всего, что интеграл

$$\int \bar{\psi} \psi d\tau,$$

стоящий в формуле (1) в знаменателе, не будет зависеть от времени *). Мы имеем

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} \psi d\tau = \int \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \psi d\tau + \int \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} d\tau$$

и, пользуясь волновым уравнением, получаем

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} \psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int (\overline{H\psi} - \bar{\psi} H\psi) d\tau.$$

Но вследствие самосопряженности оператора H это выражение равно нулю. Следовательно,

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} \psi d\tau = 0, \quad (3)$$

*) См. также формулу (6) § 13 гл. III.

и если мы положим в начальный момент времени

$$\int \bar{\psi} \psi d\tau = 1, \quad (4)$$

то эта нормировка сохранится во всякое время t . Предполагая функцию ψ нормированной, мы можем заменить выражение (1) на более простое:

$$\text{м. о. } L = \int \bar{\psi} L \psi d\tau, \quad (5)$$

которое также остается справедливым для всякого t .

Найдем производную по времени от математического ожидания L . Дифференцируя под знаком интеграла и заменяя производную $\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t}$ ее выражением из волнового уравнения, получим

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \bar{H} \psi L \psi d\tau + \int \bar{\psi} \frac{\partial}{\partial t} (L \psi) d\tau,$$

и так как оператор H самосопряженный

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \bar{\psi} \left(H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) L \psi d\tau. \quad (6)$$

Выполняя здесь дифференцирование, будем иметь

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \int \bar{\psi} \left[\frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH) \right] \psi d\tau. \quad (7)$$

Оператор под знаком интеграла есть не что иное, как оператор для производной от L по времени

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH). \quad (8)$$

Таким образом, равенство (7) выражает, что

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \int \bar{\psi} \frac{dL}{dt} \psi d\tau, \quad (9)$$

т. е. что производная по времени от математического ожидания равна математическому ожиданию производной, как это и должно быть. Если исходить из этого, то наши рассуждения дают вывод выражения (8) для полной производной от оператора по времени — выражения, полученного нами ранее другим путем.

При рассмотрении волнового уравнения Шредингера (в части II) мы убедимся, что если в качестве L брать операторы для

различных механических величин, то правые части уравнений вида (8) будут по форме совпадать с классическими. Таким образом, в квантовой механике между математическими ожиданиями и их производными по времени существуют те же соотношения, как между самими величинами и их производными в классической механике.

§ 5. Соответствие между понятиями теории линейных операторов и теории квантов

В заключение этой главы, а вместе и первой части нашей книги отметим, что каждому понятию теории линейных операторов соответствует определенное понятие квантовой механики так, что можно составить целый словарь для перевода с математического языка на физический. Словарь этот будет иметь примерно следующий вид:

М а т е м а т и к а

Линейный оператор L
Собственные значения λ'
(характеристические числа)

Собственная (фундаментальная) функция ψ для собственного значения (характеристического числа) λ'

Коммутативность операторов

Квадрат модуля $|\psi|^2$

Нормировка $\int |\psi|^2 d\tau = 1$

Переход к собственным дифференциалам в сплошном спектре

Ортогональность $\int \bar{\psi} \psi d\tau = 0$

Замкнутость системы функций $\psi(x, \lambda')$

Интеграл $\int \bar{\psi} L \psi d\tau$

Квадрат модуля коэффициента разложения $\psi(x)$ по $\psi(x, \lambda')$

Ф и з и к а

Физическая величина λ
Наблюдаемые значения физической величины

Состояние механической системы, в котором $\lambda = \lambda'$

Одновременная наблюдаемость физических величин

Плотность вероятности

Сумма вероятностей равна 1

Конечная вероятность неравенства $\lambda' < \lambda < \lambda' + \Delta\lambda$

Состояния ψ и $\bar{\psi}$ несовместны

Значения λ' , λ'' и т. д. единственно возможны

Математическое ожидание величины λ в состоянии ψ

Вероятность равенства $\lambda = \lambda'$ в состоянии ψ

Возможность такого сопоставления показывает, насколько тесна связь между обеими теориями и настолько необходим язык теории линейных операторов для изложения теории квантов.

§ 6. Понятие статистического коллектива в квантовой механике

В первые годы развития квантовой механики, в ранних попытках ее статистического (вероятностного) толкования, физики еще не отрешились от представления об электроны как о классической материальной точке. Даже когда появилась идея де Бройля о волновой природе материи, волны материи иногда толковались как нечто несущее точечные материальные частицы. Впоследствии, когда были предложены соотношения Гейзенберга, эти соотношения толковались как соотношения неточностей, а не соотношения неопределенности: об электроны говорилось так, как если бы это была частица с определенными значениями координаты и скорости, но неизвестно какими именно. Квадрат модуля волновой функции толковался как плотность вероятности частице иметь — независимо от условий опыта — данные координаты (как если бы координаты всегда были определенными). Аналогично толковался квадрат модуля волновой функции в пространстве импульсов, причем обе вероятности (в пространстве координат и в пространстве импульсов) рассматривались совместно как вероятности некоторого сложного события, состоящего в том, что частица имеет определенные координаты и определенный импульс. Выражаемая соотношениями Гейзенберга фактическая невозможность их совместно измерить представлялась при таком рассмотрении, как какой-то парадокс или каприз природы, в силу которого, будто бы, не все существующее познаваемо.

Все эти затруднения отпадают, если полностью признать двойственную корпускулярно-волновую природу электрона выяснить сущность этого дуализма и понять, к чему относятся рассматриваемые в квантовой механике вероятности и в каком коллективе они берутся.

Попытаемся дать сперва общее определение статистического коллектива. Представим себе неограниченную серию элементов, обладающих различными признаками, по которым можно сортировать эти элементы и наблюдать частоту появления элемента с данным признаком. Если для появления элемента с каждым данным признаком существует определенная вероятность, то рассматриваемая серия элементов представляет статистический коллектив.

В квантовой, как и в классической физике имеет смысл рассматривать только коллективы из элементов с определенными значениями параметров, по которым производится сортировка этих элементов. Это значит, что элементы статистического коллектива должны описываться классически; квантовый же объект не может быть элементом статистического коллектива, даже если

он находится в таких условиях, что ему можно сопоставить волновую функцию.

Элементами статистических коллективов, рассматриваемых в квантовой механике, являются не самые микрообъекты, а результаты опытов над ними; эти результаты описываются классически и могут служить основой для сортировки элементов коллектива. При этом определенная постановка опыта соответствует одному определенному коллективу. Поскольку же получаемые из волновой функции распределения вероятностей для разных величин относятся к разным постановкам опыта, они относятся и к разным коллективам. Сама же волновая функция ни к какому определенному статистическому коллективу относиться не может.

Сказанное можно иллюстрировать следующей схемой:

	E	p	x	...
ψ_1				
ψ_2				
ψ_3				
...				

Каждой клетке этой схемы соответствует определенный статистический коллектив со своим распределением вероятностей для результатов измерения данной величины. В одной строке помещены коллективы, получаемые при измерении разных величин (E, p, x, \dots), исходя из одного и того же начального состояния. В одном столбце помещены коллективы, получаемые при измерении одной и той же величины, исходя из разных состояний ($\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$).

Более глубокая причина того, что волновой функции нельзя сопоставить никакого определенного статистического коллектива, состоит в том, что понятие волновой функции относится к потенциально возможному (к не произведенным еще опытам, не только исход, но и тип которых не предreshen), тогда как понятие статистического коллектива относится к осуществившемуся (к результатам уже произведенных опытов определенного типа).

При заданном начальном состоянии объекта вероятность того или иного его поведения в данных внешних условиях определяется внутренними свойствами объекта и этими внешними условиями: эта вероятность представляет численную оценку

потенциальных возможностей того или иного поведения объекта. Проявляется же эта вероятность в относительном числе осуществившихся случаев данного поведения объекта; это число и является ее мерой. Таким образом, вероятность относится, в сущности, к отдельному объекту (а не к собранию объектов) и характеризует его потенциальные возможности; вместе с тем для экспериментального определения ее численного значения необходима статистика осуществления этих возможностей, т. е. многократное повторение опыта. Отсюда ясно, что вероятностный характер квантовой теории не исключает того, что она основывается на свойствах отдельного объекта.

Резюмируя можно сказать, что назначение основного в квантовой механике понятия — понятия состояния, описываемого волновой функцией, — состоит в объективном описании всех присущих микрообъекту потенциальных возможностей. Этим определяется и вероятностный характер теории.

Часть II

ТЕОРИЯ ШРЕДИНГЕРА

Глава I

ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. ПРИМЕР ВИБРАТОРА

§ 1. Волновое уравнение и уравнения движения

Как мы знаем, волновое уравнение, дающее закон изменения функции во времени, должно иметь вид

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

где H — оператор энергии. Вид оператора энергии будет, вообще говоря, различным для различных задач. В теории Шредингера рассматривается тот случай, когда количество движения электрона мало по сравнению с величиной mc , где c — скорость света, так что поправкой на теорию относительности можно пренебречь и когда магнитное поле отсутствует, так что электрон движется в электрическом поле с потенциальной энергией $U(x, y, z)$. Обобщение уравнения Шредингера на случай наличия магнитного поля мы рассмотрим в третьей части этой книги.

В § 8 гл. III, ч. I мы написали, по аналогии с классической механикой, следующее выражение для оператора энергии:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z). \quad (2)$$

Здесь первый член представляет кинетическую, а второй — потенциальную энергию электрона. Заменяя операторы p_x, p_y, p_z их выражениями, мы можем написать волновое уравнение в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(x, y, z) \psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (3)$$

Рассмотрим уравнения движения, вытекающие из уравнения Шредингера. Найдем операторы для скорости и ускорения. Имеем, на основании (22) § 13 гл. III ч. I,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{i}{\hbar} (Hx - xH).$$

В выражении для H все члены, кроме $\frac{1}{2m} p_x^2$, переместительны с x , поэтому

$$\frac{dx}{dt} = \frac{i}{2m\hbar} (p_x^2 x - x p_x^2) = \frac{i}{2m\hbar} [p_x (p_x x - x p_x) + (p_x x - x p_x) p_x].$$

Но мы знаем, что

$$[p_x, x] = \frac{i}{\hbar} (p_x x - x p_x) = 1.$$

Поэтому

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{m} p_x, \quad (4)$$

и аналогично

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= \frac{1}{m} p_y, \\ \frac{dz}{dt} &= \frac{1}{m} p_z. \end{aligned} \right\} \quad (4^*)$$

Таким образом, оператор для скорости равен деленному на m оператору для количества движения, как и следовало ожидать.

Найдем теперь оператор для производной $\frac{dp_x}{dt}$. Мы имеем

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{i}{\hbar} (H p_x - p_x H).$$

Единственный член в H , не коммутирующий с p_x , есть $U(x, y, z)$, так что

$$\frac{dp_x}{dt} \psi = \frac{i}{\hbar} (U p_x - p_x U) \psi = U \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (U \psi) = - \frac{\partial U}{\partial x} \psi.$$

Присоединяя сюда аналогичные соотношения для двух других составляющих, получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial p_x}{\partial t} &= - \frac{\partial U}{\partial x}, \\ \frac{\partial p_y}{\partial t} &= - \frac{\partial U}{\partial y}, \\ \frac{\partial p_z}{\partial t} &= - \frac{\partial U}{\partial z}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) совпадают по форме с соответствующими уравнениями классической механики. Припоминая связь между уравнениями движения и законом изменения математических ожиданий, мы можем также написать

$$m \frac{d^2}{dt^2} \int x \bar{\psi} \psi d\tau = - \int \frac{\partial U}{\partial x} \bar{\psi} \psi d\tau \quad (6)$$

и два аналогичных уравнения для координат y и z . Эти уравнения носят название уравнений Эренфеста (Ehrenfest).

§ 2. Интегралы уравнений движения

Введем теперь понятие об интеграле квантовых уравнений движения. В классической механике интегралом уравнений движения принято называть такую механическую величину (функцию от координат и моментов), которая остается постоянной при любых начальных условиях. В квантовой механике можно определить интеграл уравнений движения как величину, математическое ожидание которой остается, в силу волнового уравнения, постоянным при любом начальном состоянии системы.

Для того чтобы оператор L был интегралом, необходимо и достаточно, на основании (7) и (8) § 4 гл. IV ч. I, выполнение условия

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH) = 0. \quad (1)$$

Можно показать, что если оператор L удовлетворяет этому условию, то его собственные функции, т. е. решения уравнения

$$L\psi = \lambda\psi, \quad (2)$$

могут быть выбраны так, чтобы они одновременно удовлетворяли волновому уравнению

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (3)$$

причем это будет иметь место и тогда, когда оператор энергии H содержит явно время. Отсюда следует, что если в начальный момент времени величина L имела определенное значение λ , то она будет иметь то же значение и в последующее время.

Если оператор L не содержит явно времени, то условие (1) сводится к коммутативности его с оператором энергии.

Положим, например, что $L = H$, причем оператор H не содержит явно времени. Мы уже знаем (§ 13 гл. III ч. I), что в таком случае имеет место закон сохранения энергии, т. е. что состояние с определенной энергией E остается таковым во всякое время t . Уравнение (2) напишется в этом случае

$$H\psi = E\psi, \quad (4)$$

где E — параметр, характеризующий величину энергии. Общее решение уравнений (3) и (4) будет иметь вид

$$\psi = \psi^{(0)}(x, y, z; E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}. \quad (5)$$

Из решений вида (5) можно построить решение, удовлетворяющее произвольным начальным условиям

$$\psi = f(x, y, z) \quad \text{при} \quad t = 0. \quad (6)$$

Для этого нужно разложить начальное значение функции ψ в ряд по собственным функциям оператора энергии

$$f(x, y, z) = \sum_E c(E) \psi^{(0)}(x, y, z; E) \quad (7)$$

и затем в каждом члене разложения добавить соответствующий показательный множитель

$$\psi = \sum_E c(E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \psi^{(0)}(x, y, z; E). \quad (8)$$

Выражение (8) и будет, очевидно, решением волнового уравнения, удовлетворяющим начальным условиям (6)*).

Знание интегралов квантовых уравнений движения облегчает решение волнового уравнения. Пусть оператор энергии H не содержит явно времени, и, положим, мы нашли два оператора L и M , которые коммутируют с H (и, следовательно, являются интегралами) и, сверх того, коммутируют между собой. Тогда уравнения

$$\left. \begin{aligned} H\psi &= E\psi, \\ L\psi &= \lambda\psi, \\ M\psi &= \mu\psi \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

будут иметь общие собственные функции. Чтобы найти их, можно начать с решения наиболее простого из уравнений, и это решение подобрать так, чтобы оно удовлетворяло также и остальным двум уравнениям. Этот способ мы будем постоянно применять в дальнейшем.

§ 3. Уравнение Шредингера для гармонического вибратора

Рассмотрим пространственный гармонический вибратор с энергией

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} m (\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2). \quad (1)$$

Такого рода модель может соответствовать молекуле с тремя колебательными степенями свободы. Для нахождения собственных функций оператора энергии применим способ, упомянутый в конце предыдущего параграфа, и постараемся найти такие операторы, которые коммутировали бы между собой и

*) См. формулы (5) и (6) § 14 гл. III ч. I.

с оператором энергии. Такими операторами будут, очевидно,

$$\left. \begin{aligned} H^{(x)} &= \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} m \omega_1^2 x^2, \\ H^{(y)} &= \frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{1}{2} m \omega_2^2 y^2, \\ H^{(z)} &= \frac{1}{2m} p_z^2 + \frac{1}{2} m \omega_3^2 z^2. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

К уравнению

$$H\psi = E\psi \quad (3)$$

мы можем присоединить три уравнения

$$H^{(x)}\psi = E^{(x)}\psi, \quad H^{(y)}\psi = E^{(y)}\psi, \quad H^{(z)}\psi = E^{(z)}\psi, \quad (4)$$

причем

$$H = H^{(x)} + H^{(y)} + H^{(z)} \quad (5)$$

и

$$E = E^{(x)} + E^{(y)} + E^{(z)}. \quad (6)$$

Так как все три уравнения (4) одного и того же типа, то достаточно рассмотреть какое-либо одно из них, например первое, т. е., другими словами, рассмотреть вибратор в одном измерении.

Мы имеем

$$\left(\frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} m \omega_1^2 x^2 \right) \psi = E^{(x)} \psi \quad (7)$$

или

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega_1^2 x^2 \psi = E^{(x)} \psi. \quad (7^*)$$

Положим

$$\sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \cdot x = \xi, \quad \frac{E^{(x)}}{\hbar\omega} = \lambda. \quad (8)$$

Тогда уравнение (7) напишется

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \xi^2 \psi = 2\lambda \psi. \quad (9)$$

Обозначим через $\psi_\lambda^0(\xi)$ решение этого уравнения, тогда решение уравнения (3) для пространственного вибратора будет

$$\begin{aligned} \psi_E(x, y, z) &= \psi_{\lambda_1}^0 \left(\sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \cdot x \right) \cdot \psi_{\lambda_2}^0 \left(\sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \cdot y \right) \times \\ &\quad \times \psi_{\lambda_3}^0 \left(\sqrt{\frac{m\omega_3}{\hbar}} \cdot z \right), \end{aligned} \quad (10)$$

причем, согласно (6),

$$E = \hbar(\omega_1 \lambda_2 + \omega_2 \lambda_2 + \omega_3 \lambda_3). \quad (11)$$

Таким образом, вся задача привелась к исследованию уравнения (9), которым мы сейчас и займемся.

§ 4. Вибратор в одном измерении

Рассмотрим уравнение

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \xi^2 \psi = 2\lambda \psi. \quad (1)$$

Так как коэффициенты уравнения остаются при конечных ξ конечными, то единственными особыми точками его являются $\xi = +\infty$ и $\xi = -\infty$. Нам нужно найти такие решения, которые оставались бы конечными при $\xi = \pm \infty$. Такого рода решения существуют, как мы увидим, лишь при некоторых определенных значениях параметра λ ; эти значения и являются характеристическими числами уравнения, т. е. собственными значениями соответствующего оператора.

Чтобы исследовать уравнения при $\xi \rightarrow +\infty$, произведем подстановку

$$\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{d\xi} = f. \quad (2)$$

Тогда уравнение примет вид

$$\frac{df}{d\xi} + f^2 = \xi^2 - 2\lambda. \quad (3)$$

Будем искать f в виде ряда

$$f = a\xi + b + \frac{c}{\xi} + \dots \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), будем иметь

$$a^2 \xi^2 + 2ab\xi + b^2 + 2ac + a + \dots = \xi^2 - 2\lambda.$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях ξ , получим

$$a^2 = 1, \quad b = 0, \quad (2c + 1)a = -2\lambda. \quad (5)$$

Соответственно двум значениям $a = \pm 1$ получаем два возможных решения

$$\left. \begin{aligned} f &= \xi - \frac{\lambda + \frac{1}{2}}{\xi} + \dots, \\ f &= -\xi + \frac{\lambda - \frac{1}{2}}{\xi} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (4^*)$$

Беря интеграл от обеих частей (2), получим для первого решения

$$\ln \psi = \frac{1}{2} \xi^2 - \left(\lambda + \frac{1}{2} \right) \ln \xi + \dots,$$

так что

$$\psi_1 = e^{\frac{1}{2} \xi^2 - \lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots), \quad (6)$$

и для второго решения

$$\psi_2 = e^{-\frac{1}{2} \xi^2} \xi^{\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots), \quad (6^*)$$

где невыписанные члены убывают с возрастанием модуля ξ . Общий интеграл уравнения (1) будет при больших положительных ξ иметь вид

$$\psi = c_1 e^{\frac{1}{2} \xi^2} \xi^{-\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots) + c_2 e^{-\frac{1}{2} \xi^2} \xi^{\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots) \quad (7)$$

и при больших отрицательных

$$\psi = c'_1 e^{\frac{1}{2} \xi^2} \xi^{-\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots) + c'_2 e^{-\frac{1}{2} \xi^2} \xi^{\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots). \quad (7^*)$$

Нам нужно, чтобы ψ оставалось конечным при $\xi = +\infty$ и при $\xi = -\infty$, а это возможно только, если одновременно

$$c_1 = 0, \quad c'_1 = 0. \quad (8)$$

Таким образом, то решение нашего уравнения, которое нас интересует, должно быть вида

$$\psi = e^{-\frac{1}{2} \xi^2} F(\xi), \quad (9)$$

где $F(\xi)$ при $\xi = \pm \infty$ должно быть порядка $\xi^{\lambda - 1/2}$. Найдем дифференциальное уравнение для $F(\xi)$. Подставляя (9) в (1) и сокращая на показательный множитель, получим

$$\frac{d^2 F}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF}{d\xi} + (2\lambda - 1)F = 0. \quad (10)$$

Будем искать решение этого уравнения в виде ряда по степеням ξ . Так как $\xi = 0$ не есть особенная точка, то ряд этот будет содержать только целые положительные степени ξ , т. е. он будет вида

$$F = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (10), получим

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k \xi^{k-2} + \sum_{k=0}^{\infty} (-2k + 2\lambda - 1) a_k \xi^k = 0.$$

В первой сумме множитель $k(k-1)$ обращается в нуль при $k=0$ и $k=1$ так, что суммирование можно начинать со значения $k=2$. Если теперь заменить в этой сумме k на $k+2$, то новое k будет пробегать значения от 0 до ∞ , и мы получим

$$\sum_{k=0}^{\infty} [(k+2)(k+1) a_{k+2} + (-2k + 2\lambda - 1) a_k] \xi^k = 0.$$

Чтобы сумма степенного ряда равнялась нулю, необходимо, чтобы все коэффициенты равнялись нулю, откуда

$$a_{k+2} = \frac{2k - 2\lambda + 1}{(k+2)(k+1)} a_k. \quad (12)$$

По этой формуле можно последовательно определить коэффициенты a_k , причем первые два коэффициента a_0 и a_1 остаются произвольными. Ряд для $F(\xi)$ будет иметь вид

$$F(\xi) = a_0 \left\{ 1 + \frac{1-2\lambda}{1 \cdot 2} \xi^2 + \frac{(1-2\lambda)(5-2\lambda)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} \xi^4 + \dots \right\} + \\ + a_1 \left\{ \xi + \frac{3-2\lambda}{2 \cdot 3} \xi^3 + \frac{(3-2\lambda)(7-2\lambda)}{2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5} \xi^5 + \dots \right\} \quad (13)$$

или

$$F(\xi) = a_0 F_0(\xi) + a_1 F_1(\xi), \quad (14)$$

где через F_0 и F_1 обозначены соответствующие ряды. Когда $|\xi|$ возрастает, функция $F(\xi)$ должна быть порядка $|\xi|^{\lambda-1/2}$ как при положительных, так и при отрицательных значениях ξ . Но мы имеем

$$F(-\xi) = a_0 F_0(\xi) - a_1 F_1(\xi). \quad (15)$$

Следовательно, выражения $a_0 F_0(\xi)$ и $a_1 F_1(\xi)$ в отдельности должны быть порядка не выше $\xi^{\lambda-1/2}$. Теперь возможны два случая: либо оба ряда F_0 и F_1 продолжаются до бесконечности, либо хоть один из них обрывается. В первом случае они будут сходящимися при всех значениях ξ , так как отношение двух последовательных членов, равное

$$\frac{a_{k+2} \xi^{k+2}}{a_k \xi^k} = \frac{2k - 2\lambda + 1}{(k+2)(k+1)} \xi^2, \quad (16)$$

стремится к нулю с возрастанием k . Но из той же формулы (16) видно, что все члены ряда, начиная с некоторого (для которого $k > \lambda - \frac{1}{2}$) будут одного знака. Следовательно, ряд будет содержать, с одним и тем же знаком, сколь угодно высокие степени ξ , и сумма его будет возрастать быстрее всякой конечной степени ξ , что противоречит нашему условию (порядок не выше $\xi^{\lambda-1/2}$). Отсюда следует, что ряд непременно должен обрываться. Но это возможно только, если при некотором k , скажем при $k = n$, коэффициент a_{k+2} равен нулю, тогда как $a_k \neq 0$. По формуле (12) это будет иметь место, если

$$\lambda = n + \frac{1}{2} \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (17)$$

Если n четное, то $F_0(\xi)$ будет полиномом, и, полагая $a_1 = 0$, мы получим решение, удовлетворяющее поставленным условиям; при n нечетном полиномом будет $F_1(\xi)$, и мы должны положить $a_0 = 0$. В обоих случаях решением будет полином степени n .

§ 5. Полиномы Чебышева — Эрмита

Полиномы, представляющие решения уравнения

$$\frac{d^2 F}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF}{d\xi} + 2nF = 0 \quad (1)$$

при целом n , носят название полиномов Чебышева — Эрмита и обозначаются символом $H_n(\xi)$. Формула (13) § 4 дает для них выражение

$$H_n(\xi) = a_0 \left(1 - \frac{2n}{1 \cdot 2} \xi^2 + \frac{2n(2n-4)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} \xi^4 - \dots \right) \quad (2)$$

при n четном и

$$H_n(\xi) = a_1 \left(\xi - \frac{2n-2}{2 \cdot 3} \xi^3 + \frac{(2n-2)(2n-6)}{2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5} \xi^5 - \dots \right) \quad (3)$$

при n нечетном. Постоянные a_0 и a_1 принято определять так, чтобы коэффициент при старшей степени ξ был равен 2^n . Для этого нужно положить

$$a_0 = (-1)^{\frac{n}{2}} \cdot \frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!} \quad (n \text{ четное}), \quad (4)$$

$$a_1 = 2 \cdot (-1)^{\frac{n-1}{2}} \cdot \frac{n!}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!} \quad (n \text{ нечетное}). \quad (5)$$

Если расположить полиномы $H_n(\xi)$ по убывающим степеням ξ , то получатся выражения

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1} (2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2} (2\xi)^{n-4} \dots, \quad (6)$$

справедливые как при четном, так и при нечетном n .

Покажем, что полином Эрмита может быть представлен в виде

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (7)$$

Прежде всего легко видеть, что выражение в правой части (7) есть полином, старший член которого есть $(2\xi)^n$ в самом деле, этот член происходит от n -й степени производной от пока-

зателя $-\xi^2$. Так как уравнение (1) имеет только одно решение в виде полинома, то для доказательства равенства (7) остается показать, что правая часть (7) удовлетворяет уравнению (1). Для этого заметим, что функция $y = e^{-\xi^2}$ удовлетворяет уравнению

$$y' + 2\xi y = 0.$$

Дифференцируя это уравнение $n + 2$ раза, получим

$$y^{(n+2)} + 2\xi y^{(n+1)} + (2n + 2) y^{(n)} = 0$$

или

$$z'' + 2\xi z' + (2n + 2) z = 0,$$

где

$$z = y^{(n)}.$$

Полагая, наконец,

$$w = e^{\xi^2} z = e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2},$$

получим для w уравнение

$$w'' - 2\xi w' + 2nw = 0,$$

совпадающее с уравнением (1) для $H_1(\xi)$.

Таким образом, формула (7) доказана.

Дифференцируя уравнение

$$\frac{d^2 H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0 \quad (8)$$

по ξ , получим

$$\frac{d^2 H'_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH'_n}{d\xi} + (2n - 2) H'_n = 0.$$

Полином $H'_n(\xi)$ удовлетворяет, следовательно, тому же уравнению, как и $H_{n-1}(\xi)$, и может отличаться от него только множителем. Так как старший член в H'_n есть $2n(2\xi)^{n-1}$, а в H_{n-1} он равен $(2\xi)^{n-1}$, то мы имеем равенство

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2nH_{n-1}. \quad (9)$$

С другой стороны, дифференцируя выражение (7), имеем

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2\xi H_n - H_{n+1}. \quad (10)$$

Сравнивая оба выражения для производной, получаем рекуррентную формулу, связывающую три последовательные полинома Эрмита

$$H_{n+1} - 2\xi H_n + 2nH_{n-1} = 0. \quad (11)$$

Функции

$$\psi_n(\xi) = c_n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi) \quad (12)$$

являются собственными функциями оператора в левой части уравнения

$$-\frac{d^2\psi_n}{d\xi^2} + \xi^2\psi_n = (2n+1)\psi_n \quad (13)$$

и поэтому обладают свойством ортогональности

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(\xi) \psi_{n'}(\xi) d\xi = 0 \quad \text{при } n \neq n'. \quad (14)$$

Чтобы они были нормированы, нужно определить постоянную c_n из условия

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(\xi) d\xi = 1 \quad (15)$$

или

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = \frac{1}{c_n^2}. \quad (16)$$

Вычислим этот интеграл. Заменяя H_n его выражением (7), будем иметь

$$\frac{1}{c_n^2} = (-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2}) H_n(\xi) d\xi.$$

Интегрируя n раз по частям, получим

$$\frac{1}{c_n^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_n}{d\xi^n} d\xi,$$

но $\frac{d^n H_n}{d\xi^n}$ есть постоянная, равная

$$\frac{d^n H_n}{d\xi^n} = 2^n n!.$$

Поэтому

$$\frac{1}{c_n^2} = 2^n n! \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} \cdot 2^n n!. \quad (17)$$

Следовательно, функции

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi} \sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi) \quad (18)$$

будут ортогональны и нормированы. Если подставить в (9) и (11) выражение H_n через ψ_n , мы получим

$$\frac{d\psi_n}{d\xi} + \xi\psi_n = \sqrt{2n}\psi_{n-1}, \quad (19)$$

$$\xi\psi_n = \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}, \quad (20)$$

а подставляя (20) в (19), будем иметь

$$\frac{d\psi_n}{d\xi} = \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}. \quad (21)$$

В заключение приведем без вывода асимптотическое выражение для $\psi_n(\xi)$, справедливое при условии $2n - \xi^2 \gg 1$:

$$\begin{aligned} \psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2n - \xi^2}} \cos \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \arcsin \frac{\xi}{\sqrt{2n}} + \right. \\ \left. + \frac{\xi}{2} \sqrt{2n - \xi^2} - n \frac{\pi}{2} \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

§ 6. Каноническое преобразование на примере вибратора

При решении задачи о вибраторе мы пользовались в качестве независимой переменной координатой ξ , так что состояние вибратора описывалось функцией $\psi(\xi)$. Возьмем теперь в качестве независимой переменной квантовое число n — номер уровня энергии вибратора. Функция $\psi(\xi)$ может быть разложена по собственным функциям оператора энергии

$$\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(\xi), \quad (1)$$

где коэффициент разложения

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi}_n(\xi) \psi(\xi) d\xi \quad (2)$$

может быть истолкован, как мы знаем, как волновая функция, выраженная в переменных n . Найдем вид простейших операторов

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad p_\xi = -i \frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}} p_x \quad (3)$$

в этих переменных. Имеем

$$\xi \psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \xi \psi_n(\xi).$$

Заменяя здесь $\xi\psi_n$ его выражением (20) § 5 и группируя члены, получим

$$\xi\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} c_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} c_{n+1} \right) \psi_n(\xi). \quad (4)$$

Таким образом, оператор ξ переводит функцию с коэффициентами разложения c_n в функцию с коэффициентами разложения c'_n , где

$$\xi c_n = c'_n = \sqrt{\frac{n}{2}} c_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} c_{n+1}, \quad (5)$$

причем символ ξ следует понимать здесь как оператор. Это равенство можно записать в виде

$$c'_n = \sum_k (n|\xi|k) c_k, \quad (6)$$

где

$$(n|\xi|k) = \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1,k} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1,k}, \quad (7)$$

так что

$$(n|\xi|n-1) = \sqrt{\frac{n}{2}}, \quad (n|\xi|n+1) = \sqrt{\frac{n+1}{2}}, \quad (8)$$

тогда как остальные элементы равны нулю. Таким образом, оператор для координаты ξ может быть представлен в виде матрицы с элементами (7). Эта матрица имеет вид

$$\xi = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1/2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1/2} & 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{1} & 0 & \sqrt{3/2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3/2} & 0 & \sqrt{2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Рассмотрим теперь оператор

$$p_\xi = \frac{1}{i} \frac{d}{d\xi}.$$

Повторяя прежние рассуждения, заменяем в формуле

$$p_\xi = -i \sum_{n=0}^{\infty} c_n \frac{d\psi_n}{d\xi}$$

производную $\frac{d\psi_n}{d\xi}$ ее выражением из (21) § 5 и группируем члены

$$p_\xi \psi = \sum_{n=0}^{\infty} \left(i \sqrt{\frac{n}{2}} c_{n-1} - i \sqrt{\frac{n+1}{2}} c_{n+1} \right) \psi_n. \quad (10)$$

Таким образом, оператор p_{ξ} может быть представлен в виде матрицы с элементами

$$(n | p_{\xi} | k) = i \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1, k} - i \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1, k}. \quad (11)$$

Эта матрица будет иметь вид

$$p_{\xi} = \begin{pmatrix} 0 & -i \sqrt{1/2} & 0 & \dots \\ i \sqrt{1/2} & 0 & -i \sqrt{1} & \dots \\ 0 & i \sqrt{1} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Оператор энергии (в условных единицах)

$$H = \frac{1}{2} (p_{\xi}^2 + \xi^2), \quad (13)$$

выраженный в новых переменных, должен приводиться к умножению. Проверим это. Мы имеем

$$H\psi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi_n}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \xi^2 \psi_n \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) c_n \psi_n$$

в силу дифференциального уравнения (13) § 5, которому удовлетворяет ψ_n . Отсюда видно, что

$$Hc_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) c_n. \quad (14)$$

Элементы матрицы для H , которая, очевидно, диагональна, равны

$$(n | H | k) = \left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{nk}. \quad (15)$$

То же самое мы могли бы получить, составляя квадраты матриц p_{ξ} и ξ . Мы имеем

$$\begin{aligned} (n | \xi^2 | n') &= \sum_k (n | \xi | k) (k | \xi | n') = \\ &= \sum_k \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1, k} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1, k} \right) \times \\ &\times \left(\sqrt{\frac{k}{2}} \delta_{k-1, n'} + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \delta_{k+1, n'} \right) = \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)} \delta_{n-2, n'} + \\ &+ \left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{nn'} + \frac{1}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n+2, n'}. \end{aligned} \quad (16)$$

Аналогично получаем для p_{ξ}^2 :

$$\begin{aligned} (n | p_{\xi}^2 | n') = & - \sum_k \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1, k} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1, k} \right) \times \\ & \times \left(\sqrt{\frac{k}{2}} \delta_{k-1, n'} - \sqrt{\frac{k+1}{2}} \delta_{k+1, n'} \right) = - \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)} \delta_{n-2, n'} + \\ & + \left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{nn'} - \frac{1}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n+2, n'}. \quad (17) \end{aligned}$$

Беря полусумму этих выражений, получаем

$$\frac{1}{2} [(n | \xi^2 | n') + (n | p_{\xi}^2 | n')] = [n | H | n'] = \left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{nn'}, \quad (15^*)$$

как это и должно быть.

Правило коммутации для ξ и p_{ξ} :

$$i(p_{\xi} \xi - \xi p_{\xi}) = 1, \quad (18)$$

должно, конечно, также удовлетворяться нашими матрицами. По правилу умножения матриц, мы имеем

$$\begin{aligned} (n | p_{\xi} \xi | n') = & \\ = \frac{i}{2} \sqrt{n(n-1)} \delta_{n-2, n'} - \frac{i}{2} \delta_{nn'} - \frac{i}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n+2, n'}, \\ (n | \xi p_{\xi} | n') = & \frac{i}{2} \sqrt{n(n-1)} \delta_{n-2, n'} + \\ & + \frac{i}{2} \delta_{nn'} - \frac{i}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n+2, n'}, \end{aligned}$$

откуда

$$(n | i(p_{\xi} \xi - \xi p_{\xi}) | n') = \delta_{nn'}, \quad (19)$$

что и требовалось доказать.

§ 7. Неравенства Гейзенберга

Математическое ожидание какой-либо величины L в n -м состоянии вибратора выражается формулой

$$\text{м. о. } L = \int \bar{\psi}_n L \psi_n d\xi \quad (1)$$

и равно, очевидно, диагональному элементу $(n | L | n)$ матрицы для оператора L в переменных n . Из наших формул следует, что математическое ожидание x координаты $x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \xi$, а также математическое ожидание \bar{p}_x момента $p_x = \sqrt{m\hbar\omega} p_{\xi}$ равны нулю, так как соответствующие диагональные элементы матриц исчезают:

$$\bar{x} = 0, \quad \bar{p}_x = 0. \quad (2)$$

Найдем математические ожидания квадратов отклонения величин x и p_x от их средних значений \bar{x} и \bar{p}_x .

Мы имеем

$$\text{м. о. } (x - \bar{x})^2 = \text{м. о. } x^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \text{ м. о. } \xi^2 = \frac{\hbar}{m\omega} (n | \xi^2 | n), \quad (3)$$

так что, если мы обозначим левую часть через $(\Delta x)^2$, то

$$(\Delta x)^2 = \text{м. о. } (x - \bar{x})^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (4)$$

Аналогично получаем

$$\text{м. о. } (p_x - \bar{p}_x)^2 = \text{м. о. } p_x^2 = m\hbar\omega (n | p_x^2 | n) \quad (5)$$

или

$$(\Delta p_x)^2 = m\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (6)$$

Таким образом,

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right)}, \quad (7)$$

$$\Delta p_x = \sqrt{m\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)}, \quad (8)$$

откуда

$$\Delta p_x \Delta x = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar. \quad (9)$$

Величины Δp_x и Δx мы можем толковать как средние квадратичные отклонения измеренных значений количества движения и положения вибратора от математических ожиданий этих величин.

Выведенная нами формула обладает весьма большой общностью. Если понимать ее как соотношение между порядками величины средних квадратичных отклонений и надлежащим образом ввести квантовое число n , то она будет справедлива не только для вибратора, но и для любой системы в n -м квантовом состоянии. Произведение средних квадратичных отклонений будет наименьшим в основном состоянии (при $n=0$), так что всегда будет

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar. \quad (10)$$

Покажем, что это неравенство выполняется не только для электрона в состоянии, описываемом одной из собственных функций вибратора, но и для электрона в любом состоянии. При доказательстве мы предположим, что математические ожидания x и p_x равны нулю (от этого ограничения нетрудно освободиться).

Пусть состояние электрона описывается функцией $\psi(x)$. Введем две вещественные постоянные α и β и рассмотрим очевидное неравенство

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left| \alpha x \psi + \beta \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx \geq 0, \quad (11)$$

справедливое при всех значениях α и β . Вычисляя квадрат модуля, стоящий под интегралом, будем иметь

$$\alpha^2 \int x^2 \bar{\psi} \psi dx + \alpha \beta \int x \left(\frac{d\bar{\psi}}{dx} \psi + \bar{\psi} \frac{d\psi}{dx} \right) dx + \beta^2 \int \frac{d\bar{\psi}}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx \geq 0 \quad (12)$$

или

$$A\alpha^2 - B\alpha\beta + C\beta^2 \geq 0, \quad (13)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A &= \int x^2 \bar{\psi} \psi dx, \\ B &= - \int x \frac{d}{dx} (\bar{\psi} \psi) dx = \int \bar{\psi} \psi dx, \\ C &= \int \frac{d\bar{\psi}}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx = - \int \bar{\psi} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Чтобы квадратичная форма (13) была положительной, необходимо соблюдение неравенства $4AC \geq B^2$ или, так как все три числа A , B и C положительны,

$$\sqrt{A} \cdot \sqrt{C} \geq \frac{1}{2} B. \quad (15)$$

Но, согласно (14), мы имеем

$$\sqrt{A} = \Delta x, \quad \sqrt{C} = \frac{1}{\hbar} \Delta p_x, \quad B = 1, \quad (16)$$

откуда

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar,$$

что и требовалось доказать.

Аналогичные неравенства справедливы, очевидно, и для двух других координат, так что мы имеем

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar, \quad \Delta p_y \Delta y \geq \frac{1}{2} \hbar, \quad \Delta p_z \Delta z \geq \frac{1}{2} \hbar. \quad (17)$$

Неравенства (17) были указаны Гейзенбергом, который показал на ряде физических примеров, как увеличение точности в измерении координаты уменьшает точность в измерении количества движения и наоборот. Приведенный здесь формальный вывод принадлежит Вейлю (Weyl).

§ 8. Зависимость матриц от времени. Сравнение с классической теорией

Рассмотренное в § 6 каноническое преобразование не содержало времени и давало поэтому такое представление операторов, в котором математический вид их не зависит от времени (см. § 13 гл. III ч. I). Перейдем теперь к другому представлению операторов, в котором зависимость от времени перенесена, так сказать, на самый оператор. Для этого нужно найти унитарный оператор $S(t)$, который бы переводил начальное состояние ψ в состояние в момент времени t :

$$\psi(x, t) = S(t) \psi(x, 0). \quad (1)$$

Тогда вид оператора L как функции от времени получится по формуле

$$L'(t) = S^+(t) L S(t). \quad (2)$$

Оператор $S(t)$ принимает наиболее простой вид, если за независимую переменную взять энергию. В этих переменных волновое уравнение

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0$$

имеет вид

$$Hc_n - i\hbar \frac{\partial c_n}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

или

$$\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)c_n - i\hbar \frac{\partial c_n}{\partial t} = 0. \quad (4)$$

(Мы перешли здесь от условных единиц, которыми мы пользовались в § 6, к абсолютным единицам.) Решение этого уравнения есть

$$c_n = c_n^0 e^{-i\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega t}. \quad (5)$$

Таким образом, применение оператора $S(t)$ сводится к умножению c_n^0 на показательный множитель $e^{-i\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega t}$. Оператор $S(t)$ может быть, следовательно, представлен в виде диагональной матрицы

$$S(t) = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{2}\omega t} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & e^{-i\frac{3}{2}\omega t} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & e^{-i\frac{5}{2}\omega t} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (6)$$

с элементами

$$(n|S(t)|n') = e^{-i\left(n+\frac{1}{2}\right)\omega t} \delta_{nn'}. \quad (7)$$

Вычисляя по формуле (2) Гейзенбергову матрицу $x(t)$, получим

$$(n|x(t)|n') = e^{i\left(n+\frac{1}{2}\right)\omega t} \left(\sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} \delta_{n-1, n'} + \sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2m\omega}} \delta_{n+1, n'} \right) e^{-i\left(n'+\frac{1}{2}\right)\omega t}$$

или

$$(n|x(t)|n') = e^{i\omega t} \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} \delta_{n-1, n'} + e^{-i\omega t} \sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2m\omega}} \delta_{n+1, n'}, \quad (8)$$

так что матрица $x(t)$ будет иметь вид

$$x(t) = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} e^{-i\omega t} & 0 & \dots \\ \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} e^{i\omega t} & 0 & \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} e^{-i\omega t} & \dots \\ 0 & \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} e^{i\omega t} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}. \quad (9)$$

Аналогично получим для $p_x(t)$

$$(n|p_x(t)|n') = ie^{i\omega t} \sqrt{\frac{1}{2} n\hbar\omega m} \delta_{n-1, n'} - ie^{-i\omega t} \sqrt{\frac{1}{2} (n+1)\hbar\omega m} \delta_{n+1, n'}, \quad (10)$$

$$p_x(t) = \begin{bmatrix} 0 & -i\sqrt{\frac{1}{2}\hbar\omega m} e^{i\omega t} & 0 & \dots \\ i\sqrt{\frac{1}{2}\hbar\omega m} e^{i\omega t} & 0 & -i\sqrt{\hbar\omega m} e^{i\omega t} & \dots \\ 0 & i\sqrt{\hbar\omega m} e^{i\omega t} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Если бы мы по формуле (2) составили оператор

$$H'(t) = S^+(t) H S(t),$$

то мы убедились бы, что его матрица совпадает с матрицей для H и, следовательно, не зависит от времени. Этого и следовало ожидать, так как энергия вибратора остается постоянной.

Гейзенбергову матрицы $x(t)$ и $p_x(t)$ удовлетворяют, как нетрудно проверить, уравнениям движения

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{m} p_x, \quad \frac{dp_x}{dt} = -m\omega^2 x. \quad (12)$$

Здесь под $\frac{dx}{dp}$ и $\frac{dp_x}{dt}$ нужно разуметь матрицы, элементы которых суть производные от элементов матриц $x(t)$ и $p_x(t)$. Уравнения (12) совпадают по форме с классическими.

Элементы матриц $x(t)$ и $p_x(t)$ напоминают члены рядов Фурье для соответствующих классических величин. Чтобы проследить ближе эту аналогию, посмотрим, какая величина играет роль классической амплитуды.

Вероятность получить для координаты ξ значение, лежащее между ξ и $\xi + d\xi$, когда вибратор находится в состоянии n , выражается формулой

$$|\psi_n(\xi)|^2 d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} e^{-\xi^2 H_n^2(\xi)} d\xi. \quad (13)$$

Из асимптотического выражения (22) § 5 видно, что при больших n , функция $\psi_n(\xi)$ имеет примерно характер синусоиды, когда ξ меняется в промежутке от $-\sqrt{2n}$ до $\sqrt{2n}$. При этом полином $H_n(\xi)$ обращается в нуль ровно n раз. Вне этого промежутка функция $\psi_n(\xi)$ начинает быстро убывать вследствие преобладания показательного множителя. Отсюда следует, что плотность вероятности заметно отлична от нуля только в промежутке $-\sqrt{2n} < \xi < \sqrt{2n}$, так что величину

$$\xi_0 = \sqrt{2n} \quad (14)$$

можно считать «амплитудой» вибратора. В абсолютных единицах амплитуда будет

$$x = \sqrt{\frac{2n\hbar}{m\omega}}. \quad (15)$$

С другой стороны, энергия вибратора равна

$$E = E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \sim n\hbar\omega. \quad (16)$$

Исключая из (15) и (16) n , получаем

$$E \approx \frac{1}{2} m\omega^2 x_0^2, \quad (17)$$

так что связь между амплитудой и энергией здесь та же, что в классической теории. Сравним элементы матрицы для $x(t)$ с выражением (15) для амплитуды. Мы можем написать

$$\begin{aligned} \langle n | x(t) | n-1 \rangle + (n-1) \langle x(t) | n \rangle &= \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = \\ &= \sqrt{\frac{2n\hbar}{m\omega}} \cos \omega t = x_0 \cos \omega t. \end{aligned} \quad (18)$$

Таким образом, элементы матрицы $x(t)$, ближайшие к n -му диагональному элементу, дают члены ряда Фурье, представляю-

щего классически величину $x(t)$ в n -м состоянии (т. е. в состоянии с энергией $E = E_n$). (Число n предполагается здесь большим.) Эта формальная аналогия между членами классического ряда Фурье и элементами матрицы, представляющей квантовый оператор, послужили Гейзенбергу исходной точкой для построения квантовой механики, которая в этой первоначальной форме называлась, как мы уже упоминали, «матричной» механикой.

§ 9. Элементарный критерий применимости формул классической механики

Рассматривая в § 15 гл. III полуклассическое приближение к решению уравнения Шредингера, мы нашли приближенное выражение для волновой функции ψ через функцию действия S .

Применим полученные результаты к случаю стационарного состояния частицы. В этом случае уравнение Шредингера имеет вид

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0, \quad (1)$$

а уравнение Гамильтона — Якоби классической механики напишется

$$\frac{1}{2m} (\text{grad } S)^2 + U = E. \quad (2)$$

Если S есть полный интеграл уравнения (2), содержащий три произвольные постоянные c_1, c_2, c_3 (включая постоянную энергию E , но не считая аддитивной постоянной), то мы можем положить в зависимости от граничных условий

$$\psi = \sqrt{\text{Det} \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_k}} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} S} \quad (3)$$

или

$$\psi = \left| \sqrt{\text{Det} \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_k}} \right| \cos \left(\frac{S}{\hbar} + \alpha \right), \quad (4)$$

где под корнем стоит детерминант из вторых производных от S , а величина α есть постоянная фаза. Переход от уравнения (1) волновой механики к уравнению (2) классической механики формально аналогичен переходу от волновой оптики к геометрической. Условие применимости приближенных формул (3) или (4) может быть выражено на языке волновой оптики (или волновой механики) следующим образом: *относительное изменение показателя преломления (или длины волны) на расстояниях порядка длины волны должно быть весьма мало по сравнению с единицей*. Если мы вместо длины волны λ будем считать характерной длиной величину $\frac{\lambda}{2\pi}$, то это условие можно записать

так:

$$\frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{|\text{grad } \lambda|}{\lambda} = \left| \text{grad } \frac{\lambda}{2\pi} \right| \ll 1. \quad (5)$$

В квантовой механике λ есть длина волны де Бройля, равная

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m(E-U)}}. \quad (6)$$

Но так как мы рассматриваем область, пограничную между квантовой и классической механикой, то критерий применимости формул (3) или (4) может быть сформулирован и на языке классической механики. В самом деле, подставляя в условие (5) выражение (6) для λ , мы получим

$$\frac{m\hbar}{[2m(E-U)]^{3/2}} |\text{grad } U| \ll 1. \quad (7)$$

Обозначая через v абсолютную величину скорости частицы и через ω — абсолютную величину ускорения, мы можем написать

$$\sqrt{2m(E-U)} = mv, \quad (8)$$

$$|\text{grad } U| = m\omega. \quad (9)$$

Следовательно, условие (7) дает

$$\frac{\hbar\omega}{mv^3} \ll 1 \quad (10)$$

или

$$\frac{mv^3}{\hbar\omega} \gg 1. \quad (11)$$

Это и есть тот критерий, который мы хотели вывести. Помимо \hbar (деленной на 2π постоянной Планка) в него входят только величины классической механики, притом лишь кинематические величины и масса частицы.

Заметим, что по известной формуле кинематики мы имеем

$$\omega^2 = \left(\frac{dv}{dt}\right)^2 + \left(\frac{v^2}{\rho}\right)^2, \quad (12)$$

где v — абсолютная величина скорости, ρ — радиус кривизны траектории. Отсюда следует

$$\omega \geq \frac{v^2}{\rho}. \quad (13)$$

Подставляя это в неравенство (10), мы получаем

$$\frac{\hbar}{mv\rho} \ll 1 \quad (14)$$

или

$$\frac{\lambda}{2\pi\rho} \ll 1, \quad (15)$$

где λ по-прежнему обозначает де-Бройлевскую длину волны. Таким образом, длина волны де Бройля должна быть весьма мала по сравнению с радиусом кривизны траектории.

Критерий, выражаемый формулами (10) и (11), допускает два различных применения. Во-первых, если мы будем считать скорость и ускорение частицы функциями точки [формулы (8) и (9)], то в той области пространства, где выполняется неравенство (11), выражение (3) или (4) будет давать хорошее приближение к шредингеровской волновой функции. Во-вторых, мы можем ввести в наше неравенство вместо скорости и ускорения некоторые средние их значения. Левая часть его будет представлять тогда некоторый постоянный параметр, порядок величины которого по сравнению с единицей будет характеризовать применимость классических уравнений.

В начальный период развития квантовой механики Бор сформулировал «принцип соответствия», согласно которому формулы квантовой механики должны переходить в классические формулы при больших значениях квантовых чисел. Поэтому мы должны ожидать, что упомянутый параметр [левая часть неравенства (11)] связан с характерным для данной задачи квантовым числом. Покажем на простейшем примере, что это действительно так и будет.

Рассмотрим движение гармонического вибратора в одном измерении. В этом случае скорость будет параллельна ускорению. В качестве параметров, характеризующих скорость и ускорение, мы возьмем средние квадратичные их значения.

Мы имеем

$$x = a \cos \omega t \quad (16)$$

и, следовательно,

$$v^2 = \overline{\dot{x}^2} = \frac{1}{2} a^2 \omega^2, \quad \omega^2 = \overline{\ddot{x}^2} = \frac{1}{2} a^2 \omega^4. \quad (17)$$

Поэтому

$$\frac{mv^3}{\hbar \omega} = \frac{ma^2 \omega}{2\hbar}. \quad (18)$$

Но энергия вибратора выражается через его амплитуду по формуле

$$E = \frac{1}{2} ma^2 \omega^2. \quad (19)$$

Следовательно, величина (18) равна

$$\frac{ma^2 \omega}{2\hbar} = \frac{E}{\hbar \omega} \quad (20)$$

и неравенство, выражающее наш критерий, принимает для вибратора вид

$$\frac{mv^3}{\hbar \omega} = \frac{E}{\hbar \omega} \gg 1. \quad (21)$$

Но, согласно формуле (16) § 8, энергия вибратора равна

$$E = E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad (22)$$

где n — квантовое число вибратора в данном состоянии. Следовательно, наше условие (21) приводится к требованию, чтобы квантовое число n было велико по сравнению с единицей.

В заключение следует отметить, что применимость классических уравнений не означает еще применимости классических представлений. Принципиальное отличие «вероятностного» способа описания явлений при помощи волновой функции от «абсолютного» способа описания при помощи классических величин и классических понятий — отличие, о котором мы говорили в начале части I этой книги — остается в силе и тогда, когда классические величины дают хорошее приближение для волновой функции.

Г л а в а II

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 1. Постановка задачи

Решения уравнения Шредингера и нахождение собственных функций оператора энергии, а также других операторов может быть выполнено точно лишь в простейших случаях. Приближенное решение некоторых более сложных задач (задачи многих тел) требует применения существенно новых методов, например, вариационного начала. Многоэлектронная задача будет рассмотрена в части IV этой книги. Здесь мы рассмотрим тот случай, когда решение предложенной задачи может быть разбито на два шага. Первый шаг состоит в упрощении данной задачи и в точном решении упрощенной задачи. Второй шаг состоит в вычислении поправок, позволяющих приближенно учесть влияние малых членов, отброшенных при упрощении.

Существует общий метод для вычисления поправок, который носит название теории возмущений. Изложением его мы и займемся в этой главе.

Положим, мы имеем оператор (будем считать для определенности, что это есть оператор энергии), который может быть представлен в виде суммы двух членов

$$H = H^0 + \varepsilon U. \quad (1)$$

Первый член, H^0 , есть оператор невозмущенной (т. е. упрощенной) задачи, а второй член, εU , представляет поправку (возмущение), которую будем считать «малой»; для удобства мы написали поправочный член в виде произведения малого параметра ε на оператор U . Возмущение мы будем предполагать таким, что при уменьшении параметра ε до нуля как собственные функции, так и собственные значения оператора H непрерывным образом переходят в собственные функции и значения оператора H^0 .

В некоторых случаях это условие не соблюдается, и возмущение меняет самый характер решения, например вводит сплош-

ной спектр. Формальное решение, получаемое по способам теории возмущений, имеет, однако, физический смысл и в этих случаях. Оно дает волновую функцию, описывающую такое состояние атома, которое является, если и не вполне, то почти стационарным. Под этим мы разумеем следующее. Если взять полученную волновую функцию в качестве начального состояния атома, то в течение значительного промежутка времени состояние его будет мало отличаться от описываемого этой волновой функцией. Теория почти стационарных состояний будет рассмотрена в § 8 гл. III.

Следует отметить, что ряды, получаемые в теории возмущений, могут оказаться и расходящимися, что, однако, не лишает их физического смысла, если только первые члены их достаточно быстро убывают; в этом случае используется только конечное число членов ряда.

Обратимся теперь к нашей задаче. Предположим, что собственные функции $\psi_n^0(x)$ и собственные значения E_n^0 оператора H^0 известны точно, так что решения уравнения

$$H^0 \psi_n^0(x) = E_n^0 \psi_n^0(x) \quad (2)$$

известны. Требуется найти приближенные выражения для собственных значений и функций оператора H , т. е. решить уравнение

$$(H^0 + eU) \psi_n(x) = E_n \psi_n(x). \quad (3)$$

Для решения поставленной задачи потребуются прежде всего решить неоднородное уравнение

$$H^0 \psi - E' \psi = f \quad (4)$$

для того случая, когда параметр E' равен одному из собственных значений оператора H^0 . Как в этой предварительной задаче, так и в общей задаче теории возмущений рассуждения будут различны, смотря по тому, будут ли собственные значения невозмущенного оператора H^0 простыми или кратными. Чтобы уяснить идею способа на возможно простом примере, мы будем сперва рассматривать случай простых собственных значений, а затем обобщим результаты на случай кратных собственных значений.

§ 2. Решение неоднородного уравнения

Рассмотрим неоднородное уравнение

$$H^0 \psi - E' \psi = f, \quad (1)$$

где f — известная, а ψ — искомая функция. Пусть параметр E' равен одному из собственных значений E_n^0 оператора H^0 , так

что рассматриваемое уравнение имеет вид

$$H^0\psi - E_n^0\psi = f. \quad (2)$$

Предположим сперва, что собственные значения E_n^0 — простые, так что соответствующее однородное уравнение

$$H^0\psi - E_n^0\psi = 0 \quad (3)$$

имеет только одно решение $\psi = \psi_n^0$.

Разложим функцию f в ряд

$$f = \sum_m a_m \psi_m^0 + \int a(E) \psi_E^0 dE \quad (4)$$

и будем искать решение уравнения (2) в виде аналогичного ряда

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m^0 + \int c(E) \psi_E^0 dE. \quad (5)$$

Подставляя (4) и (5) в (2), будем иметь

$$\begin{aligned} \sum_m c_m (E_m^0 - E_n^0) \psi_m^0 + \int c(E) (E - E_n^0) \psi_E^0 dE = \\ = \sum_m a_m \psi_m^0 + \int a(E) \psi_E^0 dE. \end{aligned} \quad (6)$$

В левой части этого уравнения коэффициент при ψ_n^0 равен нулю; для того чтобы уравнение имело решение, необходимо, чтобы соответствующий коэффициент был равен нулю и в правой части.

Условие

$$a_n = 0 \quad (7)$$

может быть записано в виде

$$\int \bar{\psi}_n^0 f d\tau = 0. \quad (8)$$

Таким образом, чтобы неоднородное уравнение (2) имело решение, необходимо, чтобы свободный член его был ортогонален к решению соответствующего однородного уравнения. Если это выполнено, то остальные коэффициенты c_m и $c(E)$ могут быть получены приравнованием соответствующих членов в обеих частях равенства (6). Мы будем иметь

$$c_m = \frac{a_m}{E_m^0 - E_n^0}, \quad c(E) = \frac{a(E)}{E - E_n^0}, \quad (9)$$

так что разложение (5) напишется в виде

$$\psi = \sum'_m \frac{a_m}{E_m^0 - E_n^0} \psi_m^0 + \int \frac{a(E)}{E - E_n^0} \psi_E^0 dE, \quad (10)$$

где штрих у знака суммы означает, что нужно опустить член, для которого $m = n$.

К этому выражению можно, очевидно, прибавить решение однородного уравнения, т. е. член вида $c\psi_n^0$, где c — произвольная постоянная.

Если бы в уравнении (1) параметр E' не равнялся ни одному из собственных значений E_n^0 , то на функцию f не нужно было бы налагать никаких условий вида (8) и решение имело бы вид

$$\psi = \sum_m \frac{a_m}{E_m^0 - E'} \psi_m^0 + \int \frac{a(E)}{E - E'} \psi_E^0 dE, \quad (11)$$

где значок m пробегает все значения без пропусков.

Обратимся теперь к случаю кратных собственных значений. Мы будем по-прежнему понимать под $E_0^0, E_1^0, E_2^0, \dots$ различные собственные значения, так что кратность их выразится в том, что каждому E_n^0 может соответствовать несколько (скажем s) собственных функций, которые мы обозначим через

$$\psi_{n1}^0, \psi_{n2}^0, \dots, \psi_{ns}^0, \quad (12)$$

причем число s может зависеть от n . Заметим, что собственные значения, принадлежащие сплошному спектру, могут быть также кратными; но мы будем, для простоты, писать наши формулы так, как если бы они были простыми.

Положим, что однородное уравнение

$$H^0 \psi_n^0 - E_n^0 \psi_n^0 = 0 \quad (3)$$

имеет s решений (12), и нам нужно найти решение неоднородного уравнения

$$H^0 \psi - E_n^0 \psi = f. \quad (2)$$

Разложения заданной функции f и искомой функции ψ напишутся в виде

$$f = \sum_m \sum_{r=1}^s a_{mr} \psi_{mr}^0 + \int a(E) \psi_E^0 dE, \quad (13)$$

$$\psi = \sum_m \sum_{r=1}^s c_{mr} \psi_{mr}^0 + \int c(E) \psi_E^0 dE. \quad (14)$$

Подстановка (13) и (14) в (2) дает

$$\begin{aligned} \sum_m (E_m^1 - E_n^0) \sum_{r=1}^s c_{mr} \psi_{mr}^1 + \int (E - E_n^0) c(E) \psi_E^0 dE = \\ = \sum_m \sum_{r=1}^s a_{mr} \psi_{mr}^0 + \int a(E) \psi_E^0 dE. \end{aligned} \quad (15)$$

Отсюда заключаем, что мы должны иметь

$$a_{n1} = a_{n2} = \dots = a_{ns} = 0, \quad (16)$$

т. е. что функция f должна удовлетворять s условиям

$$\int \bar{\psi}_{nr}^0 f d\tau = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, s). \quad (17)$$

Таким образом, чтобы неоднородное уравнение имело решение, необходимо, чтобы свободный член его был ортогонален к каждому решению соответствующего однородного уравнения.

Определив коэффициенты c_m и $c(E)$, получим для ψ выражение

$$\psi = \sum_m' \frac{1}{E_m^0 - E_n^0} \sum_{r=1}^s a_{mr} \psi_{mr}^1 + \int \frac{a(E)}{E - E_n^0} \psi_E^1 dE. \quad (18)$$

Мы видим, что случай простых и кратных собственных значений приводят к вполне аналогичным формулам и что формулировка условия существования решения неоднородного уравнения для общего случая почти не отличается от предыдущей.

§ 3. Простые собственные значения

Обратимся теперь к нашей основной задаче: решению уравнения

$$(H^0 + \epsilon U) \psi_n = E_n \psi_n, \quad (1)$$

причем рассмотрим тот случай, когда все собственные значения оператора H^0 простые.

Будем искать собственное значение E_n и собственную функцию ψ_n в виде рядов, расположенных по степеням малого параметра ϵ :

$$E_n = E_n^0 + \epsilon E_n' + \epsilon^2 E_n'' + \dots, \quad (2)$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \epsilon \psi_n' + \epsilon^2 \psi_n'' + \dots \quad (3)$$

Подставляя эти ряды в уравнение (1) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях ε , получим ряд равенств

$$H^0 \psi_n^0 - E_n^0 \psi_n^0 = 0, \quad (4a)$$

$$H^0 \psi_n' - E_n^0 \psi_n' = -U \psi_n^0 + E_n' \psi_n^0, \quad (4б)$$

$$H^0 \psi_n'' - E_n^0 \psi_n'' = -U \psi_n' + E_n' \psi_n' + E_n'' \psi_n^0, \quad (4в)$$

.....

Первое из этих уравнений удовлетворяется само собою, так как по предположению ψ_n^0 есть собственная функция H^0 для собственного значения E_n^0 . Второе уравнение (4б) представляет неоднородное уравнение для определения ψ_n' . Как мы знаем, для того чтобы оно имело решение, необходимо, чтобы свободный член был ортогонален к решению соответствующего однородного уравнения, т. е. к функции ψ_n^0 . Пользуясь тем, что ψ_n^0 нормирована, мы можем записать это условие в виде

$$E_n' = (n | U | n), \quad (5)$$

где

$$(n | U | n) = \int \bar{\psi}_n^0 U \psi_n^0 d\tau \quad (6)$$

есть диагональный элемент матрицы для возмущающей энергии U . Таким образом, условие ортогональности позволило определить неизвестную постоянную E_n' . Чтобы решить (4б), разложим правую часть по функциям ψ_m^0 и ψ_E^0 :

$$f = -U \psi_n^0 + E_n' \psi_n^0 = - \sum_m' (m | U | n) \psi_m^0 - \int (E | U | n) \psi_E^0 dE, \quad (7)$$

где

$$(m | U | n) = \int \bar{\psi}_m^0 U \psi_n^0 d\tau, \quad (8)$$

$$(E | U | n) = \int \bar{\psi}_E^0 U \psi_n^0 d\tau. \quad (8^*)$$

Решение ψ_n' уравнения (4б) получится теперь по формулам предыдущего параграфа, а именно,

$$\psi_n' = \sum_m' \frac{(m | U | n)}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 + \int \frac{(E | U | n)}{E_n^0 - E} \psi_E^0 dE. \quad (9)$$

Члена вида $\varepsilon \psi_n^0$ мы не прибавляли, так как функция ψ_n' , очевидно, ортогональна ψ_n^0 , а следовательно, функция

$$\psi_n = \psi_n^0 + \varepsilon \psi_n', \quad (10)$$

представляющая приближенное решение возмущенной задачи, будет, с точностью до величин порядка ε_n^2 , нормированной.

Переходя к следующему уравнению (4в), мы должны будем прежде всего определить постоянную E_n'' из условия, чтобы это уравнение имело решение. Это условие дает

$$E_n'' = \int \bar{\psi}_n^0 (U - E_n') \psi_n' d\tau. \quad (11)$$

Подставляя сюда вместо ψ_n' разложение (9), получаем, на основании теоремы замкнутости,

$$E_n'' = \sum_m' \frac{|(m|U|n)|^2}{E_n^0 - E_m^0} + \int \frac{|(E|U|n)|^2}{E_n^0 - E} dE. \quad (12)$$

Далее мы могли бы получить ψ_n'' и затем третье и следующие приближения. Вычисления ведутся по тому же способу, а именно, после того, как найдены

$$\psi_n^0, \psi_n', \dots, \psi_n^{(k-1)} \text{ и } E_n^0, E_n', E_n'', \dots, E_n^{(k-1)},$$

из условия существования решения уравнения номер k определяется $E_n^{(k)}$, а затем и $\psi_n^{(k)}$. Формулы становятся все сложнее и сложнее: но обычно бывает достаточно брать выписанные здесь первое приближение для собственной функции и второе приближение для собственного значения. В тех случаях, когда E_n' , т. е. поправка первого порядка к собственному значению, не равна нулю, можно — если не требуется особенной точности — ею и ограничиться.

§ 4. Кратные собственные значения. Разложение по степеням малого параметра

Займемся теперь решением уравнения

$$(H^0 + \varepsilon U) \psi_n = E_n \psi_n \quad (1)$$

для случая кратных собственных значений оператора H^0 . Пусть невозмущенное уравнение

$$H^0 \psi_{nr}^0 - E_n^0 \psi_{nr}^0 = 0 \quad (2)$$

имеет s решений

$$\psi_{n1}^0, \psi_{n2}^0, \dots, \psi_{ns}^0. \quad (3)$$

Мы знаем (§ 7 гл. II ч. I), что выбор этих решений остается в известной мере произвольным, так как функции (3) можно заменить их линейными комбинациями, произведя над ними унитарную подстановку. Для дальнейшего удобно понимать под ψ_{nr}^0 решения, выбранные определенным образом, в зависимости

от оператора U , первоначальные же (какие-нибудь) s решений, линейными комбинациями которых являются ψ_{nr}^0 , мы будем обозначать символами

$$\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_s, \quad (4)$$

опуская значок n , который следует подразумевать.

Из алгебры известно, что при бесконечно малом изменении коэффициентов алгебраического уравнения кратный корень может разбиться на несколько простых; по аналогии мы и здесь можем ожидать, что кратное собственное значение E_n^0 может разбиться, вследствие возмущения, на s простых E_{nr} ($r = 1, 2, \dots, s$). Мы будем поэтому искать собственные значения в виде

$$E_{nr} = E_n^0 + \varepsilon E'_{nr} + \varepsilon^2 E''_{nr} + \dots, \quad (5)$$

где поправочные члены зависят от номера r соответствующей собственной функции. Для этой последней напомним разложение

$$\psi_{nr} = \psi_{nr}^0 + \varepsilon \psi'_{nr} + \varepsilon^2 \psi''_{nr} + \dots \quad (6)$$

Подставляя (5) и (6) в уравнение (1) (где мы должны заменить E_n на E_{nr} и ψ_n на ψ_{nr}) и приравнявая коэффициенты при степенях ε , получаем ряд равенств

$$H^0 \psi_{nr}^0 - E_n^0 \psi_{nr}^0 = 0, \quad (7a)$$

$$H^0 \psi'_{nr} - E_n^0 \psi'_{nr} = -U \psi_{nr}^0 + E'_{nr} \psi_{nr}^0, \quad (7б)$$

$$H^0 \psi''_{nr} - E_n^0 \psi''_{nr} = -U \psi'_{nr} + E'_{nr} \psi'_{nr} + E''_{nr} \psi_{nr}^0, \quad (7в)$$

$$\dots \dots \dots$$

которые отличаются от аналогичных равенств (4а), (4б), (4в) § 3 только добавкой второго значка у собственных функций и у собственных значений. Первое уравнение (7а) удовлетворяется само собой. Чтобы второе уравнение (7б) имело решение, необходимо, чтобы правая часть была ортогональна к каждому решению однородного уравнения, так что

$$\int \bar{\psi}_{np}^0 (U - E'_{nr}) \psi_{nr}^0 d\tau = 0 \quad (p = 1, 2, \dots, s), \quad (8)$$

или, что то же самое,

$$\int \bar{\varphi}_p (U - E'_{nr}) \psi_{nr}^0 d\tau = 0 \quad (p = 1, 2, \dots, s). \quad (9)$$

Уравнения (8) или (9), вообще говоря, не будут удовлетворяться произвольными решениями уравнения (2), и нам надлежит найти те комбинации

$$\psi_{nr}^0 = b_{1r} \Phi_1 + b_{2r} \Phi_2 + \dots + b_{sr} \Phi_s \quad (10)$$

известных решений (4), которые им удовлетворяют.

§ 5. Собственные функции в нулевом приближении

Найдем коэффициенты унитарной подстановки (10) § 4. Подставляя (10) § 4 в (9) § 4 и пользуясь ортогональностью и нормировкой функций φ_q , получим

$$\sum_{q=1}^s U_{pq} b_{qr} = E'_{nr} b_{pr}, \quad (1)$$

где

$$U_{pq} = \int \bar{\varphi}_p U \varphi_q d\tau. \quad (2)$$

Опуская второй значок у b_{qr} и обозначая неизвестную величину E'_{nr} буквой λ , можем написать (1) в виде

$$\sum_{q=1}^s U_{pq} b_q = \lambda b_q. \quad (3)$$

Эти уравнения могут быть истолкованы как уравнения для собственных функций $b(q) = b_q$ оператора, представленного конечной матрицей U_{pq} . Оператор этот — самосопряженный, так как матрица его эрмитова, как это видно из (2). Поэтому его собственные значения λ будут вещественны. Чтобы найти их и решить уравнение (3), можно применить известный, чисто алгебраический способ. Уравнения (3) представляют систему линейных однородных уравнений относительно неизвестных b_q . Чтобы система эта имела решение, необходимо, чтобы определитель из коэффициентов при неизвестных

$$D(\lambda) = \begin{vmatrix} U_{11} - \lambda & U_{12} & \dots & U_{1s} \\ U_{21} & U_{22} - \lambda & \dots & U_{2s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{s1} & U_{s2} & \dots & U_{ss} - \lambda \end{vmatrix} \quad (4)$$

равнялся нулю. Уравнение $D(\lambda) = 0$ имеет s вещественных корней; каждому корню $\lambda = \lambda_r$ соответствует одно решение $b_q = b_{qr}$ уравнений (3). Решения эти можно нормировать так, чтобы было

$$|b_1|^2 + |b_2|^2 + \dots + |b_s|^2 = 1. \quad (5)$$

Из общих свойств линейных операторов следует, что решения

$$b_q = b_{qr} \quad \text{и} \quad b_q = b_{qp},$$

соответствующие двум различным корням

$$\lambda = \lambda_r \quad \text{и} \quad \lambda = \lambda_p,$$

друг к другу ортогональны, т. е.

$$\bar{b}_{1r} b_{1p} + \bar{b}_{2r} b_{2p} + \dots + \bar{b}_{sr} b_{sp} = 0 \quad (\lambda_r \neq \lambda_p). \quad (6)$$

Корни $D(\lambda) = 0$ могут быть и кратными: если, например, корень $\lambda = \lambda_r$ двукратный, то ему соответствуют два независимых решения $b_q = b'_q$ и $b_q = b''_q$ уравнений (3). Как бы то ни было, будут ли корни $D(\lambda)$ кратными или простыми, мы всегда можем распорядиться так, чтобы все s решений уравнений (3) были ортогональны и нормированы, так что

$$\bar{b}_{1p}b_{1q} + \bar{b}_{2p}b_{2q} + \dots + \bar{b}_{sp}b_{sq} = \delta_{pq}. \quad (7)$$

Но эти равенства означают, что матрица b с элементами b_{pq} будет унитарной. В самом деле, полагая, как принято,

$$\bar{b}_{qp} = b_{pq}^+, \quad (8)$$

можем написать (7) в виде

$$\sum_{r=1}^s b_{pr}^+ b_{rq} = \delta_{pq}. \quad (9)$$

Отсюда следует, как нетрудно доказать, что

$$\sum_{r=1}^s b_{pr} b_{rq}^+ = \delta_{pq}. \quad (10)$$

Равенства (9) и (10), которые в матричной символике будут иметь вид

$$b^+ b = 1, \quad b b^+ = 1, \quad (11)$$

выражают свойство унитарности матрицы b .

Таким образом, мы нашли унитарную подстановку (10) § 4, коэффициенты которой удовлетворяют уравнениям (1), причем числа E'_{nr} являются корнями λ_r уравнения $D(\lambda) = 0$:

$$E'_{nr} = \lambda_r, \quad D(\lambda_r) = 0. \quad (12)$$

Из унитарности подстановки (10) § 4 вытекает, что функции ψ_{nr}^0 будут ортогональны и нормированы, если таковыми были φ_p .

Необходимо подчеркнуть, что функции ψ_{nr}^0 получаются вполне однозначно лишь в том случае, если все корни определителя $D(\lambda)$ различны. Если же, например, корень $\lambda = \lambda_1$ двукратный, то вместо решений $b_{q1} = b'_q$ и $b_{q2} = b''_q$ уравнения (3) мы могли бы взять также

$$\left. \begin{aligned} b_{q1}^* &= v_{11} b_{q1} + v_{21} b_{q2}, \\ b_{q2}^* &= v_{12} b_{q1} + v_{22} b_{q2}, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где матрица, составленная из коэффициентов v_{ik} , унитарна. Подстановке (13) соответствует замена

$$\left. \begin{aligned} \psi_{n1}^0 &= v_{11}\psi_{n1}^0 + v_{21}\psi_{n2}^0, \\ \psi_{n2}^0 &= v_{12}\psi_{n1}^0 + v_{22}\psi_{n2}^0 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Таким образом, каждому кратному корню соответствует произвольная унитарная подстановка над функциями, относящимися к этому корню. Эти унитарные подстановки, которые остаются произвольными в первом приближении, вообще говоря, определяются при рассмотрении дальнейших приближений, т. е. уравнений (7) в § 4 и следующих.

Величины $E'_{nr} = \lambda_r$ могут быть выражены через функции ψ_{nr}^0 . Если мы введем обозначение

$$(nr | U | n'r') = \int \bar{\psi}_{nr}^0 U \psi_{n'r'}^0 d\tau, \quad (15)$$

то мы будем иметь, на основании (8) § 4,

$$(nr | U | n'r') = E'_{nr} \delta_{rr'}, \quad (16)$$

откуда при $r = r'$ получается искомое выражение для E'_{nr} .

§ 6. Первое и последующие приближения

Обратимся теперь к решению уравнения (7) в § 4.

Правая часть его удовлетворяет, при нашем выборе ψ_{nr}^0 , условию, необходимому для существования решения. Разложение ее в ряд напишется

$$-U\psi_{nr}^0 + E'_{nr}\psi_{nr}^0 = -\sum'_{mp} (mp | U | nr) \psi_{mp}^0 - \int (E | U | nr) \psi_E^0 dE, \quad (1)$$

где мы воспользовались обозначением (15) § 5 и положили

$$(E | U | nr) = \int \bar{\psi}_E^0 U \psi_{nr}^0 d\tau. \quad (2)$$

Штрих у знака суммы в (1) означает, что следует опустить члены, для которых $m = n$. Решая уравнение (7) в § 4 по способу § 2, получим

$$\begin{aligned} \psi'_{nr} &= \sum'_m \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \sum_{p=1}^s (mp | U | nr) \psi_{mp}^0 + \\ &+ \int \frac{(E | U | nr)}{E_n^0 - E} \psi_E^0 dE + \sum_{p=1}^s c_{pr} \psi_{np}^0. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь последняя сумма представляет решение однородного уравнения. Постоянные c_{pr} в ней неизвестны и подлежат определению из второго приближения. Переходя теперь к рассмотрению уравнения (7в) § 4, мы должны прежде всего позаботиться о том, чтобы правая часть его была ортогональна ко всем решениям однородного уравнения. Это условие напишется

$$E''_{nr} \delta_{qr} = \int \bar{\psi}_{nq} (U - E'_{nr}) \psi'_{nr} d\tau. \quad (4)$$

Подставляя сюда выражение (3) для ψ'_{nr} и обозначая для краткости через U''_{qr} сумму

$$U''_{qr} = \sum_m' \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \sum_{p=1}^s (nq | U | mp) (mp | U | nr) + \\ + \int \frac{(nq | U | E) (E | U | nr)}{E_n^0 - E} dE, \quad (5)$$

можем уравнение (4) написать в виде

$$E''_{nr} \delta_r = U''_{qr} + (E'_{nq} - E'_{nr}) c_{qr}, \quad (6)$$

причем мы воспользовались равенствами (16) § 5. Для $q \neq r$ это равенство приводится к

$$U''_{qr} + (E'_{nq} - E'_{nr}) c_{qr} = 0 \quad (q \neq r). \quad (7)$$

Если все числа E'_{nq} ($q = 1, 2, \dots, s$), т. е. все корни определителя $D(\lambda)$ (4) § 5, различны, то из (7) можно определить все c_{qr} с неравными значками, а именно,

$$c_{qr} = - \frac{U''_{qr}}{E'_{nq} - E'_{nr}}. \quad (8)$$

Если же некоторые корни совпадают, например $E'_{n1} = E'_{n2}$, то соответствующее $U''_{qr} = U''_{12}$ должно равняться нулю. Этому условию можно удовлетворить, выбрав надлежащим образом унитарную подстановку (14) § 5, которая оставалась произвольной. В самом деле, если заменить ψ_{n1}^0 и ψ_{n2}^0 их комбинациями ψ_{n1}^{*0} и ψ_{n2}^{*0} , то величина U''_{qr} заменится на

$$U''_{qr} = \sum_{i,k=1}^2 v_{qi}^+ U''_{ik} v_{kr} \quad (q, r = 1, 2). \quad (9)$$

Это выражение должно равняться, согласно (6), $E''_{nr} \delta_{qr}$, т. е.

$$\sum_{i,k=1}^2 v_{qi}^+ U''_{ik} v_{kr} = E''_{nr} \delta_{qr}. \quad (10)$$

Отсюда, умножая на v_{pq} и суммируя по q , получаем

$$\sum_{k=1}^2 U''_{pk} v_{kr} = E''_{nr} v_{pr}. \quad (11)$$

Мы пришли к уравнениям того же типа, как уравнения (1) § 5, и можем по изложенному в § 5 способу найти матрицу v_{ik} . Может оказаться, что матрица v_{ik} , по тем же причинам, как b_{ik} § 5, определяется неоднозначно; тогда для полного определения ее пришлось бы перейти к высшим приближениям.

Предположим теперь, что матрица v_{ik} найдена и что функции ψ^0_{qr} надлежащим образом «исправлены», т. е. заменены, в случае надобности, их линейными комбинациями. Тогда уравнение (7) для $E'_{nq} = E'_{nr}$ будет выполняться тождественно, так что соответствующее c_{qr} останется произвольным, а для $E'_{nq} \neq E'_{nr}$ величина c_{qr} определяется по формуле (8). Согласно уравнению (6) для $q = r$ величина c_{rr} также останется произвольной и может быть положена равной нулю; тогда функция $\psi_{nr} = \psi^0_{nr} + \epsilon \psi'_{nr}$ будет, с точностью до величин порядка ϵ^2 , нормированной. Наконец, поправка второго порядка к энергии, т. е. величина E''_{nr} , будет равна

$$E''_{nr} = U''_{rr}, \quad (12)$$

где под U''_{rr} мы должны, конечно, разуметь «исправленное» U''_{rr} , которое мы обозначили через U''_{rr} .

В результате мы получим первое приближение для собственной функции ψ_{nr} и второе приближение для энергии. Таким же путем мы могли бы получить и высшие приближения, но ввиду сложности формул они не представляют практического интереса.

§ 7. Случай близких собственных значений

Из формул § 3 видно, что если два собственных значения E_n^0 и $E_{n'}^0$ невозмущенного оператора близки друг к другу, то в выражениях (9) и (12) § 3 для ψ'_n и E''_n проявляются малые знаменатели $E_n^0 - E_{n'}^0$. Вследствие этого, получаемые приближения будут плохими, а если знаменатели $E_n^0 - E_{n'}^0$ того же порядка, как и числители (умноженные на ϵ), то указанными формулами вообще нельзя пользоваться. Это значит, что в таком случае нельзя разлагать искомые функции и собственные значения по степеням ϵ . Вместо этого можно применить способ, идея которого состоит в таком расположении вычислений, чтобы во всех членах с малыми знаменателями числители обратились в нуль. При изложении этого способа мы ограничимся получением «нулевого» приближения.

Напишем исследуемое уравнение в виде

$$H\psi = E\psi, \quad (1)$$

где

$$H = H^0 + \varepsilon U, \quad (2)$$

и положим, что невозмущенный оператор H^0 имеет два близких собственных значения E_1^0 и E_2^0 , которым соответствуют собственные функции ψ_1^0 и ψ_2^0 . Будем искать то решение уравнения (1), для которого E близко к E_1^0 и E_2^0 . В качестве исходного приближения нужно взять вместо ψ_1^0 или ψ_2^0 , как это делалось в § 3, линейную комбинацию

$$\psi^* = c_1 \psi_1^0 + c_2 \psi_2^0. \quad (3)$$

В самом деле, из формулы (9) § 3 мы можем заключить, что главный член в выражении для ψ_1' будет пропорционален ψ_2^0 ; поэтому целесообразно принять его во внимание уже в исходном приближении. Кроме того, из формулы (10) § 4 следует, что в предельном случае, когда E_1^0 совпадает с E_2^0 , функцией нулевого приближения будет линейная комбинация ψ_1^0 и ψ_2^0 . Подставляя выражение (3) в наше уравнение (1), получим приближенное равенство

$$c_1(H - E)\psi_1 + c_2(H - E)\psi_2 = 0. \quad (4)$$

Умножая (4) сперва на $\bar{\psi}_1$, а затем на $\bar{\psi}_2$ и интегрируя, получим два уравнения

$$\left. \begin{aligned} (H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2 &= 0, \\ H_{21}c_1 + (H_{22} - E)c_2 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где

$$H_{ik} = \int \bar{\psi}_i^0 H \psi_k^0 d\tau \quad (i, k = 1, 2). \quad (6)$$

Заметим, что недиагональные члены H_{12} и H_{21} здесь малы по сравнению с диагональными H_{11} и H_{22} , так как для невозмущенного оператора $H_{12}^0 = H_{21}^0 = 0$. Уравнения (5) служат для определения коэффициентов c_1 и c_2 и параметра E . Приравнявая нулю определитель

$$D(E) = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} \quad (7)$$

и решая квадратное уравнение

$$E^2 - (H_{11} + H_{22})E + H_{11}H_{22} - |H_{12}|^2 = 0, \quad (8)$$

получаем для E два значения

$$E = \frac{1}{2} (H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}, \quad (9)$$

которые мы обозначим через E_1^* и E_2^* . Из (2) следует, что

$$H_{ik} = E_k^0 \delta_{ik} + e U_{ik}, \quad (10)$$

где U_{ik} определяется формулой, аналогичной (6). Поэтому H_{12} будет порядка e , и если бы разность $E_1^0 - E_2^0$ не была мала, то выражение (9) можно было бы разложить по степеням e ; но если эта разность мала, то разложение будет плохо сходиться или даже будет расходящимся. Отсюда ясно, почему способ, изложенный в § 3, неприменим к случаю близких корней. Два значения E , получаемых из (9), дают в первом приближении возмущенные собственные значения E_1 и E_2 оператора H , которые соответствуют невозмущенным значениям E_1^0 и E_2^0 . Из формулы (5) можно найти коэффициенты c_1 и c_2 . Это удобнее всего сделать, введя две вспомогательные вещественные величины α и β по формуле

$$\frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}} = -\operatorname{tg} \alpha e^{i\beta}. \quad (11)$$

Из (5), (9) и (11) легко вывести, что отношение $\frac{c_1}{c_2}$ принимает два значения

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_1 &= \frac{c_{11}}{c_{21}} = -\operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} e^{i\beta}, \\ \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_2 &= \frac{c_{12}}{c_{22}} = \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} e^{i\beta}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Если мы теперь положим

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \cos \frac{\alpha}{2} e^{i\frac{\beta}{2}}, & c_{12} &= \sin \frac{\alpha}{2} e^{i\frac{\beta}{2}}, \\ c_{21} &= -\sin \frac{\alpha}{2} e^{-i\frac{\beta}{2}}, & c_{22} &= \cos \frac{\alpha}{2} e^{-i\frac{\beta}{2}}, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

то мы получим нормированные решения уравнений (5). Соответствующие собственные функции будут

$$\left. \begin{aligned} \psi_1^* &= \cos \frac{\alpha}{2} e^{i\frac{\beta}{2}} \psi_1^0 - \sin \frac{\alpha}{2} e^{-i\frac{\beta}{2}} \psi_2^0, \\ \psi_2^* &= \sin \frac{\alpha}{2} e^{i\frac{\beta}{2}} \psi_1^0 + \cos \frac{\alpha}{2} e^{-i\frac{\beta}{2}} \psi_2^0. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Эти функции и могут служить исходным приближением. Составленные при помощи них элементы матрицы оператора H будут

$$H_{ik}^* = \int \bar{\psi}_i^* H \psi_k^* d\tau = E_k^0 \delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2), \quad (15)$$

так что $H_{12}^* = 0$. Поэтому, переходя к следующим приближениям и составляя при помощи ψ_1^* , ψ_2^* и остальных функций ψ_3^0 , ψ_4^0 , ... выражения, аналогичные (9) или (12) § 3, мы не получим в них членов с малым знаменателем $E_1^0 - E_2^0$, так что эти выражения действительно будут представлять лишь малые поправки.

§ 8. Ангармонический вибратор

В качестве примера применения теории возмущений рассмотрим ангармонический вибратор в одном измерении. Предположим, что единицы меры выбраны так, что уравнение для собственных функций оператора энергии имеет вид

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + \left(\frac{1}{2} \xi^2 + \epsilon \xi^3 \right) \psi = E \psi, \quad (1)$$

где $\epsilon \xi^2 = \epsilon U$ представляет поправочный член. Предложим себе найти первое приближение для собственной функции и второе приближение для собственного значения. Для невозмущенного уравнения

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi_n^0}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \xi^2 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (2)$$

собственные значения и функции нам уже известны, а именно

$$\psi_n^0 = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sqrt{2^n n!}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \xi^2} H_n(\xi), \quad (3)$$

$$E_n^0 = n + \frac{1}{2}. \quad (4)$$

Элементы матрицы для возмущающего оператора $U = \xi^3$

$$(n|U|n') = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi}_n^0 \xi^3 \psi_{n'}^0 d\xi \quad (5)$$

получатся проще всего путем перемножения найденных в § 6 гл. I матриц для ξ и для ξ^2 , элементы которых равны

$$(n|\xi|n') = \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1,n'} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1,n'}, \quad (6)$$

$$(n|\xi^2|n') = \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)} \delta_{n-2,n'} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \delta_{nn'} + \\ + \frac{1}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n+2,n'}. \quad (7)$$

Мы будем иметь

$$(n|U|n') = (n|\xi^3|n') = \sum_k (n|\xi|k)(k|\xi^2|n') = \\ = \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}} \delta_{n-3,n'} + \sqrt{\frac{9}{8}} n^3 \delta_{n-1,n'} + \\ + \sqrt{\frac{9}{8}} (n+1)^3 \delta_{n+1,n'} + \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8}} \delta_{n+3,n'}. \quad (8)$$

Диагональный элемент матрицы U равен нулю, как это, впрочем, видно и непосредственно из формулы (5). Следовательно, поправка к собственному значению в первом приближении исчезает. Приближенное значение собственной функции будет

$$\psi_n = \psi_n^0 + \varepsilon \psi'_n, \quad (9)$$

где, согласно (9) § 3,

$$\psi'_n = \sum'_m \frac{(m|U|n)}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0. \quad (10)$$

В нашем случае отличными от нуля будут только четыре члена этой суммы, а именно,

$$\psi'_n = \frac{(n-3|U|n)}{E_n^0 - E_{n-3}^0} \psi_{n-3}^0 + \frac{(n-1|U|n)}{E_n^0 - E_{n-1}^0} \psi_{n-1}^0 + \\ + \frac{(n+1|U|n)}{E_n^0 - E_{n+1}^0} \psi_{n+1}^0 + \frac{(n+3|U|n)}{E_n^0 - E_{n+3}^0} \psi_{n+3}^0. \quad (10^*)$$

Подставляя сюда выражение (8) для элементов матрицы, получим окончательно

$$\psi'_n = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{8} n(n-1)(n-2)} \psi_{n-3}^0 + 3 \sqrt{\frac{1}{8}} n^3 \psi_{n-1}^0 - \\ - 3 \sqrt{\frac{1}{8}} (n+1)^3 \psi_{n+1}^0 - \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{8} (n+1)(n+2)(n+3)} \psi_{n+3}^0. \quad (11)$$

Нам остается вычислить по формуле (12) § 3 поправку для энергии во втором приближении. Мы будем иметь

$$E_n'' = \frac{1}{3} \frac{n(n-1)(n-2)}{8} + \frac{9}{8} n^3 - \frac{9}{8} (n+1)^3 - \\ - \frac{1}{3} \frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8} = -\frac{15}{4} \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right). \quad (12)$$

Следовательно, приближенное значение энергии будет

$$E_n = E_n^0 + e^2 E_n'' = \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{15}{4} e^2 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right). \quad (13)$$

Таким образом, поставленная нами задача решена.

Положим, что в операторе энергии имеется кроме $e\xi^2$ еще один поправочный член вида $\delta\xi^4$, так что уравнение для собственных функций напишется

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left(\frac{1}{2} \xi^2 + e\xi^3 + \delta\xi^4 \right) \psi = E\psi. \quad (14)$$

Если здесь δ будет порядка e^2 , то первое приближение для собственных функций не изменится, а к выражению (13) для собственного значения прибавится диагональный элемент матрицы для $\delta\xi^4$. Вычислим этот добавочный член. Мы имеем

$$(n | \xi^4 | n) = (n | \xi | n-1) (n-1 | \xi^3 | n) + \\ + (n | \xi | n+1) (n+1 | \xi^3 | n) = \frac{3}{4} n^2 + \frac{3}{4} (n+1)^2,$$

так что

$$\delta (n | \xi^4 | n) = \frac{3}{2} \delta \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right). \quad (15)$$

Прибавляя (15) к (13), получим для собственного значения E_n выражение

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{3}{2} \delta - \frac{15}{4} e^2 \right) \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3}{8} \delta - \frac{7}{16} e^2. \quad (16)$$

В частном случае, когда $\delta = \frac{5}{2} e^2$, выражение (16) отличается от E_n^0 только постоянным членом $\frac{1}{2} e^2$.

В заключение заметим, что добавка к потенциальной энергии гармонического вибратора членов вида $e\xi^3$ или $\delta\xi^4$ меняет характер собственных функций оператора энергии. Поэтому мы имеем здесь дело с упомянутым в § 1 случаем, когда формальное применение теории возмущений приводит к расходящимся рядам и дает не «вполне», а лишь «почти» стационарные состояния. Формальный характер решения проявляется и в том, что при больших значениях n поправка к уровню энергии в формуле (16) перестает быть малой.

Г л а в а III

ИЗЛУЧЕНИЕ, ТЕОРИЯ ДИСПЕРСИИ И ЗАКОН РАСПАДА

§ 1. Классические формулы

Квантовые законы, управляющие теми явлениями, в которых конечная скорость распространения действий в пространстве не играет роли, могут считаться ныне окончательно установленными. Эти законы могут быть формулированы при помощи тех понятий, которые были изложены в первой части этой книги, а также некоторого нового принципа [принципа Паули (Pauli)], необходимого при постановке задачи многих тел. Теория Паули и многоэлектронная задача будут рассмотрены в части III и части IV этой книги.

Напротив того, теория явлений, в которых конечная скорость распространения действий существенна, не получила еще своего окончательного завершения. К числу этих явлений принадлежат прежде всего те, которые изучаются в электродинамике и теории относительности.

Квантовые обобщения этих теорий требуют рассмотрения систем, состоящих из неопределенного числа частиц (фотонов в случае электродинамики и электронов с позитронами в случае релятивистской квантовой механики). Мы не будем излагать здесь теорию таких систем, а также квантовую теорию излучения (квантовую электродинамику) и ограничимся выводом необходимых формул на основании аналогии с классической теорией. При этом нам придется совершить некоторую непоследовательность; а именно, мы будем пользоваться квантовым описанием атомной системы и классическим описанием излучения, не вводя явным образом понятия о световых квантах (фотонах). Кроме того, приближенный (полуклассический) характер теории может служить оправданием некоторой неточности выражений, подобных словам «электрон находится в данном объеме» (вместо «электрон может быть обнаружен в данном объеме посредством определенного опыта»), и т. д.

Переходя к теории излучения, напомним прежде всего основные формулы классической теории. Уравнения Максвелла (Maxwell) в форме Лоренца (Lorentz) имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \mathcal{E} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} &= 4\pi \rho \frac{\mathbf{v}}{c}, \\ \operatorname{div} \mathcal{E} &= 4\pi \rho, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \mathcal{H} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathcal{H} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Здесь \mathcal{E} и \mathcal{H} суть векторы электрического и магнитного полей, ρ — плотность электричества, \mathbf{v} — вектор скорости электронов, c — скорость света. Плотность заряда ρ и вектор тока $\rho \mathbf{v}$, стоящие в правых частях уравнений (1), удовлетворяют «уравнению неразрывности»

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (3)$$

которое, будучи написано в интегральной форме

$$\frac{d}{dt} \int_{V_0} \rho \, d\tau = - \int_{\sigma_0} \rho v_n \, d\sigma, \quad (4)$$

выражает тот факт, что изменение числа электронов внутри объема V_0 равно числу электронов, проходящих сквозь поверхность σ_0 , окружающую этот объем. Положим

$$\mathcal{E} = -\operatorname{grad} \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathcal{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \quad (5)$$

где φ — скалярный и \mathbf{A} — векторный потенциалы, которые мы подчиним обычному условию

$$\operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0. \quad (6)$$

Подставляя выражения (5) для поля в уравнении Максвелла (1) и (2), мы убедимся, что уравнения (2) удовлетворяются тождественно, а уравнения (1) напишутся, если воспользоваться (6)

$$\left. \begin{aligned} \Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} &= -4\pi \rho \frac{\mathbf{v}}{c}, \\ \Delta \varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} &= -4\pi \rho. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Мы предположим, что пространство, для которого вычисляется поле, неограничено. Чтобы сделать решение уравнений (7) однозначным, мы поставим условие, выражающее отсутствие

волн, приходящих из бесконечности. Это условие может быть записано в виде

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r \left(\frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \right) = 0, \quad (8)$$

где f есть A_x , A_y , A_z или φ . Решение уравнений (7), удовлетворяющее этому условию, выражается через «запаздывающие потенциалы», а именно,

$$\left. \begin{aligned} A &= \int \left(\rho \frac{v}{c} \right)_{t - \frac{|r-r'|}{c}} \frac{d\tau}{|r-r'|}, \\ \varphi &= \int (\rho)_{t - \frac{|r-r'|}{c}} \frac{d\tau}{|r-r'|}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Если ρ и ρv зависят от времени через посредство периодического множителя

$$\rho = \rho_0 e^{i\omega t}, \quad \rho v = (\rho v)_0 e^{i\omega t}, \quad (10)$$

то предыдущие формулы можно написать в виде

$$\left. \begin{aligned} A &= e^{i\omega t} \frac{1}{c} \int (\rho v)_0 e^{-i\omega \frac{|r-r'|}{c}} \frac{d\tau}{|r-r'|}, \\ \varphi &= e^{i\omega t} \int \rho_0 e^{-i\omega \frac{|r-r'|}{c}} \frac{d\tau}{|r-r'|}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Таковы классические формулы для электромагнитного поля, происходящего от некоторого сплошного распределения электричества. Нам нужно видоизменить их так, чтобы учесть квантовый характер описания материи.

§ 2. Плотность и вектор тока

В уравнениях Максвелла (1) и (2) § 1 материя характеризуется плотностью заряда ρ и вектором тока ρv . Нам нужно найти квантовые аналоги этих величин. Аналоги эти могут быть двух родов: во-первых — математические ожидания, и, во-вторых, — операторы. Так как классические величины входят в наши формулы как функции от времени, то для операторов нужно выбрать ту форму представления, которая содержала бы явно зависимость их от времени (см. § 14 гл. III ч. I).

Начнем с рассмотрения математических ожиданий. Величина ρdt представляет в классической теории заряд в объеме dt . В квантовой теории математическое ожидание заряда получится, если мы умножим заряд $-e$ одного электрона на математическое ожидание числа электронов. Если мы имеем только один электрон, то это последнее будет равно вероятности элек-

трону быть в объеме $d\tau$, которая выражается, как известно, формулой

$$\bar{\psi}\psi d\tau.$$

Таким образом, величина ρ будет соответствовать

$$\rho \rightarrow e\bar{\psi}\psi. \quad (1)$$

Рассмотрим число электронов в некотором малом объеме V_0 ; обозначим это число через $N(V_0)$. Его математическое ожидание будет

$$\text{м. о. } N(V_0) = \int_{V_0} \bar{\psi}\psi d\tau. \quad (2)$$

Составим выражение для производной от этой величины по времени. Заменяя $\dot{\psi}$ и $\dot{\bar{\psi}}$ их выражениями из волнового уравнения, мы будем иметь

$$\frac{d}{dt} \int_{V_0} \bar{\psi}\psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int_{V_0} (\overline{H\psi} \cdot \psi - \bar{\psi} \cdot H\psi) d\tau. \quad (3)$$

Но для уравнения Шредингера

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + U \cdot \psi. \quad (4)$$

Пользуясь уравнением (4) и тем, что

$$\Delta\bar{\psi} \cdot \psi - \bar{\psi} \Delta\psi = \text{div}(\text{grad } \bar{\psi} \cdot \psi - \bar{\psi} \text{grad } \psi),$$

можно формулу (3) написать в виде

$$\frac{d}{dt} \int_{V_0} \bar{\psi}\psi d\tau = - \int_{V_0} \text{div } S d\tau, \quad (5)$$

где S есть вектор

$$S = \frac{i\hbar}{2m} (\text{grad } \bar{\psi} \cdot \psi - \bar{\psi} \text{grad } \psi). \quad (6)$$

Преобразуя (5) по теореме Гаусса, получим

$$\frac{d}{dt} \int_{V_0} \bar{\psi}\psi d\tau = - \int_{\sigma_0} S_n d\sigma, \quad (7)$$

где n есть внешняя нормаль к поверхности σ_0 , окружающей объем V_0 . Эта формула может быть истолкована в том смысле, что изменение математического ожидания числа электронов внутри объема V_0 равно математическому ожиданию числа электронов, проходящих сквозь поверхность σ_0 . Величина

$$S_n d\sigma$$

будет представлять тогда математическое ожидание числа электронов, проходящих за единицу времени сквозь элемент поверхности $d\sigma$. При этом числа электронов складываются алгебраически, так что если $d\sigma$ пронизывается в обоих направлениях одинаковым числом электронов, то $S_n = 0$. Вектор \mathbf{S} дает, следовательно, плотность потока электронов, так что классическому вектору тока $\rho \mathbf{v}$ мы можем сопоставить величину $-e\mathbf{S}$:

$$\rho \mathbf{v} \rightarrow -e\mathbf{S}. \quad (8)$$

Из определения вектора \mathbf{S} вытекает уравнение

$$\frac{\partial(\bar{\Psi}\Psi)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{S} = 0, \quad (9)$$

откуда следует, что квантовые аналоги (1) и (8) величин ρ и $\rho \mathbf{v}$ удовлетворяют уравнению неразрывности (3) § 1.

Выражение (6) для вектора \mathbf{S} может быть преобразовано следующим образом. Положим

$$\psi = ae^{i\alpha}, \quad (10)$$

где a и α вещественны. Тогда, как нетрудно проверить,

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{m} a^2 \operatorname{grad} \alpha, \quad (11)$$

так что вектор \mathbf{S} параллелен градиенту фазы волновой функции.

С другой стороны, можно в формуле (6) выразить производные

$$\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial z}$$

через результаты применения операторов p_x, p_y, p_z . Мы получим тогда

$$S_x = \frac{1}{2m} [(\overline{p_x \psi}) \psi + \bar{\psi} (p_x \psi)], \quad (12)$$

или

$$S_x = \frac{1}{2m} [(\bar{\dot{x}} \psi) \psi + (\bar{\psi} \dot{x} \psi)] \quad (13)$$

и аналогичные формулы для двух других составляющих. В этих формулах $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ суть операторы для составляющих скорости (см. § 1 гл. I).

Выражения (13) представляют, с формальной стороны, естественное обобщение классических выражений $\rho \dot{x}, \rho \dot{y}, \rho \dot{z}$ (разделенных на заряд электрона $-e$), так как плотность ρ сопоставляется с $-e\bar{\psi}\psi$, а составляющим скорости соответствуют операторы $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$.

В пятой части этой книги мы увидим, что в теории Дирака вектор \mathbf{S} также может быть представлен в виде (13), хотя опе-

раторы \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} имеют там совершенно другой вид, чем в теории Шредингера.

Мы нашли квантовые выражения для математического ожидания числа электронов, находящихся в данном объеме и проходящих в единицу времени сквозь его поверхность. Рассмотрим теперь соответствующие операторы.

Если мы имеем один электрон, то число электронов в объеме V_0 (равное нулю или единице) будет функцией $f_{V_0}(x, y, z)$ от координат x, y, z нашего единственного электрона, где f определяется следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} f_{V_0}(x, y, z) &= 1, & \text{если } x, y, z &\text{ внутри } V_0, \\ f_{V_0}(x, y, z) &= 0, & \text{если } x, y, z &\text{ вне } V_0. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Поэтому оператором $N(V_0)$ для числа электронов, выраженным в переменных x, y, z , будет умножение на эту функцию. Математическим ожиданием этого оператора будет как раз величина (2), как это и должно быть. Переходя к Гейзенбергову представлению операторов, мы должны будем составить матрицу с элементами

$$(n | N | n') = \int \bar{\psi}_n(x, t) f \psi_{n'}(x, t) d\tau, \quad (15)$$

где $\psi_n(x, t)$ представляют замкнутую систему функций, удовлетворяющих уравнению Шредингера, например собственных функций оператора энергии. Так как функция f отлична от нуля только внутри объема V_0 , где она равна единице, то

$$(n | N | n') = \int_{V_0} \bar{\psi}_n \psi_{n'} d\tau, \quad (16)$$

где интегрирование распространено только по объему V_0 .

Умноженный на заряд электрона элемент Гейзенберговой матрицы оператора $N(V_0)$ представляет аналог классической величины

$$\int_{V_0} \rho d\tau \rightarrow -e \int_{V_0} \bar{\psi}_n \psi_{n'} d\tau, \quad (17)$$

а плотности ρ можно сопоставить величину

$$\rho_{nn'} = -e \bar{\psi}_n \psi_{n'}. \quad (18)$$

Сопоставление это делается в том же смысле, как в § 8 гл. I, где элементы Гейзенберговой матрицы для координаты x сопоставлялись с классическими выражениями для той же величины.

Получив квантовый аналог для плотности ρ , мы можем вывести аналог для вектора тока $\rho \mathbf{v}$, идя тем же путем, каким мы получили формулу (8) из формулы (1).

Мы будем иметь, аналогично (5) и (6),

$$\frac{d}{dt} \int_{V_0} \bar{\psi}_n \psi_{n'} d\tau = - \int_{V_0} \operatorname{div} \mathbf{S}_{nn'} d\tau, \quad (19)$$

где $\mathbf{S}_{nn'}$ есть вектор

$$\mathbf{S}_{nn'} = \frac{i\hbar}{2m} (\operatorname{grad} \bar{\psi}_n \cdot \psi_{n'} - \bar{\psi}_n \cdot \operatorname{grad} \psi_{n'}), \quad (20)$$

и классическому вектору тока $\rho \mathbf{v}$ мы можем сопоставить величину

$$(\rho \mathbf{v})_{nn'} = -e \mathbf{S}_{nn'}. \quad (21)$$

Выражения (12) и (13) заменяются теперь следующими:

$$(S_x)_{nn'} = \frac{1}{2m} [(\overline{p_x \psi_n}) \psi_{n'} + \bar{\psi}_n (p_x \psi_{n'})] \quad (22)$$

и

$$(S_x)_{nn'} = \frac{1}{2} [(\overline{\dot{x} \psi_n}) \psi_{n'} + \bar{\psi}_n (\dot{x} \psi_{n'})]. \quad (23)$$

Квантовые выражения для плотности и вектора тока были выведены нами в предположении, что мы имеем только один электрон, но они легко обобщаются и на случай нескольких электронов.

§ 3. Частоты и интенсивности

Нам остается подставить элементы Гейзенберговских матриц в классические формулы § 1. Прежде всего заметим, что если $\psi_n(x, t)$ суть собственные функции оператора энергии

$$\psi_n(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n^0(x), \quad (1)$$

то зависимость $\rho_{nn'}$ и $(\rho \mathbf{v})_{nn'}$ от времени будет чисто периодической, с угловой частотой

$$\omega_{nn'} = 2\pi \nu_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}. \quad (2)$$

Той же частотой будет, очевидно, обладать электромагнитное поле, вычисленное на основании (11) § 1. Таким образом, получается правило частот Бора, согласно которому частота излучаемого атомом света равна деленной на постоянную Планка $h = 2\pi\hbar$ разности уровней энергии атома в двух стационарных состояниях. Самый процесс излучения удобно связывать с переходом атома из одного стационарного состояния в другое.

Подставляя выражения (18) и (21) § 2 для плотности и вектора тока в формулы (9) или (11) § 1 для потенциалов, будем иметь *)

$$\left. \begin{aligned} A_{nn'} &= -\frac{e}{c} \int S_{nn'} e^{-i\omega_{nn'} \frac{|r-r'|}{c}} \frac{d\tau}{|r-r'|}, \\ \Phi_{nn'} &= -e \int \bar{\psi}_n \psi_{n'} e^{-i\omega_{nn'} \frac{|r-r'|}{c}} \frac{d\tau}{|r-r'|}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Мы будем считать, что длина волны испускаемого света

$$\lambda_{nn'} = \frac{2\pi c}{\omega_{nn'}} \quad (4)$$

велика по сравнению с атомными размерами. Тогда можно пренебречь разницей в запаздывании электромагнитного поля, происходящего от разных точек излучающей атомной системы **).

При таком предположении множитель $\frac{1}{|r-r'|} e^{-i\omega_{nn'} \frac{|r-r'|}{c}}$ под знаком интеграла почти не будет меняться во всей той области, где $\bar{\psi}_n \psi_{n'}$ и $\delta_{nn'}$ заметно отличны от нуля, и мы можем пренебречь r' по сравнению с r в выражении для $A_{nn'}$ и вынести этот множитель за знак интеграла, а в выражении для $\Phi_{nn'}$ заменить его линейной функцией от координат, по которым ведется интегрирование. Мы получим тогда

$$\left. \begin{aligned} A_{nn'} &= -\frac{e}{r} e^{-i\omega_{nn'} \frac{r}{c}} \int S_{nn'} d\tau, \\ \Phi_{nn'} &= -\frac{e}{r} e^{-i\omega_{nn'} \frac{r}{c}} \int \bar{\psi}_n \psi_{n'} \left(1 + \frac{i\omega}{c} \frac{rr'}{r}\right) d\tau', \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где, согласно (23) § 2,

$$\int S_{nn'} d\tau = \frac{1}{2} \int [(\bar{v}\psi_n) \psi_{n'} + \bar{\psi}_n (v\psi_{n'})] d\tau.$$

Так как оператор для скорости — самосопряженный, то оба члена в последнем интеграле равны между собой, и мы можем написать

$$\int S_{nn'} d\tau = \int \bar{\psi}_n v \psi_{n'} d\tau. \quad (6)$$

*) В наших формулах буква e встречается в двух значениях: как элементарный заряд и как основание натуральных логарифмов; мы думаем, однако, что это не вызовет недоразумений.

**) Влияние этой разницы может быть учтено в следующих приближениях. Это необходимо делать в тех случаях, когда вычисленное в нашем приближении поле оказывается равным нулю (см. ниже — правила отбора).

В силу уравнений движения, элемент матрицы для скорости равен производной по времени от элемента матрицы для координаты

$$\int \bar{\psi}_n v \psi_{n'} d\tau = \frac{d}{dt} \int \bar{\psi}_n x \psi_{n'} d\tau = \frac{dx_{nn'}}{dt}, \quad (7)$$

где

$$x_{nn'} = \int \bar{\psi}_n x \psi_{n'} d\tau. \quad (8)$$

С другой стороны, в силу ортогональности и нормировки функции ψ_n ,

$$\int \bar{\psi}_n \psi_{n'} d\tau = \delta_{nn'}. \quad (9)$$

Подставим эти выражения в формулы (5) и положим сперва $n = n'$. Так как диагональный элемент $x_{nn'}$ не зависит от времени, мы получим

$$\left. \begin{aligned} A_{nn} &= 0, \\ \varphi_{nn} &= -\frac{e}{r}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

т. е. электростатическое Кулоново поле от электрона. Полагая теперь $n \neq n'$, будем иметь

$$\left. \begin{aligned} A_{nn'} &= -\frac{e}{cr} e^{-i\omega_{nn'} \frac{r}{c}} \frac{dx_{nn'}}{dt}, \\ \varphi_{nn'} &= -\frac{e i \omega}{c} \frac{1}{r^2} e^{-i\omega_{nn'} \frac{r}{c}} r x_{nn'}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Ввиду того, что

$$x_{nn'} = x_{nn'}^0 e^{i\omega_{nn'} t},$$

мы можем вместо (11) написать

$$A_{nn'} = -\frac{i e \omega_{nn'}}{c} x_{nn'}^0 \frac{1}{r} e^{i\omega_{nn'} \left(t - \frac{r}{c}\right)}. \quad (12)$$

Составляя по формулам (5) § 1 электрическое и магнитное поле, мы будем считать, что, хотя длина волны велика по сравнению с размерами атома, она тем не менее мала по сравнению с расстоянием от него до той точки, для которой вычисляется поле. При этом для упрощения вычислений мы можем рассматривать только вклад, даваемый векторным потенциалом, ибо, как можно показать, вклад скалярного потенциала влияет лишь на численное значение коэффициента в окончательных формулах. Мы будем тогда иметь

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{E}_{nn'} &= -\frac{e \omega_{nn'}^2}{c^2} x_{nn'}^0 \frac{1}{r} e^{i\omega_{nn'} \left(t - \frac{r}{c}\right)}, \\ \mathcal{H}_{nn'} &= \mathcal{E}_{nn'} \text{grad } r. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Эти формулы позволяют судить о поляризации и об интенсивности света данной частоты, соответствующей определенной спектральной линии. Если, например, окажется, что для данной пары значений nn' (т. е. для данного перехода) одна из составляющих вектора $x_{nn'}$, например, $z_{nn'}$, отлична от нуля, тогда как две другие $x_{nn'}$ и $y_{nn'}$ равны нулю, то свет поляризован по оси z , если же, наоборот, $x_{nn'} \neq 0$, $y_{nn'} \neq 0$, тогда как $z_{nn'} = 0$, то свет поляризован в плоскости xy . Может случиться, что для определенных пар значений nn' элементы матриц для всех трех координат $x_{nn'}$, $y_{nn'}$ и $z_{nn'}$ равны нулю; тогда линии, соответствующие этим переходам, отсутствуют или, как говорят, запрещены. Во многих случаях можно установить определенные правила, на основании которых можно судить, какие линии запрещены и какие — нет. Эти правила носят название правил отбора.

Чтобы судить об интенсивности излучения, можно составить среднее по времени от вектора Пойнтинга (Poynting), взяв для этого вещественные части \mathcal{E}' и \mathcal{H}' от \mathcal{E} и \mathcal{H} . Вектор Пойнтинга равен

$$\mathbf{P} = \frac{c}{4\pi} [\mathcal{E} \times \mathcal{H}] = \frac{c}{4\pi} \mathcal{E}_{nn'}^2 \text{grad } r. \quad (14)$$

Среднее по времени от этого выражения будет

$$\begin{aligned} \text{Средн. } \mathbf{P} &= \frac{e^2 \omega_{nn'}^4}{8\pi c^3} |x_{nn'}^0|^2 \cdot \frac{1}{r^2} \text{grad } r = \\ &= \frac{e^2 \omega_{nn'}^4}{8\pi c^3} \{ |x_{nn'}^0|^2 + |y_{nn'}^0|^2 + |z_{nn'}^0|^2 \} \frac{1}{r^2} \text{grad } r. \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, интенсивность спектральной линии частоты $\omega_{nn'}$ пропорциональна выражению

$$I_{nn'} = e^2 \omega_{nn'}^4 \{ |x_{nn'}^0|^2 + |y_{nn'}^0|^2 + |z_{nn'}^0|^2 \}, \quad (16)$$

так что отношение интенсивностей двух спектральных линий дается отношением соответствующих выражений $I_{nn'}$.

Если ввести вектор электрического момента электрона

$$D_x = -ex, \quad D_y = -ey, \quad D_z = -ez, \quad (17)$$

то выражение (16) можно написать в виде

$$I_{nn'} = \omega_{nn'}^4 \{ |(n|D_x|n')|^2 + |(n|D_y|n')|^2 + |(n|D_z|n')|^2 \}, \quad (18)$$

или, короче,

$$I_{nn'} = \omega_{nn'}^4 \cdot |(n|\mathbf{D}|n')|^2. \quad (18^*)$$

В том случае, когда атом содержит несколько электронов, выражение (18) также может служить мерой интенсивности,

если только разуместь под D полный электрический момент, равный сумме моментов отдельных электронов. Правило отбора будет тогда состоять в указании, какие элементы Гейзенберговой матрицы для полного момента D отличны от нуля.

Для иллюстрации изложенного рассмотрим пример вибратора, разобранный в предыдущей главе. Мы знаем, что элементы Гейзенберговой матрицы для координаты x равны [см. (8) § 8 гл. I]

$$x_{nn'} = e^{i\omega t} \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} \delta_{n-1, n'} + e^{-i\omega t} \sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2m\omega}} \delta_{n+1, n'}. \quad (19)$$

Отсюда следует, что только те элементы отличны от нуля и, значит, только те переходы возможны, для которых квантовые числа n и n' отличаются друг от друга на единицу:

$$n - n' = \pm 1. \quad (20)$$

В этом заключается правило отбора для вибратора. Частота для этих «дозволенных» переходов равна основной частоте вибратора, тогда как кратных частот в излучении не появляется. Мерой интенсивности является для вибратора величина

$$I_{n-1, n} = \frac{\hbar \omega^3 e^2}{2m} n, \quad (21)$$

так что интенсивность пропорциональна квантовому числу n .

§ 4. Интенсивности в сплошном спектре

Для сплошного спектра формулы для интенсивностей должны быть несколько видоизменены. Положим, электрон вырывается из атома с определенного уровня E_n на бесконечность с кинетической энергией E (спектр поглощения). В этом случае можно говорить, собственно, не об интенсивности монохроматического света определенной частоты ω , где

$$\omega = \frac{E - E_n}{\hbar}, \quad (1)$$

а об интенсивности света в определенном интервале частот

$$\Delta\omega = \frac{1}{\hbar} \Delta E. \quad (2)$$

Соответственно этому нужно в Гейзенберговых матрицах заменить собственную функцию $\psi_{n'}(x)$ на собственный дифференциал, соответствующий интервалу

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta E}} \Delta\Psi = \frac{1}{\sqrt{\Delta E}} \int_{E}^{E+\Delta E} \psi(x, E) dE \quad (3)$$

и нормированный так, чтобы было

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int |\Delta \Psi|^2 d\tau = 1, \quad (4)$$

в остальном же наши выводы не изменятся.

Указанная замена приводит к замене элемента матрицы

$$x_{nn'} = (E_n | x | E_{n'}) \quad (5)$$

на

$$(E_n | x | E) \sqrt{\Delta E} = \frac{1}{\sqrt{\Delta E}} \int \bar{\psi}_n(x) x \Delta \Psi d\tau. \quad (6)$$

Но величина $\Delta \Psi$, входящая в эту формулу, приближенно равна

$$\Delta \Psi \approx \psi(x, E) \Delta E, \quad (7)$$

причем этим приближением можно пользоваться, если содержащий $\Delta \Psi$ интеграл не перестает сходиться от замены $\Delta \Psi$ на (7). В нашем случае это так и будет, потому что в (6) $\Delta \Psi$ множится на быстро убывающую функцию $\bar{\psi}_n(x)^*$. Поэтому элемент матрицы в (6) можно написать в виде

$$(E_n | x | E) = \int \bar{\psi}_n(x) x \psi(x, E) d\tau. \quad (8)$$

Определяя аналогично элементы матрицы для координат y и z и делая в формуле (15) § 3 замену

$$x_{nn'} \rightarrow (E_n | x | E) \sqrt{\Delta E}, \quad (9)$$

получим для меры интенсивности света, приходящегося на интервал

$$\Delta E = \hbar \cdot \Delta \omega,$$

выражение

$$I_n(E) \Delta E = e^2 \omega_n^4 \{ |(E_n | x | E)|^2 + |(E_n | y | E)|^2 + |(E_n | z | E)|^2 \} \Delta E, \quad (10)$$

которое и нужно применять вместо (16) § 3 для случая сплошного спектра поглощения.

§ 5. Возмущение атома световой волной

Когда плоская монохроматическая световая волна падает на атомную систему, она вызывает некоторое добавочное излучение, частота которого может равняться, во-первых, частоте падающей волны и, во-вторых, сумме или разности частоты волны и собственных частот атома [явление Рамана (Raman)].

*) Напротив того, в (4) замена (7), очевидно, недопустима.

Это добавочное излучение интерферирует с падающим, причем получается плоская волна измененной длины. Изменение длины волны в данной среде можно характеризовать ее показателем преломления или диэлектрической постоянной: эта величина будет, вообще говоря, зависеть от частоты, так что будет иметь место дисперсия света.

Мы рассмотрим здесь в общих чертах описанное выше явление. Наша задача распадается на две части. Прежде всего мы должны получить приближенное решение волнового уравнения Шредингера при наличии возмущающего поля световой волны. Затем мы должны найти частоты и интенсивности добавочного излучения и вывести выражение для диэлектрической постоянной.

Займемся решением возмущенного волнового уравнения. Если длина волны падающего света велика по сравнению с размерами атома, то возмущающая энергия, соответствующая падающей волне, будет приближенно равняться

$$U = -(D_x \mathcal{E}_x + D_y \mathcal{E}_y + D_z \mathcal{E}_z) = -\mathbf{D} \cdot \mathcal{E}, \quad (1)$$

где \mathcal{E} есть вектор электрического поля, а \mathbf{D} — вектор электрического момента атома. В случае одного валентного электрона можно положить

$$D_x = -ex, \quad D_y = -ey, \quad D_z = -ez. \quad (2)$$

Волну мы предположим монохроматической, так что

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 e^{i\omega t} + \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (3)$$

Поэтому зависимость возмущающей энергии от времени будет вида

$$U = U_0 e^{i\omega t} + U_0^+ e^{-i\omega t}, \quad (4)$$

где U_0 и U_0^+ не зависят от времени. Обозначение U_0^+ оправдывается тем, что U_0^+ есть оператор, сопряженный, в смысле теории линейных операторов, с U_0 .

Если H^0 есть невозмущенный оператор энергии, то волновое уравнение, приближенное решение которого нам предстоит найти, будет иметь вид

$$H^0 \psi + (U_0 e^{i\omega t} + U_0^+ e^{-i\omega t}) \psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (5)$$

Мы будем считать внешнее электрическое поле малым и при вычислении ψ ограничимся первым приближением. Положим

$$\psi = \psi^* + v + w \quad (6)$$

и будем считать v и w малыми. Подставляя (6) в (5) и пренебрегая членами порядка Uv и Uw , получим

$$\begin{aligned} H^0 \psi^* + H^0 v + H^0 w + U_0 e^{i\omega t} \psi^* + U_0^+ e^{-i\omega t} \psi^* = \\ = i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} + i\hbar \frac{\partial v}{\partial t} + i\hbar \frac{\partial w}{\partial t}. \end{aligned}$$

Этому уравнению мы удовлетворим, если выберем функции ψ^* , v , w так, чтобы было

$$H^0 \psi^* - i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = 0, \quad (7)$$

$$H^0 v - i\hbar \frac{\partial v}{\partial t} = -U_0 e^{i\omega t} \psi^*, \quad (8)$$

$$H^0 w - i\hbar \frac{\partial w}{\partial t} = -U_0^+ e^{-i\omega t} \psi^*. \quad (8^*)$$

Уравнение (7) есть невозмущенное волновое уравнение; ему удовлетворяет функция

$$\psi^* = \psi_n^0 e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (9)$$

Если подставить (9) в (8) и (8*), то будет ясно, что этим уравнениям можно удовлетворить, положив

$$v = v_n^0 e^{i\left(\omega - \frac{E_n}{\hbar}\right)t}, \quad (10)$$

$$w = w_n^0 e^{-i\left(\omega + \frac{E_n}{\hbar}\right)t}, \quad (10^*)$$

где v_n^0 и w_n^0 не зависят от времени. Для этих функций получаются уравнения

$$H^0 v_n^0 - (E_n - \hbar\omega) v_n^0 = -U_0 \psi_n^0, \quad (11)$$

$$H^0 w_n^0 - (E_n + \hbar\omega) w_n^0 = -U_0^+ \psi_n^0. \quad (11^*)$$

При решении этих уравнений мы должны будем предположить, что числа $E_n \pm \hbar\omega$ не совпадают ни с одним из собственных значений оператора H^0 , т. е.

$$E_n - E_{n'} \pm \hbar\omega \neq 0 \quad (12)$$

или

$$|\omega_{nn'}| \neq |\omega|, \quad (13)$$

где

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}. \quad (14)$$

Неравенство (13) выражает отсутствие резонанса между собственной частотой атома и частотой волны. Если это нера-

венство не выполняется, то наш способ решения уравнения (5), основанный на предположении о малости v_n^0 и w_n^0 , становится неприменимым.

При отсутствии резонанса уравнения (11) могут быть решены по способу § 2 гл. II. Предполагая для простоты, что кратные собственные значения и сплошной спектр отсутствуют, будем иметь

$$v_n^0 = - \sum_m \frac{(m | U_0 | n)}{E_m - E_n + \hbar \omega} \psi_m^0, \quad (15)$$

$$w_n^0 = - \sum_m \frac{(m | U_0^\dagger | n)}{E_m - E_n + \hbar \omega} \psi_m^0, \quad (15^*)$$

где

$$(m | U_0 | n) = \int \bar{\psi}_m^0 U_0 \psi_n^0 d\tau. \quad (16)$$

Так как мы предполагаем, что длина волны падающего света велика по сравнению с размерами атома, то амплитуду \mathcal{E} мы можем считать в пределах интегрирования в (16) постоянной; по формулам (1), (3) и (4) мы получим

$$(m | U | n) = - \frac{1}{2} \{ \mathcal{E}_x (m | D_x^0 | n) + \mathcal{E}_y (m | D_y^0 | n) + \mathcal{E}_z (m | D_z^0 | n) \} = - \frac{1}{2} (m | \mathcal{E}^0 \cdot \mathbf{D}^0 | n), \quad (17)$$

где

$$(m | \mathbf{D}^0 | n) = \int \bar{\psi}_m^0 \mathbf{D} \psi_n^0 d\tau. \quad (18)$$

На основании (6), (9) и (10) мы можем написать приближенное решение уравнения (5) в виде

$$\psi_n = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} (\psi_n^0 + v_n^0 e^{i\omega t} + w_n^0 e^{-i\omega t}), \quad (19)$$

где v_n^0 и w_n^0 имеют значение (15) и (15*).

§ 6. Формула дисперсии

В классической электронной теории излучение атома может быть характеризовано его электрическим моментом: квантовым аналогом электрического момента является, как мы видели в § 3, элемент Гейзенберговой матрицы для произведения заряда электрона на его координату, или сумма таких произведений, если электронов несколько.

Падающая волна вызывает появление некоторого добавочного электрического момента, который для оптически изотропной

среды будет пропорционален электрическому полю, а в общем случае будет линейной векторальной функцией от составляющих поля. Зависимость коэффициента пропорциональности (или коэффициентов векторальной функции) от частоты и является основанием для объяснения явления дисперсии.

Зная приближенное решение ψ_n волнового уравнения, возмущенного световой волной, мы можем составить элемент Гейзенберговой матрицы для электрического момента. Пренебрегая квадратами и произведениями v_n^0 и w_n^0 , получим

$$\int \bar{\psi}_n \mathbf{D} \psi_{n'} d\tau = e^{i\omega_{nn'}t} (n | \mathbf{D}^0 | n') + \frac{1}{2} C_{nn'} e^{i(\omega_{nn'} + \omega)t} + \frac{1}{2} C_{nn'}^+ e^{i(\omega_{nn'} - \omega)t}, \quad (1)$$

где

$$C_{nn'} = 2 \int \bar{w}_n^0 \mathbf{D} \psi_{n'}^0 d\tau + 2 \int \bar{\psi}_n^0 \mathbf{D} v_{n'}^0 d\tau, \quad (2)$$

$$C_{nn'}^+ = 2 \int \bar{v}_n^0 \mathbf{D} \psi_{n'}^0 d\tau + 2 \int \bar{\psi}_n^0 \mathbf{D} w_{n'}^0 d\tau, \quad (2^*)$$

так что

$$C_{nn'}^+ = \bar{C}_{n'n}, \quad (3)$$

что и оправдывает обозначение величины (2*) крестом наверху. Подставляя в (2) вместо v_n^0 и w_n^0 их выражения (15) § 5 и пользуясь (17) § 5, будем иметь

$$C_{nn'} = \sum_m \frac{(n | \mathcal{E}^0 \mathbf{D}^0 | m)(m | \mathbf{D}^0 | n')}{\hbar(\omega_{mn} - \omega)} + \sum_m \frac{(n | \mathbf{D}^0 | m)(m | \mathcal{E}^0 \mathbf{D}^0 | n')}{\hbar(\omega_{mn'} + \omega)}. \quad (4)$$

В формуле (1) для электрического момента появляются, кроме собственной частоты атома $\omega_{nn'}$, сумма и разность частот $\omega_{nn'} \pm \omega$ (явление Рамана). Члены

$$\mathbf{D}'_{nn'} = \frac{1}{2} C_{nn'} e^{i(\omega_{nn'} + \omega)t} + \frac{1}{2} C_{nn'}^+ e^{i(\omega_{nn'} - \omega)t} \quad (5)$$

в формуле (1) представляют добавочный электрический момент, возникающий вследствие возмущения атома световой волной. Диагональный элемент добавочного момента

$$\mathbf{D}'_n = \mathbf{D}''_n = \frac{1}{2} C_{nn} e^{i\omega t} + \frac{1}{2} C_{nn} e^{-i\omega t} \quad (6)$$

имеет ту же частоту, как и падающая волна: он является поэтому ближайшим аналогом добавочного момента классической теории.

Рассмотрим зависимость вектора D_n от составляющих электрического поля. Выражение (4) для $C_{nn'}$ дает при $n=n'$

$$\left. \begin{aligned} (D'_x)_n &= \text{вещ. ч. } \{(\alpha_{xx})_n \mathcal{E}_x e^{i\omega t} + (\alpha_{xy})_n \mathcal{E}_y e^{i\omega t} + (\alpha_{xz})_n \mathcal{E}_z e^{i\omega t}\}, \\ (D'_y)_n &= \text{вещ. ч. } \{(\alpha_{yx})_n \mathcal{E}_x e^{i\omega t} + (\alpha_{yy})_n \mathcal{E}_y e^{i\omega t} + (\alpha_{yz})_n \mathcal{E}_z e^{i\omega t}\}, \\ (D'_z)_n &= \text{вещ. ч. } \{(\alpha_{zx})_n \mathcal{E}_x e^{i\omega t} + (\alpha_{zy})_n \mathcal{E}_y e^{i\omega t} + (\alpha_{zz})_n \mathcal{E}_z e^{i\omega t}\}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где, например,

$$(\alpha_{xy})_n = \sum_m \left(\frac{(n | D_y^\dagger | m)(m | D_x^\dagger | n)}{\hbar(\omega_{mn} - \omega)} + \frac{(n | D_x^\dagger | m)(m | D_y^\dagger | n)}{\hbar(\omega_{mn} + \omega)} \right). \quad (8)$$

а остальные коэффициенты выражаются по тому же закону и получаются из (8) заменой значков x и y соответствующими значками.

Таблица коэффициентов

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (9)$$

(мы опустили значок n) обладает Эрмитовой симметрией, так что, например,

$$\alpha_{yx} = \bar{\alpha}_{xy}. \quad (10)$$

Таким образом, добавочный электрический момент D' есть линейная векториальная функция электрического поля, причем в случае комплексных коэффициентов (9) фаза D' не совпадает с фазой \mathcal{E} . Если же коэффициенты α вещественны (что будет, например, в том случае, когда собственные функции ψ_n^0 вещественны), то фазы D' и \mathcal{E} совпадают, и уравнения (7) могут быть написаны в виде

$$\left. \begin{aligned} (D'_x)_n &= (\alpha_{xx})_n \mathcal{E}_x + (\alpha_{xy})_n \mathcal{E}_y + (\alpha_{xz})_n \mathcal{E}_z, \\ (D'_y)_n &= (\alpha_{yx})_n \mathcal{E}_x + (\alpha_{yy})_n \mathcal{E}_y + (\alpha_{yz})_n \mathcal{E}_z, \\ (D'_z)_n &= (\alpha_{zx})_n \mathcal{E}_x + (\alpha_{zy})_n \mathcal{E}_y + (\alpha_{zz})_n \mathcal{E}_z, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где \mathcal{E} есть вещественный вектор электрического поля. Особый интерес представляет случай, когда

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{xx} &= \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha_n, \\ \alpha_{yx} &= \alpha_{zy} = \alpha_{xy} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

В таком случае зависимость между D' и \mathcal{E} приводится к простой пропорциональности

$$D'_n = \alpha_n \mathcal{E}. \quad (13)$$

Наши выражения дают добавочный электрический момент для одной частицы. Чтобы получить полный момент D^* всех частиц в единице объема, обозначим через N_r число частиц в состоянии r , находящихся в единице объема, и составим сумму

$$D^* = \sum_r N_r D'_r, \quad (14)$$

которая равна

$$D^* = a\mathcal{E}, \quad (15)$$

где

$$a = \sum_r N_r a_r. \quad (16)$$

По классической электронной теории диэлектрическая постоянная связана с коэффициентом пропорциональности a формулы (15) соотношением

$$\frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = a. \quad (17)$$

Таким образом, наши формулы дают связь между диэлектрической постоянной и атомными величинами.

В формуле (16) числа N_r зависят от температуры. По классической статистике Больцмана эта зависимость была бы вида

$$N_r = N \frac{e^{-\frac{E_r}{kT}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{kT}}}, \quad (18)$$

где N есть полное число атомов в единице объема и E_r есть энергия одного атома в состоянии r . Коэффициенты же a_r зависят лишь от свойств частицы и, кроме того, от частоты ω падающего света. Зависимость величины a от частоты и объясняет явление дисперсии света. Как видно из наших формул, частота ω входит в выражение для a через посредство знаменателей $\omega_{mn} \pm \omega$; эти знаменатели являются характерными для формулы дисперсии.

Изложенная в этом параграфе теория представляет лишь общую схему, которая дает представление о воздействии света на атом. Теория эта далеко не полна по следующим причинам. Во-первых, связь между величинами, относящимися к одному атому или молекуле (например, электрический момент), и величинами макроскопическими (например, диэлектрическая постоянная) затронута здесь лишь вскользь, причем для характеристики статистического распределения систем по состояниям мы привели лишь классическую формулу (18). Во-вторых, даже величины, относящиеся к одному атому, описываются у нас полуклассически, так как не вводится представление о квантах

света, и лишь схематично, так как мы, например, не рассматриваем случая кратных собственных значений и не выясняем, при каких условиях имеют место равенства (12). Наконец, мы ничего не говорим о том, что происходит в случае резонанса, и не затрагиваем вопроса о ширине спектральных линий.

Как уже было сказано в начале этой главы, сколько-нибудь полное изложение существующей теории излучения выходит из рамок этой книги.

§ 7. Прохождение частицы сквозь барьер потенциальной энергии

Рассмотрим задачу, которую в терминах классической механики можно было бы назвать задачей о прохождении частицы сквозь барьер потенциальной энергии. Задача эта, по существу, является нестационарной, но в качестве вспомогательных величин мы будем рассматривать также волновые функции, которые являются собственными функциями оператора энергии.

Предположим, что потенциальная энергия U зависит только от расстояния r до некоторого притягивающего центра, так что задача обладает сферической симметрией. Будем рассматривать лишь те состояния, в которых волновая функция зависит (кроме времени) только от координаты r :

$$\psi = \psi(r, t) \quad (1)$$

(общий случай будет рассмотрен в следующей главе). Если мы положим

$$\psi = \frac{f}{r}, \quad (2)$$

то уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (3)$$

приведется к следующему:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + U(r) f = i\hbar \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (4)$$

Для состояний с определенной энергией мы можем положить

$$f(r, t) = f(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (5)$$

и уравнение (4) примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f}{dr^2} + (U(r) - E) f = 0. \quad (6)$$

Чтобы функция ψ оставалась всюду конечной, необходимо выполнение предельного условия

$$f(0) = 0. \quad (7)$$

Сделаем теперь определенные предположения о виде потенциальной энергии $U(r)$. Пусть $U(r)$ сперва монотонно возрастает, начиная с некоторого конечного значения (или даже начиная с $-\infty$, как это будет для потенциальной энергии электрона $U = -e^2/r$ в Кулоновом поле ядра). Пусть затем $U(r)$ достигает максимума, после чего начинает неограниченно убывать. Мы будем рассматривать значения E меньшие максимума $U(r)$. Разность $U(r) - E$ обратится в нуль в двух точках до и после максимума $U(r)$, скажем, при $r = r_1$ и $r = r_2$. Таким образом, область изменения r подразделяется на три участка, характеризующихся неравенствами

$$\text{I. } 0 < r < r_1, \quad \text{II. } r_1 < r < r_2, \quad \text{III. } r_2 < r. \quad (8)$$

Выясним общий характер функции f на соответствующих участках. На первом участке, где $U < E$, функция f будет иметь колебательный характер. Если мы положим

$$S_1(r) = \int_0^r \sqrt{2m(E - U)} dr, \quad (9)$$

то при r , меньшем r_1 (и не слишком близком к r_1), будет в полуклассическом приближении, рассмотренном в § 15 гл. III ч. I,

$$f = c \sqrt{\frac{\partial^2 S_1}{\partial r \partial E}} \cos\left(\frac{S_1}{\hbar} + \alpha\right), \quad (10)$$

где c и α постоянны. Для второго участка положим

$$S_2(r) = \int_{r_1}^r \sqrt{2m(U - E)} dr. \quad (11)$$

Тогда будет приближенно

$$f = \sqrt{\frac{\partial^2 S_2}{\partial r \partial E}} \left(c_1 e^{\frac{1}{\hbar} S_2} + c_2 e^{-\frac{1}{\hbar} S_2} \right). \quad (12)$$

Наконец, на третьем участке будет

$$f = c' \sqrt{\frac{\partial^2 S_3}{\partial r \partial E}} \cos\left(\frac{S_3}{\hbar} + \alpha'\right), \quad (13)$$

где

$$S_3 = \int_{r_2}^r \sqrt{2m(E - U)} dr, \quad (14)$$

а величины c' и α' — новые постоянные. Согласно формуле (2), функция ψ отличается от f множителем $1/r$, стремящимся к нулю на бесконечности; поэтому поведение функции ψ на первом и на третьем участках будет различным и ψ будет стремиться к нулю на бесконечности.

В переходной области, где коэффициент $E - U$ в уравнении Шредингера (6) меняет знак (т. е. вблизи $r = r_2$ и $r = r_1$), предыдущие выражения неприменимы, и там приближенные решения могут быть выражены через функции Эйри (Aiгу), представляющие решения простейшего уравнения

$$w''(t) = tw(t), \quad (15)$$

в котором коэффициент при неизвестной функции проходит через значение нуль. На применении функций Эйри к нашей задаче мы останавливаться не будем.

Наибольший интерес представляет случай высокого барьера потенциальной энергии. Он характеризуется тем, что величина

$$\frac{1}{\hbar} S = \frac{1}{\hbar} S_2(r_2) \quad (16)$$

будет весьма велика по сравнению с единицей. В этом случае поведение функции f , а следовательно, и ψ будет существенно зависеть от значения коэффициента в формуле (12). Если $c_1 = 0$, то первый член в (12) отсутствует и функция будет быстро убывать при возрастании r от r_1 до r_2 , так что амплитуда ψ в области III будет гораздо меньше, чем в области I. Это значит, что вероятность (точнее, плотность вероятности) обнаружения частицы в области внутри барьера будет гораздо больше, чем для области вне его.

При произвольном значении параметра энергии E нельзя сделать так, чтобы постоянная c_1 обращалась в нуль. Требование $c_1(E) = 0$ выделяет некоторые значения E подобно тому, как в обычной задаче теории Шредингера выделялись собственные значения оператора энергии. Пусть $E = E_0$ — одно из таких значений. Обозначим соответствующую функцию ψ через $\psi_{E_0}(r)$.

Поскольку эта функция отлична от нуля и вне барьера, мы не можем рассматривать ее как описывающую состояние частицы внутри барьера. Для описания такого состояния мы можем ввести близкую к ней функцию $\psi_0(r)$, положив

$$\left. \begin{aligned} \psi_0(r) &= \psi_{E_0}(r) & (0 < r < r_2), \\ \psi_0(r) &= 0 & (r > r_2). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Мы можем наложить на нее условие нормировки

$$\int_0^{\infty} |\psi_0(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_2} |\psi_{E_+}(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (18)$$

В состоянии, описываемом функцией $\psi_0(r)$, частица находится внутри барьера, но состояние это не стационарно, поскольку функция ψ_0 не удовлетворяет при $r = r_2$ условию непрерывности, необходимому для собственной функции оператора энергии. Состояние системы будет, однако, приближенно стационарным в том смысле, что если в начальный момент времени $t = 0$ оно описывалось функцией $\psi_0(r)$, для которой вероятность нахождения частицы внутри барьера равна единице, то в последующие моменты эта вероятность будет медленно убывающей функцией от времени. Закон убывания этой вероятности можно назвать законом распада системы, находящейся в почти стационарном состоянии.

По классической механике распад системы был бы связан с прохождением частицы через барьер потенциальной энергии. Если бы можно было всегда локализовать частицу в пространстве, то пришлось бы сказать, что в области над барьером ее кинетическая энергия проходит через отрицательные значения, что невозможно. С другой стороны, такие явления, как выбрасывание α -частиц из ядра атома или ионизация атомов во внешнем электрическом поле, убедительно показывают, что распад систем такого типа действительно может происходить. Сопоставление этих двух заключений неизбежно приводит к выводу, что к перечисленным явлениям классические понятия неприемлемы и что истолкование их требует введения новых, а именно, квантовых понятий. Но согласно механике утверждение о том, что частица находится над барьером, лишено смысла, пока не указано, каким образом это может быть констатировано. Констатация же нахождения частицы в области над барьером требует сообщения ей недостающей энергии. Тем самым устраняется упомянутый выше парадокс.

§ 8. Закон распада почти-стационарного состояния

Закон распада почти-стационарного состояния системы может быть сформулирован для весьма общего случая, если ввести в рассмотрение функцию распределения энергии в этом состоянии.

Обозначим буквой x совокупность координат (или тех переменных, через которые выражена волновая функция). Пусть $\psi_0 = \psi(x, 0)$ есть начальное значение волновой функции $\psi(x, t)$.

рассматриваемой системы. Разложим ψ_0 в интеграл по собственным функциям $\psi_E(x)$ оператора энергии:

$$\psi(x, 0) = \int c(E) \psi_E(x) dE. \quad (1)$$

Тогда состояние системы во время t будет

$$\psi(x, t) = \int e^{-\frac{i}{\hbar} Et} c(E) \psi_E(x) dE. \quad (2)$$

Вероятность $L(t)$ того, что через время t система может быть обнаружена в начальном состоянии, равна квадрату модуля «скалярного произведения»

$$p(t) = \int \bar{\psi}(x, 0) \psi(x, t) dx, \quad (3)$$

так что мы имеем

$$L(t) = |p(t)|^2. \quad (4)$$

На основании теоремы замкнутости для функций $\psi_E(x)$ величина $p(t)$ может быть представлена как «скалярное произведение» коэффициентов разложения функций (1) и (2). Мы имеем

$$p(t) = \int e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \bar{c}(E) c(E) dE. \quad (5)$$

Но величина

$$dW(E) = w(E) dE = |c(E)|^2 dE \quad (6)$$

есть функция распределения энергии для начального состояния (а значит, и для состояния во всякий последующий момент времени t). Поэтому выражение (5) может быть написано в виде

$$p(t) = \int e^{-\frac{i}{\hbar} Et} w(E) dE = \int e^{-\frac{i}{\hbar} Et} dW(E). \quad (7)$$

Таким образом, введенная выше вероятность того, что через время t система еще не распалась, равна

$$L(t) = |p(t)|^2 = \left| \int e^{-\frac{i}{\hbar} Et} dW(E) \right|^2. \quad (8)$$

Мы получаем, таким образом, следующую теорему.

Закон распада состояния ψ_0 зависит только от функции распределения энергии в этом состоянии и выражается формулой (8).

При соответствующем определении интегральной функции распределения $W(E)$ формула (8) будет справедлива и в том случае, когда функция $W(E)$ разрывна (точечный спектр).

Заметим, что закон распада может быть одинаков и для двух разных состояний, если только функция распределения энергии для них одинакова. Следует также иметь в виду, что в формуле

для вероятности распада время t отсчитывается с того момента, когда (в последний раз) констатировано, что атом (или система) еще не распался; самое же состояние ψ_0 нераспадавшегося атома не меняется. Это можно, если угодно, выразить словами; атом не стареет, а распадается внезапно. Это следствие справедливо для любого закона распада, не обязательно экспоненциального.

Интересно отметить, что в формуле (7) подвергается преобразованию Фурье не амплитуда вероятности (не волновая функция), как обычно в квантовой механике, а сама вероятность. Согласно терминологии, принятой в теории вероятностей, $p(t)$ есть характеристическая функция для распределения энергии.

Из свойств интеграла Фурье вытекает связь между быстротой распада и плавностью функции распределения.

Выясним сперва условия, при которых вообще будет иметь место распад.

Если существует дифференциальная функция распределения энергии (плотность вероятности) $\omega(E)$, то интегральная функция распределения $W(E)$ связана с ней соотношением

$$W(E') - W(E) = \int_E^{E'} \omega(E) dE, \quad (9)$$

где E и E' — любые два значения энергии. Если $E' > E$, то написанное выражение есть, очевидно, вероятность того, что энергия системы лежит между E и E' . Если точечный спектр отсутствует, функция $W(E)$ будет непрерывна для любого начального состояния. При наличии же точечного спектра функция $W(E)$ может быть непрерывна лишь в том случае, когда в начальном состоянии обращаются в нуль все относящиеся к точечному спектру вероятности.

Предположим, что функция $W(E)$ непрерывна. Из связи (9) между $W(E)$ и $\omega(E)$ следует, что непрерывность $W(E)$ равносильна абсолютной интегрируемости $\omega(E)$ в обычном ее определении. Но если $\omega(E)$ абсолютно интегрируема, то величина интеграла (5) стремится к нулю при неограниченном возрастании t .

Таким образом, из непрерывности $W(E)$ следует

$$L(t) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad t \rightarrow \infty, \quad (10)$$

где, согласно (7) и (8), $L(t)$ есть вероятность того, что во время t система не распалась. С другой стороны, можно доказать, что из условия (10) вытекает непрерывность $W(E)$.

Мы приходим к выводу, что *необходимым и достаточным условием наличия распада является непрерывность интегральной функции распределения энергии.*

Во многих задачах функция распределения энергии удовлетворяет гораздо более жестким условиям, чем простая непрерывность $W(E)$. Так, в задаче о вылете частицы из потенциальной ямы через барьер потенциальной энергии плотность вероятности $w(E)$ будет мероморфной функцией*) комплексной переменной (задача эта была рассмотрена в предыдущем параграфе). Так как при вещественных значениях E функция $w(E)$ будет вещественной, то полюсы ее будут расположены симметрично относительно вещественной оси, причем вычеты в полюсах будут величинами комплексными сопряженными (по физическому смыслу функции $w(E)$ как плотности вероятности, она не может иметь полюсов на самой вещественной оси). Пусть ближайшая к вещественной оси пара полюсов будет

$$E = E_0 \pm i\Gamma \quad (\Gamma > 0). \quad (11)$$

Пусть следующая пара полюсов будет иметь мнимую часть Γ' . Нетрудно видеть, что если t настолько велико, что

$$\left| \frac{\Gamma' - \Gamma}{\hbar} t \right| \gg 1, \quad (12)$$

то значение интеграла (7) будет обусловлено вычетом в одном из двух полюсов (11), тогда как остальные полюсы не будут играть роли. Но если бы функция $w(E)$ имела только одну пару полюсов, то мы могли бы положить**)

$$w(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2}, \quad (13)$$

т.е. пришли бы к дисперсионной формуле распределения энергии.

Подставляя (13) в интеграл (7), мы получаем

$$p(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t - \frac{1}{\hbar} \Gamma |t|} \quad (14)$$

и, следовательно,

$$L(t) = e^{-\frac{2\Gamma}{\hbar} |t|}. \quad (15)$$

Таким образом, для получения обычной экспоненциальной формы закона распада достаточно уже общего предположения о мероморфном характере функции $w(E)$ — предположения, которое может быть обосновано путем анализа уравнения Шредингера для данной задачи.

*) Мероморфной называется функция, регулярная и однозначная на всей плоскости, кроме отдельных изолированных точек, которые являются ее полюсами.

**) Мы считаем здесь, что $\Gamma \ll E_0 - E^*$, где E^* — нижний предел интегрирования в (7) (обычно $E^* = 0$).

Г л а в а IV

ЭЛЕКТРОН В ПОЛЕ С ЦЕНТРАЛЬНОЙ СИММЕТРИЕЙ

§ 1. Общие замечания

Задача об описании состояния электрона в поле с центральной симметрией имеет большой практический интерес, так как решение ее дает не только теорию спектра водорода (движение в Кулоновом поле), но также и приближенную теорию спектров атомов с одним валентным электроном, например атома натрия.

В атоме водорода электрон находится в Кулоновом электростатическом поле ядра, так что потенциальная энергия $U(x, y, z)$ равна

$$U(r) = -\frac{e^2}{r}.$$

В атомах с несколькими электронами последние как бы теряют свою индивидуальность, так что нельзя, строго говоря, рассматривать состояние отдельных электронов и описывать их волновыми функциями ψ , зависящими от координат одного электрона каждая. Вместо этого нужно рассматривать состояние всего атома как целого и описывать его волновой функцией, зависящей от координат всех электронов. При этом нужно учесть наличие у электронов внутренней степени свободы (так называемого спина), а также свойства симметрии волновой функции по отношению к перестановке электронов. Многоэлектронная задача будет формулирована в части IV этой книги. Пока же ограничимся замечанием о том, что в известном приближении можно выразить волновую функцию всего атома через волновые функции отдельных электронов. Тогда для этих последних получаются уравнения того же типа, как в задаче одного тела (с некоторыми добавочными членами). Поэтому можно, например, для атома с одним валентным электроном составить уравнение для волновой функции этого электрона и говорить, что он находится в поле ядра и остальных (внутренних) электронов. Это поле будет, подобно полю в атоме водорода, обладать сферической симметрией, но оно уже не будет Кулоновым. Ввиду изложенного, случай не-Кулонова поля с потенциальной энергией

$U(r)$, зависящей только от расстояния от ядра, представляет большой физический интерес.

Теория Шредингера дает верную в общих чертах картину спектров атомов с одним валентным электроном. Лишь некоторые детали, а именно, тонкая структура (наличие дублетов), не получаются из уравнения Шредингера и могут быть объяснены на основании теории Дирака, в которой принимается во внимание теория относительности. Кроме того, теория Дирака необходима для объяснения поведения атома в магнитном поле [явление Зеемана (Zeeman)]. Правда, уравнение Шредингера может быть обобщено на случай магнитного поля, но так как поправки на магнитное поле и на теорию относительности одного и того же порядка, то необходимо учитывать их одновременно. Изложение теории Дирака дано в пятой части книги.

§ 2. Интегралы площадей

Волновое уравнение Шредингера для электрона в поле с потенциальной энергией $U(x, y, z)$ имеет вид

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

где оператор энергии H равен

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z). \quad (2)$$

Положим, что потенциальная энергия U зависит только от расстояния r от ядра атома, которое мы будем считать неподвижным и лежащим в начале координат

$$U(x, y, z) = U(r) \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}). \quad (3)$$

Волновое уравнение напишется

$$\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \psi + U(r) \psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (4)$$

или, если мы выразим p_x, p_y, p_z через производные, то

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(r) \psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (5)$$

где Δ есть оператор Лапласа.

В классической механике в случае центрального поля имел место закон площадей: составляющие момента количества движения вокруг начала координат

$$\left. \begin{aligned} m_x &= y p_z - z p_y, \\ m_y &= z p_x - x p_z, \\ m_z &= x p_y - y p_x \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

были интегралами уравнений движения. Посмотрим, не будут ли эти величины интегралами и в квантовой механике, если мы будем разуметь под ними операторы, рассмотренные нами в § 7 гл. III, ч. I. Чтобы убедиться в этом, достаточно показать, что они переместительны с оператором энергии. Для доказательства переместительности их с оператором кинетической энергии мы могли бы воспользоваться выражениями для скобок Пуассона, выведенными в § 7 гл. III ч. I; но проще доказать это непосредственно.

Мы имеем

$$m_z \psi = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta m_z \psi - m_z \Delta \psi &= \frac{\hbar}{i} \left[\Delta \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - x \frac{\partial \Delta \psi}{\partial y} + y \frac{\partial \Delta \psi}{\partial x} \right] = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right) = 0. \end{aligned}$$

Переместительность m_z с потенциальной энергией доказывается аналогично, а именно,

$$\begin{aligned} U m_z \psi - m_z U \psi &= \frac{\hbar}{i} \left[U \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - x \frac{\partial U \psi}{\partial y} + y \frac{\partial U \psi}{\partial x} \right] = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial U}{\partial x} - x \frac{\partial U}{\partial y} \right) \psi = 0, \end{aligned}$$

так как если $U = U(r)$, то

$$y \frac{\partial U}{\partial x} - x \frac{\partial U}{\partial y} = 0.$$

Следовательно, m_z переместителен как с оператором Лапласа, так и с потенциальной энергией, а значит и со всем оператором энергии. Ввиду симметрии относительно координат x , y , z то же справедливо для m_x и m_y .

Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} H m_x - m_x H &= 0, \\ H m_y - m_y H &= 0, \\ H m_z - m_z H &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

т. е. составляющие m_x , m_y , m_z момента количества движения суть интегралы квантовых уравнений движения.

Но эти операторы не переместительны между собой; в самом деле, мы знаем, что имеют место соотношения

$$\left. \begin{aligned} m_y m_z - m_z m_y &= i \hbar m_x, \\ m_z m_x - m_x m_z &= i \hbar m_y, \\ m_x m_y - m_y m_x &= i \hbar m_z. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Отсюда следует, как мы знаем, что величины m_x , m_y , m_z не могут иметь одновременно определенных значений (за исключением значения нуль). Покажем, что оператор

$$m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2, \quad (9)$$

который мы можем толковать как квадрат момента количества движения, коммутирует с каждым из операторов m_x , m_y , m_z . Мы имеем

$$\begin{aligned} m_x^2 m_z - m_z m_x^2 &= m_x (m_x m_z - m_z m_x) + (m_x m_z - m_z m_x) m_x = \\ &= -i\hbar (m_x m_y + m_y m_x), \\ m_y^2 m_z - m_z m_y^2 &= i\hbar (m_x m_y + m_y m_x), \\ m_z^2 m_x - m_x m_z^2 &= 0. \end{aligned}$$

Складывая эти равенства, получим

$$m^2 m_z - m_z m^2 = 0.$$

Ввиду симметрии относительно x , y , z можем написать три равенства

$$\left. \begin{aligned} m^2 m_x - m_x m^2 &= 0, \\ m^2 m_y - m_y m^2 &= 0, \\ m^2 m_z - m_z m^2 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

которые означают физически, что квадрат момента количества движения может иметь определенное значение одновременно с одной из его составляющих.

С другой стороны, так как каждый из операторов m_x , m_y , m_z коммутирует с оператором энергии, то и сумма их квадратов обладает этим свойством. Следовательно, оператор m^2 будет интегралом уравнений движения:

$$H m^2 - m^2 H = 0. \quad (11)$$

Кроме того, интегралом является самый оператор энергии H . Таким образом, мы имеем три оператора m_z , m^2 и H , которые коммутируют между собой и являются интегралами квантовых уравнений движения. Из общей теории следует, что функцию, удовлетворяющую волновому уравнению (1), можно выбрать так, чтобы она была одновременно собственной функцией всех трех операторов и удовлетворяла уравнениям

$$H\psi = E\psi, \quad (12)$$

$$m^2\psi = \lambda\psi, \quad (12^*)$$

$$m_z\psi = m'_z\psi. \quad (12^{**})$$

§ 3. Операторы в сферических координатах. Разделение переменных

Так как в рассматриваемой задаче поле обладает сферической симметрией, то для исследования наших операторов (§ 2) удобно ввести сферические координаты r, ϑ, φ , положив

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta. \quad (1)$$

Выразим операторы m_x, m_y, m_z через производные по ϑ и по φ :

$$\left. \begin{aligned} m_x \psi &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial \psi}{\partial z} - z \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \operatorname{ctg} \vartheta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right), \\ m_y \psi &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right), \\ m_z \psi &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Оператор $m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2$ будет равен

$$\begin{aligned} m^2 \psi &= \\ &= -\hbar^2 \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \operatorname{ctg} \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left(\sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \operatorname{ctg} \vartheta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) - \\ &\quad - \hbar^2 \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \times \\ &\quad \times \left(\cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) - \hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \end{aligned}$$

или, после упрощений,

$$m^2 \psi = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (3)$$

Мы получили как раз тот дифференциальный оператор, который фигурирует в известном из теории потенциала уравнении для шаровых функций $Y_l(\vartheta, \varphi)$:

$$\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y_l}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y_l}{\partial \varphi^2} + l(l+1) Y_l = 0, \quad (4)$$

где целое число l ($l = 0, 1, 2, \dots$) есть порядок шаровой функции. Из сравнения (4) с уравнением (12) § 2 для собственных функций оператора m^2 мы можем заключать, что собственные значения λ оператора m^2 равны

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots). \quad (5)$$

Чтобы найти преобразованный оператор энергии H , воспользуемся известным выражением оператора Лапласа в сферических

координатах. Мы получим

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] \right\} + U(r) \psi. \quad (6)$$

Совокупность производных по ϑ и по φ здесь та же, что в операторе m^2 . Что касается производных по r , то мы можем написать их в виде

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = p_r^{*2} \psi, \quad (7)$$

где p_r^* есть оператор

$$p_r^* \psi = \frac{\hbar}{ir} \frac{\partial}{\partial r} (r\psi) = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\psi}{r} \right), \quad (8)$$

который мы можем, по аналогии с $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, толковать как оператор для радиальной составляющей количества движения. Вводя m^2 и p_r^{*2} в H , мы будем иметь

$$H = \frac{1}{2m} (p_r^{*2} + \frac{1}{r^2} m^2) + U(r). \quad (9)$$

Написанный в таком виде оператор энергии совпадает по форме с классической Гамильтоновой функцией в сферических координатах.

Уравнения для общих собственных функций операторов H и m^2 могут быть написаны в виде

$$H\psi = \frac{1}{2m} (p_r^{*2} + \frac{1}{r^2} m^2) \psi + U(r) \psi = E\psi, \quad (10)$$

$$m^2 \psi = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] = \hbar^2 l(l+1) \psi. \quad (11)$$

Пользуясь вторым из этих уравнений и выражением (8) для оператора p_r^* , мы можем первое представить в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \psi \right] + U(r) \psi = E\psi. \quad (12)$$

Уравнение (11) содержит явным образом только переменные ϑ и φ , уравнение (12) — только переменную r , поэтому мы можем искать решение этих уравнений в виде произведения функции от r на функцию от ϑ и φ . Чтобы функция ψ удовлетворяла также волновому уравнению

$$H\psi = E\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (13)$$

мы должны ввести показательный множитель $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ и положить

$$\psi = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi^0(r, \vartheta, \varphi), \quad (14)$$

где, согласно сказанному,

$$\psi^0(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_l(\vartheta, \varphi). \quad (15)$$

Множитель, зависящий от углов ϑ и φ , мы положили равным шаровой функции порядка l , так как она удовлетворяет уравнению (4), совпадающему с (11). Множитель $R(r)$ (мы будем называть его радиальной функцией) должен удовлетворять уравнению (12), которое мы напомним в виде

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (16)$$

Таким образом, знание интеграла энергии и интегралов площадей позволило нам произвести разделение переменных, т. е. привести решение волнового уравнения для функции от четырех переменных t, r, ϑ, φ к решению более простых уравнений для функций от меньшего числа переменных.

§ 4. Решение дифференциального уравнения для шаровых функций

Мы видели, что уравнение (11) § 3 для собственных функций квадрата момента количества движения совпадает с уравнением (4) § 3 для шаровых функций. Поэтому теория собственных функций интегралов площадей есть не что иное, как теория шаровых функций.

Найдем общие собственные функции операторов m_z и m^2 .

Шаровая функция $Y_l(\vartheta, \varphi)$ будет собственной функцией оператора m_z , если она будет удовлетворять уравнению

$$-i\hbar \frac{\partial Y_l}{\partial \varphi} = m'_z Y_l, \quad (1)$$

решение которого есть

$$Y_l(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) e^{i \frac{m'_z}{\hbar} \varphi}.$$

Чтобы Y_l была однозначной функцией точки в пространстве, необходимо, чтобы она была периодической функцией от φ с периодом 2π . Отсюда следует, что собственные значения m'_z оператора m_z должны равняться

$$m'_z = m\hbar \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (2)$$

Этот результат мы имели уже раньше (в § 7 гл. III ч. I). Таким образом,

$$Y_l(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) e^{im\varphi}. \quad (3)$$

Подставляя это выражение в уравнение (4) § 3 для шаровых функций, получим

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \Theta + l(l+1)\Theta = 0. \quad (4)$$

Если ввести в качестве независимой переменной величину

$$x = \cos \vartheta, \quad (5)$$

то уравнение (4) примет вид

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right] - \frac{m^2}{1-x^2} \Theta + l(l+1)\Theta = 0. \quad (6)$$

Значения $x = +1$ и $x = -1$ являются особыми точками этого уравнения, так как если его решить относительно второй производной, то коэффициенты обратятся при $x = \pm 1$ в бесконечность. Если рассматривать l как неопределенный параметр, то можно показать, что уравнение (6) только в том случае имеет решение, которое остается конечным при $x = \pm 1$, когда l есть целое число. Это значит, что шаровые функции являются единственными решениями уравнения (6), удовлетворяющими поставленным условиям, т. е. единственными собственными функциями оператора m^2 .

Найдем решение уравнения (6) при целом l .

Рассмотрим сперва частный случай $m = 0$. Положим

$$y = (x^2 - 1)^l$$

и возьмем логарифмическую производную от y :

$$\frac{y'}{y} = \frac{2lx}{x^2 - 1}$$

или

$$(1-x^2) \frac{dy}{dx} + 2lxy = 0.$$

Продифференцируем это уравнение $k+1$ раз по x и положим

$$z = \frac{d^k y}{dx^k} = \frac{d^k}{dx^k} (x^2 - 1)^l. \quad (7)$$

Мы получим

$$(1-x^2) \frac{d^2 z}{dx^2} - (2k-2l+2)x \frac{dz}{dx} + (2l-k)(k+1)z = 0. \quad (8)$$

Если положить здесь $k = l$, получится уравнение, совпадающее с (6) (при $m = 0$). Решение этого уравнения, обращаю-

щаеся в единицу при $x = 1$, обозначают символом $P_l(x)$ и называют полиномом Лежандра (Legendre) порядка l . Полином Лежандра отличается от выражения (7) при $k = l$ только постоянным множителем. Определяя этот множитель из условия $P_l(1) = 1$, получим

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (9)$$

Этот полином удовлетворяет, следовательно, уравнению

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dP_l}{dx} \right] + l(l+1) P_l = 0, \quad (10)$$

представляющему частный случай (6). Рассмотрим теперь общий случай $m \neq 0$. Сделаем подстановку

$$\Theta = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} v. \quad (11)$$

Для v получается уравнение

$$(1 - x^2) \frac{d^2 v}{dx^2} - (2m + 2) x \frac{dv}{dx} + (l - m)(l + m + 1) v = 0. \quad (12)$$

Если бы мы вместо (11) положили

$$\Theta = (1 - x^2)^{-\frac{m}{2}} w, \quad (13)$$

то для w получилось бы уравнение, отличающееся от (12) лишь знаком у m , а именно,

$$(1 - x^2) \frac{d^2 w}{dx^2} + (2m - 2) x \frac{dw}{dx} + (l + m)(l - m + 1) w = 0. \quad (14)$$

Оба уравнения (12) и (14) получились того же вида, как и уравнение (8), причем для (12) число k равно $l + m$, а для (14) оно равно $l - m$. Поэтому мы можем положить

$$v = c_1 \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l, \quad (15)$$

$$w = c_2 \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (x^2 - 1)^l. \quad (16)$$

Приравнявая выражения (11) и (13) для Θ , получим

$$\begin{aligned} \Theta &= c_1 (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l = \\ &= c_2 (1 - x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (x^2 - 1)^l. \end{aligned} \quad (17)$$

Чтобы найти отношение постоянных c_1/c_2 , достаточно приравнять оба выражения (18) для какого-нибудь частного значения x . Вычисление дает

$$c_1(l+m)! = c_2(-1)^m(l-m)! \quad (18)$$

Принято полагать

$$c_1 = \frac{1}{2^l l!} \quad (19)$$

и, следовательно,

$$c_2 = \frac{1}{2^l l!} (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \quad (20)$$

и обозначать соответствующее решение уравнения (6) символом $P_l^m(x)$. Таким образом, функции

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!}, \quad (21)$$

равные также

$$P_l^m(x) = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!}, \quad (22)$$

удовлетворяют уравнению

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP_l^m}{dx} \right] - \frac{m^2}{1-x^2} P_l^m + l(l+1) P_l^m = 0 \quad (23)$$

и представляют те решения, которые остаются конечными при $x = \pm 1$.

Выражения (21) и (22) определяют функцию $P_l^m(x)$ как для положительных, так и для отрицательных значений целого числа m , причем из сравнения (21) с (22) следует, что

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (24)$$

При $|m| > l$ выражения (21) и (22) обращаются в нуль, так что решений уравнения (6), которые бы оставались конечными при $x = \pm 1$, не существует, поэтому при данном l число m может принимать лишь значения

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (25)$$

всего $2l+1$ значение. Неравенство

$$|m| \leq l \quad (26)$$

вытекает из физического смысла этих величин. В самом деле, m^2 есть с точностью до множителя \hbar^2 собственное значение опе-

ратора m_z^2 , а $l(l+1)$ — собственное значение оператора $m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2$, отсюда следует*), что

$$m^2 \leq l(l+1) < \left(l + \frac{1}{2}\right)^2,$$

откуда

$$|m| < l + \frac{1}{2},$$

а так как $|m|$ и l суть целые числа, то предыдущее неравенство эквивалентно неравенству (26).

Припоминая выражение (9) для полинома Лежандра, мы можем шаровую функцию $P_l^m(x)$ с положительным значком m представить в виде

$$P_l^m = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (m \geq 0). \quad (27)$$

В теории потенциала обычно рассматривают лишь функции с положительным значком m и пользуются этой формулой в качестве их определения.

При исследовании дифференциального уравнения (6) мы предполагали, что m есть целое число. Однако в некоторых задачах, связанных с теорией Паули и теорией Дирака, число m может быть и полуцелым (т. е. половиной нечетного числа). При этом функция (1) уже не будет однозначной функцией точки, так как она будет менять знак при увеличении φ на 2π . Но выражения (17) для Θ сохраняют смысл и в том случае, когда оба числа l и m полуцелые, так что ими можно пользоваться и в этом случае.

§ 5. Некоторые свойства шаровых функций

В дальнейшем нам придется пользоваться различными свойствами шаровых функций: поэтому мы рассмотрим их несколько подробнее.

Припоминая формулу Коши (Cauchy)

$$f^{(l)}(x) = \frac{l!}{2\pi i} \int \frac{f(z)}{(z-x)^{l+1}} dz \quad (1)$$

для производной порядка l от аналитической функции и полагая в ней

$$f(z) = \frac{(z^2 - 1)^l}{2^l l!},$$

*) Если ψ есть общая собственная функция операторов m^2 и m_z , то $\hbar^2 l(l+1) = \int \bar{\psi} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \psi d\tau = \hbar^2 m_z^2 + \int \bar{\psi} (m_x^2 + m_y^2) \psi d\tau \geq \hbar^2 m_z^2$.

мы можем представить полином Лежандра, определяемый формулой (9) § 4, в виде интеграла

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l} \cdot \frac{1}{2\pi i} \int \frac{(z^2 - 1)^l}{(z - x)^{l+1}} dz. \quad (2)$$

Введем здесь новую переменную интегрирования ξ , положив

$$\frac{z - x}{z^2 - 1} = \frac{\xi}{2}.$$

Решая это уравнение относительно z и беря то определение корня, для которого $z = x$ при $\xi = 0$, будем иметь

$$z = \frac{1}{\xi} (1 - \sqrt{1 - 2x\xi + \xi^2}).$$

Отсюда

$$\frac{dz}{z - x} = \frac{d\xi}{\xi \sqrt{1 - 2x\xi + \xi^2}}$$

и интеграл (2) примет вид

$$P_l(x) = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{1}{\sqrt{1 - 2x\xi + \xi^2}} \frac{d\xi}{\xi^{l+1}}, \quad (3)$$

откуда по формуле Коши (1)

$$P_l(x) = \frac{1}{l!} \left(\frac{d^l}{d\xi^l} \frac{1}{\sqrt{1 - 2x\xi + \xi^2}} \right)_{\xi=0}. \quad (4)$$

Следовательно, $P_l(x)$ есть коэффициент в ряде Тейлора

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2xr + r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l P_l(x). \quad (5)$$

Этой формулой удобно пользоваться для вывода различных свойств полиномов Лежандра.

Дифференцируя (5) по r , получим

$$\frac{x - r}{(1 - 2xr + r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} l r^{l-1} P_l(x). \quad (6)$$

Умножая (6) на $2r$ и складывая с (5), будем иметь

$$\frac{1 - r^2}{(1 - 2xr + r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) r^l P_l(x). \quad (7)$$

С другой стороны, умножая (6) на r^2 и (5) на r и складывая, получим

$$\frac{r - xr^2}{(1 - 2xr + r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} l r^l P_{l-1}(x). \quad (8)$$

Но сумма выражений (6) и (8) равна выражению (7), умноженному на x :

$$\sum_{l=0}^{\infty} r^l (l+1) P_{l+1}(x) + \sum_{l=0}^{\infty} r^l l P_{l-1}(x) = \sum_{l=0}^{\infty} r^l (2l+1) x P_l(x).$$

Приравнявая в этом тождестве коэффициенты при отдельных степенях r , будем иметь

$$(2l+1) x P_l(x) = (l+1) P_{l+1}(x) + l P_{l-1}(x). \quad (9)$$

Полученное соотношение представляет рекуррентную формулу, позволяющую вычислить $P_{l+1}(x)$, когда известны $P_l(x)$ и $P_{l-1}(x)$.

Продифференцируем теперь разложение (5) по x и разделим результат на r . Мы получим

$$\frac{1}{(1-2xr+r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l \frac{dP_{l+1}}{dx}.$$

Умножая это выражение на $1-r^2$, будем иметь

$$\frac{1-r^2}{(1-2xr+r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l \left(\frac{dP_{l+1}}{dx} - \frac{dP_{l-1}}{dx} \right). \quad (10)$$

Сравнивая (10) с формулой (7), получаем

$$(2l+1) P_l(x) = \frac{dP_{l+1}}{dx} - \frac{dP_{l-1}}{dx}. \quad (11)$$

Соотношения (9) и (11) можно обобщить на шаровые функции. Дифференцируя формулу (11) m раз по x и умножая затем на $(1-x^2)^{\frac{m+1}{2}}$, мы можем, на основании (27) § 4, написать ее в виде

$$(2l+1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}} P_l^m(x) = P_{l+1}^{m+1}(x) - P_{l-1}^{m+1}(x). \quad (12)$$

Дифференцируя же формулу (9) m раз и умножая затем на $(1-x^2)^{\frac{m}{2}}$, получаем

$$\begin{aligned} (2l+1) x P_l^m(x) + (2l+1) m (1-x^2)^{\frac{1}{2}} P_l^{m-1}(x) = \\ = (l+1) P_{l+1}^m(x) + l P_{l-1}^m(x). \end{aligned}$$

Заменяя здесь, на основании (12), $(2l+1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}} P_l^{m-1}(x)$ на $P_{l+1}^m(x) - P_{l-1}^m(x)$, получим формулу

$$(2l+1) x P_l^m(x) = (l-m+1) P_{l+1}^m(x) + (l+m) P_{l-1}^m(x), \quad (13)$$

связывающую три последовательные функции с одинаковым значком m .

Формулы (12) и (13) справедливы как для положительных, так для отрицательных значений m . Если в шаровой функции верхний значок окажется по абсолютному значению больше нижнего, то ее нужно заменить нулем.

При изложении теории Дирака нам придется пользоваться системой дифференциальных уравнений для шаровых функций, которую мы сейчас выведем.

Умножим формулу (22) § 4 на $(1 - x^2)^{\frac{m}{2}}$ и продифференцируем по x . Мы получим формулу, которую можно написать в виде

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2)^{\frac{m}{2}} P_l^m(x) \right] = -(l + m)(l - m + 1)(1 - x^2)^{\frac{m-1}{2}} P_l^{m-1}(x)$$

или, если мы заменим m на $m + 1$,

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2)^{\frac{m+1}{2}} P_l^{m+1}(x) \right] = -(l + m + 1)(l - m)(1 - x^2)^{\frac{m}{2}} P_l^m(x). \quad (14)$$

Умножим теперь (21) § 4 на $(1 - x^2)^{-\frac{m}{2}}$ и продифференцируем по x . Мы получим

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2)^{-\frac{m}{2}} P_l^m(x) \right] = (1 - x^2)^{-\frac{m+1}{2}} P_l^{m+1}(x). \quad (15)$$

Уравнения (14) и (15) образуют систему, из которой можно, путем исключения $P_l^{m+1}(x)$, получить уравнение (23) § 4 для $P_l^m(x)$. Введем в (14) и (15) вместо x независимую переменную $\vartheta = \arccos x$. Уравнения напишутся

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\vartheta} [(\sin \vartheta)^{m+1} P_l^{m+1}(\cos \vartheta)] &= \\ &= (l + m + 1)(l - m)(\sin \vartheta)^{m+1} P_l^m(\cos \vartheta), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\frac{d}{d\vartheta} [(\sin \vartheta)^{-m} P_l^m(\cos \vartheta)] = -(\sin \vartheta)^{-m} P_l^{m+1}(\cos \vartheta) \quad (17)$$

или, если выполнить дифференцирование,

$$\frac{d}{d\vartheta} P_l^m(\cos \vartheta) - m \operatorname{ctg} \vartheta P_l^m(\cos \vartheta) = -P_l^{m+1}(\cos \vartheta), \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\vartheta} P_l^{m+1}(\cos \vartheta) + (m + 1) \operatorname{ctg} \vartheta P_l^{m+1}(\cos \vartheta) &= \\ &= (l + m + 1)(l - m) P_l^m(\cos \vartheta). \end{aligned} \quad (19)$$

С этими уравнениями мы встретимся в теории Дирака.

§ 6. Нормированные шаровые функции

Рассмотренные в предыдущих параграфах функции $P_l^m(x)$ представляют замкнутую систему собственных функций самосопряженного оператора в левой части уравнения

$$-\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right] + \frac{m^2}{1-x^2} \Theta = l(l+1)\Theta. \quad (1)$$

Они обладают свойством ортогональности

$$\int_{-1}^1 P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx = 0 \quad (l \neq l'),$$

но еще не нормированы. Обозначим через

$$P_{lm}^*(x) = c_{lm} P_l^m(x) \quad (2)$$

функции, нормированные так, чтобы было

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} P_{lm}^*(x) P_{l'm'}^*(x) dx = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (3)$$

и найдем нормировочный множитель c_{lm} . Мы имеем

$$\frac{2}{(c_{lm})^2} = \int_{-1}^{+1} [P_l^m(x)]^2 dx. \quad (4)$$

Для вычисления интеграла заменим в нем квадрат P_l^m произведением выражений (21) и (22) § 4. Мы получим

$$\frac{2}{(c_{lm})^2} = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{1}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^{+1} \frac{d^{l-m}(x^2-1)^l}{dx^{l-m}} \cdot \frac{d^{l+m}(x^2-1)^l}{dx^{l+m}} dx.$$

Интегрируя $l-m$ раз по частям и замечая, что

$$\frac{d^{2l}(x^2-1)^l}{dx^{2l}} = (2l)!,$$

будем иметь

$$\frac{2}{(c_{lm})^2} = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{(2l)!}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^l dx.$$

Последний интеграл вычисляется легко; он равен

$$\int_{-1}^{+1} (1-x^2)^l dx = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(2^l l!)^2}{(2l)!}.$$

Следовательно,

$$\frac{2}{(c_{lm})^2} = \int_{-1}^{+1} [P_l^m(x)]^2 dx = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!}. \quad (5)$$

Отсюда

$$c_{lm} = \sqrt{2l+1} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}, \quad (6)$$

и нормированными функциями будут

$$P_l^{*m}(x) = \sqrt{2l+1} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(x). \quad (7)$$

Выразим их непосредственно через производные. По формулам (21) и (22) § 4 мы будем иметь

$$P_l^{*m}(x) = \sqrt{2l+1} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \cdot \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!} \quad (8)$$

и

$$P_l^{*m}(x) = (-1)^m \sqrt{2l+1} \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!}. \quad (9)$$

Отсюда видно, что

$$P_l^{*-m}(x) = (-1)^m P_l^{*m}(x). \quad (10)$$

Для нормированных функций рекуррентные формулы (13) и (12) § 5 принимают вид

$$x P_l^{*m}(x) = \frac{\sqrt{l^2-m^2}}{\sqrt{4l^2-1}} P_{l-1}^{*m}(x) + \frac{\sqrt{(l+1)^2-m^2}}{\sqrt{4(l+1)^2-1}} P_{l+1}^{*m}(x), \quad (11)$$

$$(1-x^2)^{1/2} P_l^{*m}(x) = -\frac{\sqrt{(l-m)(l-m-1)}}{\sqrt{4l^2-1}} P_{l-1}^{*m+1}(x) + \\ + \frac{\sqrt{(l+m+1)(l+m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2-1}} P_{l+1}^{*m+1}(x). \quad (12)$$

В заключение выпишем несколько полиномов Лежандра и функций $P_l^{*m}(x)$:

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1),$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x), \quad P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3),$$

$$P_1^{*1}(x) = \sqrt{\frac{3}{2}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}},$$

$$P_2^{*2}(x) = \sqrt{\frac{15}{8}} (1-x^2), \quad P_2^{*1}(x) = \sqrt{\frac{15}{2}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} x,$$

$$P_3^*(x) = \sqrt{\frac{35}{16}} (1-x^2)^{\frac{3}{2}}, \quad P_3^{*2}(x) = \sqrt{\frac{105}{8}} (1-x^2)x, \\ P_3^{*1}(x) = \sqrt{\frac{21}{16}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} (5x^2-1).$$

§ 7. Радиальные функции. Общее исследование

Рассмотрим дифференциальное уравнение (16) § 3 для радиальных функций, которое мы для удобства выпишем здесь еще раз:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (1)$$

Чтобы исследовать это уравнение, нужно сделать определенные предположения относительно вида потенциальной энергии на больших и на малых расстояниях от ядра. Начнем со случая больших расстояний. Положим, что при $r \rightarrow \infty$ энергия может быть представлена в виде

$$U(r) = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^2} + \dots \quad (2)$$

Член $-A/r$ представляет Кулоново поле, действующее на больших расстояниях. Для волнового уравнения валентного электрона коэффициент A равен

$$A = N^* e^2,$$

где $N^* e$ — эффективный заряд ядра (алгебраическая сумма зарядов ядра и внутренних электронов), так что A положительно (притяжение). Для волнового уравнения α -частицы коэффициент A (отталкивание) будет отрицательным.

Постараемся выяснить характер решения при больших r . Для этого положим

$$R = r^\beta e^{ar} \left(1 + \frac{C}{r} + \dots \right), \quad (3)$$

где многоточием обозначены члены порядка $1/r^2$ и выше. Вычисляя отдельные члены в дифференциальном уравнении (1), будем иметь

$$\frac{d^2 R}{dr^2} = r^\beta e^{ar} \left(a^2 + \frac{2a\beta + Ca^2}{r} + \dots \right), \\ \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} = r^\beta e^{ar} \left(\frac{2a}{r} + \dots \right), \\ \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{A}{r} + \dots \right) R = r^\beta e^{ar} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{CE + A}{r} + \dots \right).$$

Подставляя эти выражения в уравнение и сокращая на $r^\beta e^{ar}$, получим

$$\alpha^2 + \frac{2m}{\hbar^2} E + \left[2(\beta + 1)\alpha + \frac{2m}{\hbar^2} A + C \left(\alpha^2 + \frac{2m}{\hbar^2} E \right) \right] \frac{1}{r} + \dots = 0.$$

Отсюда выводим два уравнения

$$\left. \begin{aligned} \alpha^2 + \frac{2m}{\hbar^2} E &= 0, \\ 2(\beta + 1)\alpha + \frac{2m}{\hbar^2} A &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

для определения постоянных α и β . Эти уравнения дают для α и β два значения

$$\alpha = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad (5)$$

$$\beta = -1 + \frac{A\alpha}{2E}, \quad (6)$$

соответствующие двум знакам квадратного корня в выражении (5) для α . Подразумевая под α какое-нибудь одно значение квадратного корня, мы можем написать главные члены общего решения уравнения (1) в виде

$$R = \frac{1}{r} \left(C_1 e^{\alpha \left(r + \frac{A}{2E} \lg r \right)} + C_2 e^{-\alpha \left(r + \frac{A}{2E} \lg r \right)} \right). \quad (7)$$

Мы видим, что характер решения различен, смотря по тому, будет ли α вещественным или мнимым.

Если полная энергия E положительна (что в классической механике соответствует орбитам, удаляющимся в бесконечность), то α — чисто мнимое:

$$E > 0, \quad \alpha = i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (8)$$

Тогда общее решение (7) будет, при $r \rightarrow \infty$, иметь знакопеременный характер и стремиться к нулю, как $1/r$. Убывание его будет, однако, настолько медленным, что интеграл

$$\int_{r_0}^{\infty} r^2 |R(r)|^2 dr, \quad (9)$$

где r_0 — некоторая конечная постоянная, будет расходящимся.

Если же полная энергия отрицательна, то величина α вещественна (мы можем считать ее положительной):

$$E < 0, \quad \alpha = \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}. \quad (10)$$

В этом случае характер решения будет зависеть от того, будет ли постоянная C_1 равна нулю или нет. Если $C_1 \neq 0$, то выражение (7) будет, при $r \rightarrow \infty$, беспредельно возрастать. Если же постоянная C_1 равна нулю, то функция R убывает на бесконечности по показательному закону и интеграл (9) будет сходящимся.

Остается рассмотреть случай $E = 0$. В этом случае нужно искать решения в несколько другом виде, а именно,

$$R = r^{\beta_1} e^{a_1 \sqrt{r}} \left(1 + \frac{C}{\sqrt{r}} + \dots \right). \quad (11)$$

Произведя выкладки, аналогичные уже сделанным, получим

$$\frac{a_1^2}{4} + \frac{2mA}{\hbar^2} + \left[\alpha_1 \left(\beta_1 + \frac{3}{4} \right) + C \left(\frac{a_1^2}{4} + \frac{2mA}{\hbar^2} \right) \right] \frac{1}{\sqrt{r}} + \dots = 0,$$

откуда

$$\alpha_1 = 2 \sqrt{\frac{-2mA}{\hbar^2}}, \quad (12)$$

$$\beta_1 = -\frac{3}{4}. \quad (13)$$

Следовательно, общее решение в этом случае будет

$$R = r^{-3/4} (C_1' e^{a_1 \sqrt{r}} + C_2' e^{-a_1 \sqrt{r}}). \quad (14)$$

Если $A > 0$ (притяжение на больших расстояниях), то α_1 — чисто мнимое и R будет конечным; при $A < 0$ (отталкивание) R будет, вообще говоря, возрастать на бесконечности.

Исследуем теперь уравнение (1) при малых r . Предположим, что потенциальная энергия при $r = 0$ обращается в бесконечность не выше первого порядка

$$U(r) = -\frac{A_1}{r} + (\text{функция, конечная при } r = 0). \quad (15)$$

Это будет соответствовать Кулонову полю на малых расстояниях от ядра. Коэффициент A_1 здесь может быть отличным от A в формуле (2). Для валентного электрона он будет равен

$$A_1 = Ne^2,$$

где Ne — заряд ядра.

Решение будем искать в виде

$$R = r^\alpha + Cr^{\alpha+1} + \dots \quad (16)$$

Подставляя (16) в дифференциальное уравнение (1) и приравняв нулю коэффициент при наинизшей степени r , получим

$$\alpha(\alpha + 1) - l(l + 1) = 0,$$

откуда

$$\alpha = l \text{ или } \alpha = -l - 1. \quad (17)$$

Общее решение нашего уравнения будет вида

$$R = C'r^l(1 + a'r + \dots) + C''r^{-l-1}(1 + a''r + \dots). \quad (18)$$

Таким образом, характер решения при $r = 0$ не зависит ни от энергии E , ни от коэффициентов в выражении (15) для потенциальной энергии $U(r)$. Чтобы получить решение, которое остается конечным при $r = 0$, мы должны положить $C'' = 0$.

Сопоставляя этот результат с выводами, полученными при исследовании уравнения для больших значений r , приходим к следующему заключению.

При $E > 0$ всякое решение, в том числе и то, которое остается конечным при $r = 0$, обращается на бесконечности в нуль. Поэтому, чтобы получить функцию $R(r)$, конечную во всем пространстве, достаточно взять решение, конечное при $r = 0$. Это значит, что *оператор энергии имеет сплошной спектр в промежутке от 0 до ∞* (значение $E = 0$ принадлежит к сплошному спектру лишь в случае притяжения). Вместе с тем при всяком $E \geq 0$ интеграл (9) расходится. Это указывает, что *точечного спектра при $E \geq 0$ быть не может*, ибо функции, принадлежащие к точечному спектру, обладают интегрируемым квадратом. Рассмотрим случай $E < 0$. То решение нашего уравнения, которое остается конечным при $r = 0$, переходит при больших r в выражение вида (7) с вещественным показателем α . Отношение постоянных $C_1 : C_2$ в этом выражении будет вполне определенным, и оно будет зависеть от параметра E . Возможны два случая: или это отношение отлично от нуля, и тогда функция $R(r)$ возрастает на бесконечности, так что соответствующее E не есть собственное значение оператора энергии. Или же это отношение равно нулю, и тогда функция $R(r)$ убывает на бесконечности и притом настолько быстро, что интеграл (9) сходится; соответствующее $E = E_n$ будет собственным значением, принадлежащим точечному спектру. Таким образом, *при $E < 0$ сплошного спектра быть не может, и либо существует точечный спектр, либо вообще нет собственных значений*. Первое будет иметь место при притяжении, а второе — при отталкивании.

Таким образом, спектр собственных значений оператора энергии, в случае притяжения, будет состоять из ряда отрицательных чисел

$$E_1, E_2, \dots, E_n, \dots \quad (\text{точечный спектр}) \quad (19)$$

и из сплошного промежутка

$$0 \leq E < \infty \quad (\text{сплошной спектр}). \quad (20)$$

Так как в уравнение для радикальных функций входит в качестве параметра число l , то собственные значения, принадлежащие к точечному спектру, будут зависеть также и от l , и мы будем их обозначать через E_{nl} . Соответствующие радиальные функции мы будем обозначать через $R_{nl}(r)$ для точечного и через $R_{El}(r)$ для сплошного спектра.

Согласно вероятностному толкованию волновой функции, относительная вероятность электрону, в состоянии с определенной энергией и моментом количества движения, иметь (после соответствующего измерения) радиус-вектор между r и $r + dr$ равна $|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$ для точечного спектра ($E_{nl} < 0$) и $|R_{El}(r)|^2 r^2 dr$ для сплошного спектра ($E > 0$). С другой стороны, в классической механике отрицательным значениям полной энергии соответствуют конечные орбиты, а положительным — орбиты, простирающиеся на бесконечность. Поэтому, на основании аналогии с классической механикой, мы должны ожидать, что для точечного спектра ($E_{nl} < 0$) вероятность обнаружить электрон на большом расстоянии от атома будет несравненно меньше, чем для сплошного спектра ($E > 0$). Наше исследование радиальных функций показывает, что это действительно так и будет, ибо $|R_{nl}|^2 r^2$ убывает на бесконечности по показательному закону, а $|R_{El}|^2 r^2$ остается, вообще говоря, конечным.

§ 8. Описание состояния валентного электрона. Квантовые числа

Мы видели, что состояние электрона, движущегося в поле с центральной симметрией (валентного электрона в атоме), описывается волновой функцией вида

$$\psi_{nlm} = e^{-\frac{i}{\hbar} E_{nl} t} R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (1)$$

для точечного спектра и

$$\psi_{Elm} = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} R_{El}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (2)$$

для сплошного спектра. Радиальные функции предполагаются здесь нормированными так, чтобы было

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (3)$$

для точечного и

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_0^{\infty} \left| \int_E^{E+\Delta E} R_{El}(r) dE \right|^2 r^2 dr = 1 \quad (4)$$

для сплошного спектра.

Шаровая функция $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ выражается, согласно результатам §§ 4 и 6, следующим образом:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos \vartheta), \quad (5)$$

причем нормировка здесь такова, что

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1. \quad (6)$$

Функции (1) и (2) суть общие собственные функции следующих операторов: оператора энергии H , квадрата момента количества движения m^2 и составляющей его m_z по оси z . Поэтому в состоянии, описываемом функциями (1) и (2), эти три величины имеют определенные значения, а именно,

$$\left. \begin{array}{lll} \text{значение } H & \text{равно} & E_{nl} \quad \text{или } E, \\ \gg m^2 & \gg & l(l+1)\hbar^2, \\ \gg m_z & \gg & m\hbar. \end{array} \right\} \quad (7)$$

Таким образом, состояние характеризуется тремя квантовыми числами n, l, m или же одним непрерывным параметром E и двумя квантовыми числами l и m . Квантовое число n называется главным квантовым числом: его принято определять как сумму

$$n = n_r + l + 1, \quad (8)$$

где n_r есть число нулей функции $R_{nl}(r)$. Это число n_r называется радиальным, а число l азимутальным квантовым числом. Такое определение n возможно на основании того, что собственная функция дифференциального оператора типа (1) § 7, принадлежащая точечному спектру, характеризуется числом ее нулей. Так как n_r не может быть отрицательным, то главное квантовое число превышает азимутальное по крайней мере на единицу.

Так как квантовое число m не входит в уравнение для радиальных функций, то уровни энергии E_{nl} от него не зависят, так что по значению терма нельзя судить о величине m . Этого и следовало ожидать, так как $m\hbar$ есть значение составляющей вектора момента количества движения по оси z , а в случае центральной симметрии направление оси z ничем физически не выделяется. Если же имеется магнитное поле*), направленное по оси z , то уровни энергии будут зависеть также и от m ; поэтому число m называется магнитным квантовым числом.

*) Как мы отметили в начале этой главы, при наличии магнитного поля нужно пользоваться уравнением Дирака.

Для Кулонова поля энергия зависит, как мы увидим в следующей главе, только от одного квантового числа n .

Для общего центрального поля каждому уровню энергии E_{nl} соответствует $2l + 1$ собственных функций, которые получаются, если в выражении (1) числу m давать значения

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l. \quad (9)$$

Поэтому кратность уровня E_{nl} будет равна $2l + 1$.

Для Кулонова поля кратность уровня E_n будет больше, так как при данном n азимутальное квантовое число l может быть равным

$$l = 0, 1, \dots, n - 1, \quad (10)$$

а сумма кратностей этих значений равна

$$1 + 3 + 5 + \dots + 2n - 1 = n^2. \quad (11)$$

В спектроскопии принято обозначать термы, имеющие одно и то же n , но разные l , буквами s , p , d и т. д. Так, например,

терм $n = 1$, $l = 0$ обозначается $(1s)$,

» $n = 2$, $l = 0$ » $(2s)$,

» $n = 2$, $l = 1$ » $(2p)$,

» $n = 3$, $l = 0$ » $(3s)$,

» $n = 3$, $l = 1$ » $(3p)$,

» $n = 3$, $l = 2$ » $(3d)$.

Заметим, что каждый из этих термов получается по теории Шредингера простым, тогда как на опыте все термы, кроме термов s (соответствующих $l = 0$), оказываются двойными, т. е. состоят из двух весьма близких отдельных термов (тонкая структура). Как мы увидим ниже (в части V этой книги), объяснение этого явления возможно на основании теории Дирака.

§ 9. Правило отбора

Не зная точного вида радиальных функций, мы не можем вычислить значения элементов Гейзенберговских матриц, характеризующих, согласно результатам § 3 гл. III, интенсивности спектральных линий, соответствующих различным переходам. Однако пользуясь тем, что зависимость собственных функций от углов φ и ψ нам известна, мы можем указать, какие элементы этих матриц равны нулю, т. е. вывести правило отбора.

Для этого нам прежде всего нужно обобщить на случай нескольких квантовых чисел и кратных уровней энергии формулы

для интенсивностей, выведенные нами в §§ 3 и 4 гл. III. Эти формулы имеют вид

$$I_{nn'} = e^2 \omega_{nn'}^4 \{ |x_{nn'}|^2 + |y_{nn'}|^2 + |z_{nn'}|^2 \} \quad (1)$$

для точечного спектра и

$$I_n(E) \Delta E = e^2 \omega_n^4(E) \{ |(E_n | x | E)|^2 + |(E_n | y | E)|^2 + |(E_n | z | E)|^2 \} \Delta E \quad (2)$$

для сплошного спектра. В нашем случае состояние электрона описывается тремя квантовыми числами; поэтому элементы Гейзенберговой матрицы будут вида

$$x_{nn'} = (nlm | x | n'l'm') \quad (3)$$

для точечного и

$$(E_n | x | E) = (nlm | x | E'l'm') \quad (4)$$

для сплошного спектра. Под частотами $\omega_{nn'}$ и $\omega_n(E)$ нужно, очевидно, понимать соответственно

$$\omega_{nn'} = \frac{1}{\hbar} (E_{nl} - E_{n'l'}), \quad (5)$$

$$\omega_n(E) = \frac{1}{\hbar} (E_{nl} - E) \quad (6)$$

или, вернее, абсолютные значения этих величин.

Одной и той же частоте могут соответствовать различные переходы, отличающиеся друг от друга значениями квантовых чисел m и m' . В обычных условиях (без магнитного поля) эти отдельные переходы нельзя отличить друг от друга, и наблюдается только сумма интенсивностей для всех переходов с одной частотой. Поэтому величину $|x_{nn'}|^2$ нужно в формуле (1) заменить на

$$|x_{nn'}|^2 \rightarrow \sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} |(nlm | x | n'l'm')|^2 \quad (7)$$

и аналогично для координат y и z . Наконец, в сплошном спектре параметр энергии меняется непрерывно, так что по его значению нельзя судить о значениях квантовых чисел l' и m' . Поэтому величину $|(E_n | x | E)|^2$ в формуле (2) нужно заменить на

$$|(E_n | x | E)|^2 \rightarrow \sum_{m=-l}^l \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} |(nlm | x | E'l'm')|^2. \quad (8)$$

Заметим, что в силу правила отбора, которое мы выведем ниже, сумма (8) содержит лишь конечное число членов.

С указанными изменениями формулы (1) и (2) будут справедливы и в рассматриваемом здесь случае.

При наличии магнитного поля можно отличать друг от друга переходы, соответствующие различным значениям m ; поэтому могут представить интерес и отдельные члены суммы (7).

Элементы Гейзенберговских матриц для координат x, y, z , соответствующие точечному спектру, вычисляются по формулам

$$(nlm|x|n'l'm') = \iiint r \sin \vartheta \cos \varphi \bar{\Psi}_{nlm} \Psi_{n'l'm'} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr, \quad (9)$$

$$(nlm|y|n'l'm') = \iiint r \sin \vartheta \sin \varphi \bar{\Psi}_{nlm} \Psi_{n'l'm'} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr, \quad (10)$$

$$(nlm|z|n'l'm') = \iiint r \cos \vartheta \bar{\Psi}_{nlm} \Psi_{n'l'm'} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr, \quad (11)$$

где, согласно (1) § 8,

$$\bar{\Psi}_{nlm} \Psi_{n'l'm'} = e^{i\omega t} \bar{R}_{nl} R_{n'l'} \bar{Y}_{lm} Y_{l'm'} \quad (12)$$

или

$$\bar{\Psi}_{nlm} \Psi_{n'l'm'} = e^{i\omega t} \bar{R}_{nl} R_{n'l'} \frac{1}{4\pi} P_l^m P_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi}, \quad (13)$$

причем под ω мы разумеем величину (5).

Каждый из этих тройных интегралов разбивается на произведение трех простых интегралов, причем интеграл по r в (9), (10) и (11) один и тот же, а именно,

$$r(nl; n'l') = \int_0^\infty \bar{R}_{nl} R_{n'l'} r^3 dr. \quad (14)$$

Интегралы по ϑ и φ мы обозначим следующим образом:

$$(lm|\sin \vartheta \cos \varphi|l'm') = \frac{1}{4\pi} \iint P_l^m P_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (15)$$

$$(lm|\sin \vartheta \sin \varphi|l'm') = \frac{1}{4\pi} \iint P_l^m P_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi} \sin^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (16)$$

$$(lm|\cos \vartheta|l'm') = \frac{1}{4\pi} \iint P_l^m P_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (17)$$

Таким образом, элементы матриц для x, y, z будут равны (если опустить показательный множитель $e^{i\omega t}$) произведениям (14) соответственно на (15), (16) и (17). Для сплошного спектра выражения останутся те же, только в (14) нужно сделать очевидную замену $R_{n'l'}$ на $R_{El'}$:

$$r(nl; El') = \int_0^\infty \bar{R}_{nl} R_{El'} r^3 dr. \quad (14^*)$$

Найдем значения интегралов (15), (16) и (17). Так как эти интегралы входят множителями в выражения (9), (10) и (11),

то если окажется, что при определенных значениях l, m, l', m' они равны нулю, соответствующие элементы Гейзенберговских матриц также будут равны нулю; в этом и будет заключаться правило отбора.

Начнем с вычисления интеграла (17), как самого простого. Выполняя интегрирование по φ , мы убедимся, что он может быть отличен от нуля только, если $m = m'$, так как

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi = \delta_{mm'}. \quad (18)$$

В интеграле по ϑ вводим переменную

$$x = \cos \vartheta,$$

после чего интеграл (17) напишется

$$(lm | \cos \vartheta | l'm') = \delta_{mm'} \cdot \frac{1}{2} \int_{-1}^1 P_l^{*m}(x) P_{l'}^{*m}(x) x dx. \quad (19)$$

На основании формулы (11 § 6), заменяем здесь произведение $x P_l^{*m}(x)$ его выражением

$$x P_l^{*m}(x) = \frac{\sqrt{(l+1)^2 - m^2}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}} P_{l+1}^{*m}(x) + \frac{\sqrt{l^2 - m^2}}{\sqrt{4l^2 - 1}} P_{l-1}^{*m}(x) \quad (20)$$

и, пользуясь ортогональностью и нормировкой функций $P_l^{*m}(x)$, получаем

$$\begin{aligned} (lm | \cos \vartheta | l'm') &= \\ &= \delta_{mm'} \left(\frac{\sqrt{(l+1)^2 - m^2}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}} \delta_{l+1, l'} + \frac{\sqrt{l^2 - m^2}}{\sqrt{4l^2 - 1}} \delta_{l, l'+1} \right). \end{aligned} \quad (21)$$

Таким образом, элемент матрицы отличен от нуля только, если $l - l' = \pm 1$. Для вычисления интегралов (15) и (16) удобно составить их линейную комбинацию

$$\begin{aligned} (lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') &= \\ &= (lm | \sin \vartheta \cos \varphi | l'm') + i (lm | \sin \vartheta \sin \varphi | l'm'), \end{aligned} \quad (22)$$

из которой выражения для (15) и (16) в отдельности получаются по формулам

$$\begin{aligned} (lm | \sin \vartheta \cos \varphi | l'm') &= \\ &= \frac{1}{2} [(lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') + (\overline{l'm'} | \sin \vartheta e^{i\varphi} | lm)], \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} (lm | \sin \vartheta \sin \varphi | l'm') &= \\ &= \frac{1}{2i} [(lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') - (\overline{l'm'} | \sin \vartheta e^{i\varphi} | lm)]. \end{aligned} \quad (24)$$

Выражение (22) равно

$$(lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') = \frac{1}{4\pi} \iint P_l^m P_{l'}^{m'} e^{i(m'-m+1)\varphi} \sin^2 \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (25)$$

Выполняя интегрирование по φ и вводя переменную $x = \cos \vartheta$, будем иметь

$$(lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') = \\ = \delta_{m, m'+1} \cdot \frac{1}{2} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{1/2} P_l^m(x) P_{l'}^{m-1}(x) dx. \quad (26)$$

Подставляя сюда выражение

$$(1-x^2)^{1/2} P_{l'}^{m-1}(x) = \\ = \frac{\sqrt{(l'+m)(l'+m+1)}}{\sqrt{4(l'+1)^2-1}} P_{l'+1}^m(x) - \frac{\sqrt{(l'-m+1)(l'-m)}}{\sqrt{4l'^2-1}} P_{l'-1}^m(x), \quad (27)$$

получаемое из (12) § 6 заменой m на $m-1$, и пользуясь ортогональностью и нормировкой $P_l^m(x)$, а также равенствами вида

$$f(l') \delta_{l, l'-1} = f(l+1) \delta_{l, l'-1},$$

получаем

$$(lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') = \\ = \delta_{m-1, m'} \left(\frac{\sqrt{(l+m-1)(l+m)}}{\sqrt{4l^2-1}} \delta_{l-1, l'} - \frac{\sqrt{(l-m+1)(l-m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2-1}} \delta_{l+1, l'} \right), \quad (28)$$

отсюда

$$(l'm' | \sin \vartheta e^{i\varphi} | lm) = \\ = \delta_{m+1, m'} \left(\frac{\sqrt{(l+m+1)(l+m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2-1}} \delta_{l+1, l'} - \frac{\sqrt{(l-m)(l-m-1)}}{\sqrt{4l^2-1}} \delta_{l-1, l'} \right); \quad (29)$$

и элементы матриц (15) и (16) получаются, на основании (23) и (24), как полусумма и деленная на i полуразность выражений (28) и (29).

Мы видим, что выражения (15), (16) и (17), а следовательно, и элементы матриц для координат x , y , z могут быть отличны от нуля только при условии

$$l-l' = \pm 1. \quad (30)$$

В этом заключается правило отбора для азимутального квантового числа l . Согласно этому правилу, переходы между термами s и p , p и d и т. д. возможны, тогда как, например, между s и d переходы запрещены. Это правило согласуется с опытом.

Что касается магнитного квантового числа m , то элементы матриц для координаты z могут быть отличными от нуля при условии

$$m - m' = 0, \quad (31)$$

а элементы матриц для координат x и y при условии

$$m - m' = \pm 1. \quad (32)$$

В этом заключается правило отбора для m . Переходы, удовлетворяющие условию (31), дают свет, поляризованный вдоль оси z , а удовлетворяющие (32) — свет, поляризованный в плоскости xy . Как мы уже отметили, переходы, соответствующие определенным значениям m и m' , могут наблюдаться лишь при наличии магнитного поля (направленного вдоль оси z).

Выпишем в виде таблицы элементы матриц (15), (16) и (17), соответствующие отдельным переходам.

$$l' = l - 1$$

$$(l, m | \sin \theta \cos \varphi | l - 1, m - 1) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{(l+m-1)(l+m)}}{\sqrt{4l^2 - 1}}$$

$$(l, m | \sin \theta \cos \varphi | l - 1, m + 1) = -\frac{1}{2} \frac{\sqrt{(l-m)(l-m-1)}}{\sqrt{4l^2 - 1}}$$

$$(l, m | \sin \theta \sin \varphi | l - 1, m - 1) = -\frac{i}{2} \frac{\sqrt{(l+m-1)(l+m)}}{\sqrt{4l^2 - 1}}$$

$$(l, m | \sin \theta \sin \varphi | l - 1, m + 1) = -\frac{i}{2} \frac{\sqrt{(l-m)(l-m-1)}}{\sqrt{4l^2 - 1}}$$

$$(l, m | \cos \theta | l - 1, m) = \frac{\sqrt{l^2 - m^2}}{\sqrt{4l^2 - 1}}$$

$$l' = l + 1$$

$$(l, m | \sin \theta \cos \varphi | l + 1, m - 1) = -\frac{1}{2} \frac{\sqrt{(l-m+1)(l-m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}}$$

$$(l, m | \sin \theta \cos \varphi | l + 1, m + 1) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{(l+m+1)(l+m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}}$$

$$(l, m | \sin \theta \sin \varphi | l + 1, m - 1) = \frac{i}{2} \frac{\sqrt{(l-m+1)(l-m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}}$$

$$(l, m | \sin \theta \sin \varphi | l + 1, m + 1) = \frac{i}{2} \frac{\sqrt{(l+m+1)(l+m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}}$$

$$(l, m | \cos \theta | l + 1, m) = \frac{\sqrt{(l+1)^2 - m^2}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}}$$

Составим теперь суммы вида (7), которые входят в выражения для интенсивностей. При помощи формулы

$$\sum_{m=-l}^l m^2 = \frac{1}{3} l(l+1)(2l+1) \quad (33)$$

мы получим без труда

$$\sum_{m, m'} |(l, m | \cos \vartheta | l-1, m')|^2 = \frac{1}{3} l \quad (34)$$

и аналогично

$$\sum_{m, m'} |(l, m | \sin \vartheta \cos \varphi | l-1, m')|^2 = \frac{1}{3} l \quad (35)$$

и

$$\sum_{m, m'} |(l, m | \sin \vartheta \sin \varphi | l-1, m')|^2 = \frac{1}{3} l. \quad (36)$$

Мы видим, что все три суммы имеют одно и то же значение $\frac{1}{3} l$. Этого и следовало ожидать, так как после исключения квантового числа m ось z уже ничем не выделяется, и все три направления должны играть одинаковую роль. Суммы для случая $l' = l+1$ получаются из предыдущих заменой l на $l+1$, так что они равны $\frac{1}{3} (l+1)$.

На основании полученных результатов мы можем составить окончательное выражение для интенсивностей. Мы будем иметь для переходов в пределах точечного спектра

$$I(nl; n', l-1) = e^2 \left(\frac{E_{nl} - E_{n'l-1}}{\hbar} \right)^4 |r(nl; n', l-1)|^2 l, \quad (37)$$

$$I(nl; n', l+1) = e^2 \left(\frac{E_{nl} - E_{n'l+1}}{\hbar} \right)^4 |r(nl; n', l+1)|^2 (l+1). \quad (37^*)$$

Для переходов из сплошного спектра мы должны взять сумму соответствующих выражений, умноженную на ΔE :

$$\begin{aligned} I(nl; E) \Delta E &= \\ &= e^2 \left(\frac{E_{nl} - E}{\hbar} \right)^4 \{ |r(nl; E, l-1)|^2 l + |r(nl; E, l+1)|^2 (l+1) \} \Delta E. \end{aligned} \quad (38)$$

Наконец, для случая Кулонова поля, когда E_{nl} не зависят от l , мы должны наши выражения просуммировать также и по l .

Г л а в а V

КУЛОНОВО ПОЛЕ

§ 1. Общие замечания

Мы остановимся здесь на частном случае общей задачи, рассмотренной нами в предыдущей главе, и исследуем состояние частицы, притягиваемой или отталкиваемой от неподвижного центра по закону Кулона. Задача эта интересна потому, что, с одной стороны, к ней приводится ряд важных физических задач, например, теория атома водорода, а с другой стороны, она допускает точное решение. Результаты предыдущей главы применимы, разумеется, в полной мере и к случаю Кулонова поля; в частности, разделение переменных, зависимость волновой функции от полярных углов (шаровые функции) и правило отбора могут быть перенесены сюда целиком. Но, кроме того, для Кулонова поля можно строго решить уравнение для радиальных функций и найти уровни энергии, а также частоты и интенсивности спектральных линий и довести тем самым решение задачи до конца.

Решение задачи получается достаточно простым, чтобы можно было взять его в качестве исходного приближения при рассмотрении возмущения атома водорода постоянным электрическим полем [явление Штарка (Stark)], которое мы также рассмотрим в этой главе.

Наконец, теория движения частицы, отталкиваемой от неподвижного центра по закону Кулона, дает вывод формулы Резерфорда (Rutherford) для рассеяния α -частиц и представляет интересную иллюстрацию вероятностному толкованию квантовой механики.

§ 2. Уравнение для радиальных функций водорода.

Атомные единицы меры

В атоме водорода потенциальная энергия электрона, притягиваемого ядром по закону Кулона, равна

$$U(r) = -\frac{e^2}{r}, \quad (1)$$

где r — расстояние от электрона до ядра, которое, ввиду его большой массы, мы будем считать неподвижным и находящимся в начале координат. На основании формулы (16) § 3 гл. IV, уравнение для радиальных функций атома водорода напишется

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R = 0. \quad (2)$$

Если бы мы приняли во внимание движение ядра, мы получили бы уравнение того же вида, в котором вместо массы электрона m стояла бы «приведенная масса» m' , равная

$$m' = \frac{mM}{m+M}, \quad (3)$$

где M — масса ядра.

Введем в качестве единиц меры деленную на 2π постоянную Планка и заряд и массу электрона

$$\begin{aligned} \hbar &= \frac{h}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \cdot 6,626 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}, \\ e &= 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГСЭ}, \\ m &= 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г}. \end{aligned} \quad (4)$$

Построенная на этой абсолютной системе единиц единица длины будет равна

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad (5)$$

а единица энергии

$$E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a} = e \cdot \frac{e}{a} = 27,2 \text{ эв}, \quad (6)$$

тогда как единицей скорости будет величина $\frac{e^2}{\hbar}$, равная $\frac{1}{137}$ скорости света.

Положим в уравнении (2)

$$r_1 = \frac{r}{a}, \quad \varepsilon = \frac{E}{E_0}. \quad (7)$$

После этого оно примет вид

$$\frac{d^2 R}{dr_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{dR}{dr_1} + \left(2\varepsilon + \frac{2}{r_1} - \frac{l(l+1)}{r_1^2} \right) R = 0. \quad (8)$$

Подстановка

$$R = \frac{1}{\sqrt{r_1}} y \quad (9)$$

приводит уравнение (8) к виду

$$\frac{d^2 y}{dr_1^2} + \frac{1}{r_1} \frac{dy}{dr_1} + \left(2\varepsilon + \frac{2}{r_1} - \frac{s^2}{4r_1^2} \right) y = 0, \quad (10)$$

где мы положили

$$s = 2l + 1. \quad (11)$$

Написанное в таком виде уравнение встречается, кроме рассматриваемой задачи, еще и в ряде других задач (атом водорода по Дираку, явление Штарка, рассеяние α -частиц), причем параметр s в этих задачах не обязательно равен целому нечетному числу. Поэтому мы рассмотрим уравнение (10) подробнее и не будем считать s целым числом, а предположим только, что $s \geq 0$, что, очевидно, всегда возможно, так как в уравнение входит s^2 .

§ 3. Решение одной вспомогательной задачи

На основании результатов общего исследования уравнения для радиальных функций (§ 7 гл. IV), мы знаем, что отрицательным значениям параметра ϵ соответствует точечный, а положительным — сплошной спектр. Для исследования точечного спектра мы введем в качестве независимой переменной величину

$$x = r_1 \sqrt{-8\epsilon} \quad (1)$$

и положим

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{-2\epsilon}}. \quad (2)$$

Величина λ будет, очевидно, вещественной; мы будем считать ее положительной. Переменная x будет также вещественной, и пределы ее изменения будут те же, что для r , а именно, 0 и ∞ . Уравнение (10) § 2 напишется теперь

$$x \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{dy}{dx} + \left(-\frac{x}{4} + \lambda - \frac{s^2}{4x} \right) y = 0 \quad (3)$$

или

$$-\frac{d}{dx} \left(x \frac{dy}{dx} \right) + \left(\frac{x}{4} + \frac{s^2}{4x} \right) y = \lambda y. \quad (3^*)$$

В левой части этого уравнения стоит самосопряженный оператор, а λ играет роль параметра. Подстановкой (1) и (2) мы как бы исключили сплошной спектр и привели решение уравнения (10) для точечного спектра к решению некоторой вспомогательной задачи, а именно, к нахождению собственных значений и функций оператора (3*).

Исследуем характер решения уравнения (3) при малых и при больших значениях x . Мы могли бы воспользоваться здесь результатами § 7 гл. IV, но проще повторить наши рассуждения применительно к уравнению (3).

Для малых x полагаем

$$y = x^a + ax^{a+1} + \dots \quad (4)$$

и получаем для α два значения

$$\alpha = \pm \frac{s}{2}. \quad (5)$$

Для больших x полагаем

$$y = e^{-\alpha x} x^{\beta} \left(1 + \frac{a'}{x} + \dots \right) \quad (6)$$

и получаем для α и β два значения

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad \beta = -\frac{1}{2} + \lambda \quad (7)$$

и

$$\alpha = -\frac{1}{2}, \quad \beta = -\frac{1}{2} - \lambda. \quad (7^*)$$

Отсюда заключаем, что искомое решение должно быть при малых x вида

$$y = Cx^{\frac{s}{2}} (1 + ax + \dots) \quad (8)$$

и при больших x вида

$$y = C'e^{-\frac{x}{2}} x^{\lambda - \frac{1}{2}} \left(1 + \frac{a'}{x} + \dots \right). \quad (9)$$

Поэтому, если мы положим

$$y = e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{s}{2}} Q(x), \quad (10)$$

то функция $Q(x)$ должна удовлетворять условиям

$$\left. \begin{array}{l} Q(x) \text{ конечна при } x=0, \\ Q(x) \text{ порядка } x^{\lambda - \frac{s+1}{2}} \text{ при } x \rightarrow \infty. \end{array} \right\} \quad (11)$$

Уравнение (3) для y приводит к следующему уравнению для $Q(x)$:

$$x \frac{d^2 Q}{dx^2} + (s+1-x) \frac{dQ}{dx} + \left(\lambda - \frac{s+1}{2} \right) Q = 0. \quad (12)$$

Это уравнение можно решить двумя способами: при помощи рядов и при помощи определенных интегралов. Мы применим здесь первый способ, а аналогичное уравнение для сплошного спектра будем решать по второму способу.

Будем искать решения уравнения (12) в виде ряда

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n. \quad (13)$$

Подставляя этот ряд в уравнение и приравнявая нулю коэффициенты при степенях x , получим ряд равенств вида

$$n(n+s)a_n + \left(-n + \lambda + \frac{1}{2} - \frac{s}{2}\right)a_{n-1} = 0, \quad (14)$$

которые служат для последовательного определения коэффициентов.

Коэффициент a_0 остается произвольным, а остальные выражаются через него:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{\frac{s+1}{2} - \lambda}{1 \cdot (s+1)} a_0, \\ a_2 &= \frac{\left(\frac{s+1}{2} - \lambda + 1\right)}{2 \cdot (s+2)} a_1 = \frac{\left(\frac{s+1}{2} - \lambda\right)\left(\frac{s+1}{2} - \lambda + 1\right)}{1 \cdot 2 \cdot (s+1)(s+2)} a_0, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Поэтому, если мы обозначим через $F(\alpha, \gamma; x)$ обобщенный гипергеометрический ряд, составленный по закону

$$F(\alpha, \gamma; x) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \cdot \frac{x}{1} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{x^2}{1 \cdot 2} + \dots, \quad (16)$$

мы можем написать

$$Q = a_0 F\left(\frac{s+1}{2} - \lambda, s+1; x\right). \quad (17)$$

Здесь возможны два случая. Если

$$\lambda = \frac{s+1}{2} + p \quad (p=0, 1, 2, \dots), \quad (18)$$

то коэффициент a_{p+1} и все последующие будут равны нулю, так что ряд обрывается и для Q получается не бесконечный ряд, а полином. Если условие (18) не соблюдается, то ряд продолжается до бесконечности, причем он будет всегда сходящимся, так как отношение двух последовательных членов

$$\frac{a_n x^n}{a_{n-1} x^{n-1}} = x \frac{n - \lambda - \frac{1}{2} + \frac{s}{2}}{n(n+s)} \quad (19)$$

при $n \rightarrow \infty$ стремится к нулю при всяком x . Но из той же формулы (19) видно, что все члены ряда, начиная с некоторого, будут одного знака; следовательно, его сумма, при $x \rightarrow \infty$, будет возрастать быстрее всякой конечной степени x , так что условие (11) не будет выполняться. Поэтому второй случай отпадает, и мы должны иметь

$$\lambda = \frac{s+1}{2} + p.$$

Таким образом, единственными решениями уравнения (12), удовлетворяющими поставленным условиям, являются полиномы

$$Q_p = a_0 F(-p, s+1; x) \quad (20)$$

или в раскрытом виде

$$Q_p = a_0 \left\{ 1 - \frac{p}{1} \frac{x}{s+1} + \frac{p(p-1)}{2} \frac{x^2}{(s+1)(s+2)} + \dots \right. \\ \left. \dots + (-1)^p \frac{x^p}{(s+1) \dots (s+p)} \right\}. \quad (20^*)$$

Если мы положим здесь

$$a_0 = (s+1) \dots (s+p) = \frac{\Gamma(s+p+1)}{\Gamma(s+1)}, \quad (21)$$

то соответствующие функции Q_p , которые мы обозначим через $Q_p^s(x)$, будут полиномами не только относительно x , но и относительно s :

$$Q_p^s(x) = \frac{\Gamma(s+p+1)}{\Gamma(s+1)} F(-p, s+1; x) \quad (22)$$

или

$$Q_p^s(x) = (-1)^p \left\{ x^p - \frac{p}{1} (s+p) x^{p-1} + \right. \\ \left. + \frac{p(p-1)}{1 \cdot 2} (s+p)(s+p-1) x^{p-2} + \dots \right. \\ \left. \dots + (-1)^p (s+p) \dots (s+1) \right\}. \quad (22^*)$$

Эти полиномы можно назвать обобщенными полиномами Лагерра (Laguerre), обыкновенные полиномы Лагерра представляют их частный случай (при $s=0$).

§ 4. Некоторые свойства обобщенных полиномов Лагерра

Обобщенные полиномы Лагерра, представляющие решения дифференциального уравнения

$$x \frac{d^2 Q_p^s}{dx^2} + (s+1-x) \frac{dQ_p^s}{dx} + pQ_p^s = 0, \quad (1)$$

могут быть представлены в виде

$$Q_p^s(x) = \frac{e^x}{x^s} \frac{d^p}{dx^p} e^{-x} x^{s+p}. \quad (2)$$

Для доказательства этой формулы умножим уравнение (22*) § 3 на $x^s e^{-x}$ и напишем результат в виде

$$x^s e^{-x} Q_p^s(x) = \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x}) \cdot x^{p+s} + p \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} (e^{-x}) \frac{d}{dx} x^{p+s} + \\ + \frac{p(p-1)}{1 \cdot 2} \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} (e^{-x}) \frac{d^2}{dx^2} x^{p+s} + \dots + e^{-x} \frac{d^p}{dx^p} x^{p+s}.$$

По формуле Лейбница (Leibnitz) для производной от произведения двух функций это выражение равно

$$x^s e^{-x} Q_p^s(x) = \frac{d^p}{dx^p} e^{-x} x^{s+p}, \quad (2^*)$$

что и требовалось доказать.

По теореме Коши мы можем представить это выражение в виде

$$x^s e^{-x} Q_p^s(x) = \frac{p!}{2\pi i} \int \frac{e^{-z} z^{p+s}}{(z-x)^{p+1}} dz. \quad (3)$$

Вводя здесь новую переменную интегрирования

$$t = \frac{z-x}{z},$$

получим

$$Q_p^s(x) = \frac{p!}{2\pi i} \int e^{-\frac{xt}{1-t}} \cdot \frac{1}{(1-t)^{s+1}} \frac{dt}{t^{p+1}}. \quad (4)$$

Но это выражение по той же теореме Коши равно

$$Q_p^s(x) = \left(\frac{d^p}{dt^p} \frac{e^{-\frac{xt}{1-t}}}{(1-t)^{s+1}} \right)_{t=0}. \quad (5)$$

Отсюда получаем разложение в ряд Тейлора

$$(1-t)^{-s-1} e^{-\frac{xt}{1-t}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{t^p}{p!} Q_p^s(x). \quad (6)$$

Эта формула удобна для вывода различных соотношений между функциями $Q_p^s(x)$. Умножая ее на $1-t$, получим

$$(1-t)^{-s} e^{-\frac{xt}{1-t}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{t^p}{p!} [Q_p^s(x) - p Q_{p-1}^s(x)]. \quad (7)$$

С другой стороны, заменяя в (6) s на $s-1$, получим в левой части то же выражение. Сравнивая коэффициенты при степенях t , будем иметь

$$Q_p^{s-1}(x) = Q_p^s(x) - p Q_{p-1}^s(x). \quad (8)$$

Эта формула позволяет выразить функции с разными значениями s , отличающимися друг от друга на целое число, через функции с одним и тем же (наибольшим) значком.

Дифференцируя обе части (6) по x , получим, путем аналогичных рассуждений,

$$\frac{dQ_p^s(x)}{dx} = -pQ_{p-1}^{s+1}(x). \quad (9)$$

Дифференцируя (7) по t и выражая обе части в виде рядов, будем иметь

$$sQ_p^s(x) - xQ_p^{s+1}(x) = Q_{p+1}^s(x) - (p+1)Q_p^s(x)$$

или после замены s на $s-1$

$$xQ_p^s(x) = (p+s)Q_{p-1}^{s-1}(x) - Q_{p+1}^{s-1}(x). \quad (10)$$

Отсюда при помощи (8) выводим

$$(2p+s+1-x)Q_p^s(x) = Q_{p+1}^s(x) + p(p+s)Q_{p-1}^s(x). \quad (11)$$

Мы получили рекуррентную формулу, связывающую три последовательные полинома с одним и тем же верхним значком.

Из (8), (9) и (10) нетрудно вывести соотношения

$$x \frac{dQ_p^s(x)}{dx} + sQ_p^s(x) = (p+s)Q_{p-1}^{s-1}(x), \quad (12)$$

$$x \frac{dQ_p^s(x)}{dx} + (s-x)Q_p^s(x) = Q_{p+1}^{s-1}(x). \quad (12^*)$$

Дифференцируя (12*) по x и пользуясь (9), получаем для $Q_p^s(x)$ дифференциальное уравнение (1).

Из тех же формул легко выводятся соотношения

$$x \frac{dQ_{p-1}^{s-1}(x)}{dx} + (p+s-x)Q_{p-1}^{s-1}(x) = Q_p^s(x), \quad (13)$$

$$x \frac{dQ_p^s(x)}{dx} - pQ_p^s(x) = -p(p+s)Q_{p-1}^s(x), \quad (13^*)$$

которые также приводят к дифференциальному уравнению (1).

В дальнейшем нам понадобится вычислять интегралы вида

$$I_s = \int_0^\infty x^s e^{-x} Q_p^s(x) f(x) dx. \quad (14)$$

Для этого удобно преобразовать интеграл (14), пользуясь выражением (2) и интегрируя p раз по частям. Мы будем иметь

$$J = \int_0^{\infty} \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x} x^{p+s}) f(x) dx = (-1)^p \int_0^{\infty} e^{-x} x^{p+s} f^{(p)}(x) dx. \quad (15)$$

Полагая здесь

$$f(x) = e^{(1-a)x},$$

получим

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^s e^{-ax} Q_p^s(x) dx &= (a-1)^p \int_0^{\infty} e^{-ax} x^{s+p} dx = \\ &= \frac{(a-1)^p}{a^{s+p+1}} \Gamma(s+p+1). \end{aligned} \quad (16)$$

Более общий интеграл

$$\int_0^{\infty} x^{s+r} e^{-ax} Q_p^s(x) dx \quad (17)$$

получается, при r целом, дифференцированием выражения (16) по параметру a .

Положим в (14) и (15) $f(x) = x^r$, получим

$$\int_0^{\infty} x^{s+r} e^{-x} Q_p^s(x) dx = (-1)^p r(r-1) \dots (r-p+1) \Gamma(s+r+1). \quad (18)$$

Если $f(x)$ — полином степени ниже p , то интеграл (14) равен нулю. Пользуясь этим замечанием, найдем интегралы (14) для случаев

$$\begin{aligned} f(x) = x^2 Q_p^s(x) &= (-1)^p \left[x^{p+2} - p(s+p) x^{p+1} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{p(p-1)}{2} (s+p)(s+p-1) x^p + \dots \right], \end{aligned}$$

$$f(x) = x Q_p^s(x) = (-1)^p [x^{p+1} - p(s+p) x^p + \dots],$$

$$f(x) = Q_p^s(x) = (-1)^p x^p + \dots,$$

$$f(x) = \frac{1}{x} Q_p^s(x) = \frac{\Gamma(s+p+1)}{\Gamma(s+1)} \cdot \frac{1}{x} + \dots,$$

$$f(x) = \frac{1}{x^2} Q_p^s(x) = \frac{\Gamma(s+p+1)}{\Gamma(s+1)} \left[\frac{1}{x^2} - \frac{p}{s+1} \cdot \frac{1}{x} + \dots \right].$$

где невыписанные члены представляют полиномы степени ниже p . Мы будем иметь

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{s+2} [Q_p^s(x)]^2 dx = p! \Gamma(s+p+1) \{6p^2 + 6p(s+1) + (s+1)(s+2)\}, \quad (19)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{s+1} [Q_p^s(x)]^2 dx = p! \Gamma(s+p+1) (2p+s+1), \quad (20)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^s [Q_p^s(x)]^2 dx = p! \Gamma(s+p+1), \quad (21)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{s-1} [Q_p^s(x)]^2 dx = p! \Gamma(s+p+1) \cdot \frac{1}{s}, \quad (22)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{s-2} [Q_p^s(x)]^2 dx = p! \Gamma(s+p+1) \frac{2p+s+1}{(s-1)s(s+1)}. \quad (23)$$

Покажем, что полином $Q_p^s(x)$ имеет ровно p положительных корней, так что все его корни вещественны и положительны. Если бы число таких корней было меньше p , например равно q , то, обозначив их через $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_q$, мы могли бы составить функцию

$$f(x) = (x - \alpha_1)(x - \alpha_2) \dots (x - \alpha_q),$$

произведение которой на $Q_p^s(x)$ оставалось бы, при изменении x от 0 до ∞ , все время одного знака, так что интеграл (14) был бы отличен от нуля. Но этого не может быть, так как $f(x)$ есть полином степени ниже p , и по формуле (15) интеграл (14) должен равняться нулю. Следовательно, число положительных корней не может быть меньше p . Так как оно не может быть и больше p , то оно должно быть равно p .

§ 5. Собственные значения и собственные функции вспомогательной задачи

Возвратимся теперь к рассуждениям § 3. Мы там поставили себе задачу найти собственные функции и собственные значения оператора в левой части уравнения

$$-\frac{d}{dx} \left(x \frac{dy}{dx} \right) + \left(\frac{x}{4} + \frac{s^2}{4x} \right) y = \lambda y. \quad (1)$$

Собственные значения оказались равными

$$\lambda = p + \frac{s+1}{2} \quad (p = 0, 1, 2, \dots), \quad (2)$$

а собственные функции были выражены нами через обобщенные полиномы Лагерра

$$y_p(x) = c_p x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_p^s(x). \quad (3)$$

Постоянную c_p мы определим из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} [y_p(x)]^2 dx = 1.$$

Вычисляя по формуле (21) § 4 входящий сюда интеграл, получим для постоянной c_p выражение

$$c_p = \frac{1}{\sqrt{p!} \Gamma(s+p+1)}. \quad (4)$$

Таким образом, функции

$$y_p(x) = \frac{1}{\sqrt{p!} \Gamma(s+p+1)} x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_p^s(x) \quad (5)$$

будут ортогональны и нормированы

$$\int_0^{\infty} y_p(x) y_{p'}(x) dx = \delta_{pp'}, \quad (6)$$

причем система этих функций будет замкнутой.

Пользуясь формулой (22) § 3, мы можем также написать

$$y_p(x) = \frac{1}{\Gamma(s+1)} \sqrt{\frac{\Gamma(s+p+1)}{p!}} x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} F(-p, s+1; x). \quad (7)$$

Иногда удобно бывает пользоваться нормированными полиномами

$$Q_p^s(x) = \frac{Q_p^s(x)}{\sqrt{p!} \Gamma(s+p+1)}, \quad (8)$$

при помощи которых функции $y_p(x)$ выражаются по формуле

$$y_p(x) = x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_p^s(x). \quad (9)$$

§ 6. Уровни энергии и радиальные функции точечного спектра для водорода

Обратимся теперь к нашей физической задаче. Найдем прежде всего уровни энергии для водорода. Параметр энергии ϵ в атомных единицах был связан с параметром λ нашей вспомогательной задачи соотношением

$$\frac{1}{\sqrt{-2\epsilon}} = \lambda, \quad (1)$$

причем λ равнялось

$$\lambda = p + \frac{s+1}{2} \quad (p=0, 1, 2, \dots). \quad (2)$$

Параметр s был связан с азимутальным квантовым числом l соотношением

$$s = 2l + 1, \quad (3)$$

а целое число p равнялось числу нулей радиальной функции, т. е., по определению § 8 гл. IV, радиальному квантовому числу n_r . Поэтому параметр λ будет целым числом

$$\lambda = n_r + l + 1 = n, \quad (4)$$

которое мы условились называть главным квантовым числом.

Уровни энергии в атомных единицах будут равны

$$e_n = -\frac{1}{2n^2} \quad (n=1, 2, \dots). \quad (5)$$

Они зависят, таким образом, только от главного квантового числа. Эта особенность Кулонова поля имеет глубокие основания: она связана с той группой преобразований, какую допускает уравнение Шредингера для атома водорода, написанное в пространстве импульсов. Группа эта, характеризующая особого рода симметрию атома водорода, совпадает с группой вращения четырехмерного шара. К этому вопросу мы вернемся в конце части IV этой книги.

В обычных единицах уровни энергии атома водорода равны

$$E = \frac{e^2}{a} e_n = -\frac{2\pi R \hbar}{n^2}, \quad (6)$$

где

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \quad (7)$$

есть так называемая постоянная Ридберга (Rydberg). Численное значение ее равно

$$R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}. \quad (8)$$

Согласно замечанию, сделанному нами в § 2, чтобы принять во внимание конечную массу ядра, нужно заменить в наших формулах, и в частности в формуле (7), массу электрона приведенной массой

$$m' = \frac{mM}{m+M}.$$

По правилу частот Бора частоты спектральных линий выражаются формулой

$$\nu_{nn'} = \frac{\omega_{nn'}}{2\pi} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (9)$$

Если мы положим $n' = 1$ и будем давать значения $n = 2, 3, \dots$, мы получим ряд линий, составляющих так называемую серию Лаймана (Lyman). Аналогично, значения $n' = 2$, $n = 3, 4, \dots$ дают серию Бальмера (Balmer) и значения $n' = 3$, $n = 4, 5, \dots$ серию Пашена (Paschen).

Выразим теперь радиальные функции через обобщенные полиномы Лагерра. Аргумент x в этих полиномах связан с приведенным расстоянием r_1 соотношением

$$x = \frac{2r_1}{n}, \quad (10)$$

вытекающим из формул (1) § 3 (2) § 3 и (4). По формулам (9) § 2, (9) § 5, а также (2), (3) и (4) будем иметь

$$R_{nl}(r_1) = c_n \left(\frac{2r_1}{n} \right)^l e^{-\frac{r_1}{n}} Q_{n-l-1}^{*2l+1} \left(\frac{2r_1}{n} \right), \quad (11)$$

где c_n — нормировочный множитель, который нужно определять из условия.

$$\int_0^\infty r_1^2 [R_{nl}(r_1)]^2 dr_1 = 1. \quad (12)$$

Для вычисления интеграла введем по формуле (10) переменную x . Мы получим

$$c_n^2 \left(\frac{n}{2} \right)^3 \int_0^\infty x^{2l+2} e^{-x} [Q_{n-l-1}^{*2l+1}(x)]^2 dx = 1.$$

Если мы припомним связь между числами n , l и p , s , то входящий сюда интеграл выразится как отношение (20) к (21) § 4. Он будет равен

$$\int_0^\infty x^{s+1} e^{-x} [Q_p^{*s}(x)]^2 dx = 2p + s + 1 = 2n,$$

отсюда

$$c_n^2 = \frac{4}{n^4}, \quad c_n = \frac{2}{n^2}, \quad (13)$$

так что нормированными радиальными функциями будут

$$R_{nl}(r_1) = \frac{2}{n^2} \left(\frac{2r_1}{n} \right)^l e^{-\frac{r_1}{n}} Q_{n-l-1}^{*2l+1} \left(\frac{2r_1}{n} \right). \quad (14)$$

Если ввести сюда выражение для Q^* через обобщенный гипергеометрический ряд и принять во внимание, что l есть целое

число, мы получим

$$R_{nl}(r_1) = \frac{2}{n^{l+2}} \sqrt{(n-l)(n-l+1) \dots (n+l)} \times \\ \times \frac{(2r_1)^l}{(2l+1)!} \cdot e^{-\frac{r_1}{n}} F\left(-n+l+1, 2l+2; \frac{2r_1}{n}\right), \quad (15)$$

где, согласно определению (16) § 3,

$$F\left(-n+l+1, 2l+2; \frac{2r_1}{n}\right) = \\ = 1 - \frac{n-l-1}{(2l+2) \cdot 1} \cdot \frac{2r_1}{n} + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{(2l+2)(2l+3) \cdot 1 \cdot 2} \left(\frac{2r_1}{n}\right)^2 - \dots \quad (16)$$

Отсюда можно легко вывести предельное выражение для $R_{nl}(r_1)$ при весьма больших n . Предел ряда (16) будет

$$1 - \frac{2r_1}{(2l+2) \cdot 1} + \frac{(2r_1)^2}{(2l+2)(2l+3) \cdot 1 \cdot 2} - \dots = \\ = (2l+1)! (2r_1)^{-l-\frac{1}{2}} J_{2l+1}(\sqrt{8r_1}), \quad (17)$$

где символом J_{2l+1} обозначена Бесселева функция порядка $2l+1$. Отсюда получаем без труда

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n^{3/2} R_{nl}(r_1) = \sqrt{\frac{2}{r_1}} J_{2l+1}(\sqrt{8r_1}). \quad (18)$$

Функции (18) принадлежат уже сплошному спектру. Функции $R_{nl}(r_1)$ как нормированные собственные функции оператора энергии обладают свойством ортогональности и нормальности

$$\int_0^\infty R_{nl}(r_1) R_{n'l}(r_1) r_1^2 dr_1 = \delta_{nn'}, \quad (19)$$

но они не образуют замкнутой системы, так как оператор энергии имеет кроме точечного также и сплошной спектр.

В заключение выпишем несколько первых функций $R_{nl}(r_1)$:

$$R_{10}(r_1) = 2e^{-r_1}, \quad (20)$$

$$R_{20}(r_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{r_1}{2}} \left(1 - \frac{r_1}{2}\right), \quad R_{21}(r_1) = \frac{1}{\sqrt{24}} r_1 e^{-\frac{r_1}{2}}, \quad (21)$$

$$R_{30}(r_1) = \sqrt{\frac{4}{27}} e^{-\frac{r_1}{3}} \left[1 - \frac{2r_1}{3} + \frac{1}{6} \left(\frac{2r_1}{3}\right)^2\right], \quad (22)$$

$$R_{31}(r_1) = \sqrt{\frac{8}{243}} e^{-\frac{r_1}{3}} \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{2r_1}{3}\right)\right], \quad (22^*)$$

$$R_{32}(r_1) = \frac{1}{\sqrt{2430}} \left(\frac{2r_1}{3}\right)^2 e^{-\frac{r_1}{3}}. \quad (22^{**})$$

§ 7. Решение дифференциального уравнения для сплошного спектра в виде определенного интеграла

Обратимся теперь к случаю сплошного спектра. В уравнении (10) § 2

$$\frac{d^2 y}{dr_1^2} + \frac{1}{r_1} \frac{dy}{dr_1} + \left(2\varepsilon + \frac{2}{r_1} - \frac{s^2}{4r_1^2} \right) y = 0 \quad (1)$$

параметр ε будет положительным числом, и если мы введем переменную

$$x_1 = r_1 \sqrt{8\varepsilon}, \quad (2)$$

то она будет вещественной. Мы положим также

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}}. \quad (3)$$

Уравнение (1) примет вид

$$x_1 \frac{d^2 y}{dx_1^2} + \frac{dy}{dx_1} + \left(\frac{x_1}{4} + \lambda_1 - \frac{s^2}{4x_1} \right) y = 0. \quad (4)$$

Это уравнение отличается от (3) § 3 лишь знаком одного из членов. Оно получается из (3) § 3 подстановкой

$$x = ix_1, \quad \lambda = -i\lambda_1. \quad (5)$$

Поэтому мы можем прямо применить сюда результаты § 3 и утверждать, что решением уравнения (4), конечным при $x = 0$, будет

$$y = e^{-\frac{ix_1}{2}} x_1^{\frac{s}{2}} Q(x_1), \quad (6)$$

где Q удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$x_1 \frac{d^2 Q}{dx_1^2} + (s+1 - ix_1) \frac{dQ}{dx_1} + \left[\lambda_1 - \frac{i}{2}(s+1) \right] Q = 0 \quad (7)$$

и выражается в виде ряда

$$Q = aF\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1, s+1; ix_1\right). \quad (8)$$

Нам понадобится асимптотическое выражение для функций y и Q , справедливое при больших значениях x_1 . Его легче всего получить, если мы выразим Q в виде определенного интеграла. Это нетрудно сделать, если применить способ Лапласа к решению дифференциального уравнения (7). Способ этот заключается в следующем. Будем искать решение (7) в виде

$$Q = \int e^{ix_1 z} f(z) dz, \quad (9)$$

где $f(z)$ — неизвестная пока функция, а интеграл берется по некоторому контуру в плоскости комплексной переменной z . Подставляя (9), в (7) и дифференцируя под знаком интеграла, будем иметь

$$x_1 \int e^{ix_1 z} (-z^2 + z) f(z) dz + \\ + \int e^{ix_1 z} \left[\lambda_1 + \frac{i}{2}(s+1)(2z-1) \right] f(z) dz = 0.$$

Чтобы освободиться от множителя x_1 перед первым интегралом, производим в нем интегрирование по частям. Мы получим

$$\int z(1-z) f(z) d(-ie^{ix_1 z}) = \\ = -ie^{ix_1 z} z(1-z) f(z) \Big|_a^b + i \int e^{ix_1 z} \frac{d}{dz} [z(1-z) f(z)] dz,$$

где пределы интегрирования обозначены через a и b .

Если мы потребуем, чтобы разность значений на пределах от проинтегрированных членов обратилась в нуль,

$$e^{ix_1 z} z(1-z) f(z) \Big|_a^b = 0, \quad (10)$$

то результат подстановки (9) в (7) примет вид

$$i \int e^{ix_1 z} \left\{ z(1-z) \frac{df}{dz} - \frac{s-1}{2} (1-2z) f(z) - i\lambda_1 f(z) \right\} dz = 0. \quad (11)$$

Этому уравнению мы удовлетворим, если потребуем, чтобы в (11) подынтегральная функция равнялась нулю, т. е. подчиним $f(z)$ дифференциальному уравнению

$$\frac{f'(z)}{f(z)} = \frac{s-1}{2} \frac{1-2z}{z(1-z)} + \frac{i\lambda_1}{z(1-z)}. \quad (12)$$

Решая это уравнение, будем иметь

$$\lg f(z) = \frac{s-1}{2} \lg [z(1-z)] + i\lambda_1 \lg \frac{z}{1-z} + \lg c, \quad (13)$$

откуда

$$f(z) = cz^{\frac{s-1}{2} + i\lambda_1} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda_1}.$$

Таким образом, решением уравнения (7) будет

$$Q = c \int e^{ix_1 z} z^{\frac{s-1}{2} + i\lambda_1} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda_1} dz, \quad (14)$$

если только контур интегрирования выбран так, чтобы выполнялось условие (10), которое можно написать в виде

$$e^{ix_1 z} z^{\frac{s+1}{2} + i\lambda_1} (1-z)^{\frac{s+1}{2} - i\lambda_1} \Big|_a^b = 0. \quad (15)$$

Мы ищем то решение уравнения (17), которое остается конечным при $x = 0$. Такое решение получится, если мы возьмем в качестве пути интегрирования отрезок вещественной оси от $z = 0$ до $z = 1$: при этом выборе контура будет, очевидно, выполняться и условие (15), если только $s+1 > 0$, что всегда имеет место, так как мы предполагаем $s \geq 0$. Подставляя в (14) пределы, будем иметь

$$Q = c \int_0^1 e^{ix_1 z} z^{\frac{s-1}{2} + i\lambda_1} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda_1} dz. \quad (14^*)$$

Чтобы проверить, что этот интеграл действительно совпадает с рядом (8), разложим в (14*) показательную функцию в степенной ряд и проинтегрируем почленно. Пользуясь известным интегралом Эйлера (Euler)

$$B(p, q) = \int_0^1 z^{p-1} (1-z)^{q-1} dz = \frac{\Gamma(p) \Gamma(q)}{\Gamma(p+q)}, \quad (16)$$

мы будем иметь

$$\begin{aligned} Q &= c \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(ix_1)^k}{k!} \int_0^1 z^{\frac{s-1}{2} + k + i\lambda_1} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda_1} dz = \\ &= c \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(ix_1)^k}{k!} \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + k + i\lambda_1\right) \Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda_1\right)}{\Gamma(s+k+1)} \end{aligned}$$

или

$$Q = c \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1\right) \Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda_1\right)}{\Gamma(s+1)} F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1, s+1; ix_1\right), \quad (17)$$

что и требовалось доказать. Из сравнения (8) и (17) видно, что постоянные a и c в формулах (8) и (14*) связаны соотношением

$$a = c \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1\right) \Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda_1\right)}{\Gamma(s+1)}. \quad (18)$$

Таким образом, мы доказали формулу

$$F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1, s+1; ix_1\right) = \frac{\Gamma(s+1)}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1\right) \Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda_1\right)} \times \\ \times \int_0^1 e^{ix_1 z} z^{\frac{s-1}{2} + i\lambda_1} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda_1} dz. \quad (19)$$

Зная, что оба выражения (8) и (14*) суть интегралы уравнения (7), конечные при $x_1 = 0$, мы могли бы, разумеется, вывести формулу (18) простым сравнением этих выражений для $x_1 = 0$. Полагая в формуле (19) $z = 1 - z_1$, мы получим равенство

$$F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1, s+1; ix_1\right) = e^{ix_1} F\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda_1, s+1; -ix_1\right), \quad (20)$$

из которого следует, что функция y , определяемая формулой (6), будет вещественной, если только постоянная a в выражении (8) для Q вещественна, что мы и будем предполагать.

§ 8. Вывод асимптотического выражения

Чтобы вывести на основании формулы (14) § 7 асимптотическое выражение для Q , справедливое при больших положительных значениях x_1 , мы деформируем путь интегрирования в интеграле (14) § 7 следующим образом. Вместо прямолинейного отрезка мы соединим точки 0 и 1 ломаной линией, идущей от 0 до iA , от iA до $iA + 1$ и от $iA + 1$ до 1, где A — некоторое положительное число. Так как между первоначальным и деформированным контуром подынтегральная функция голоморфна, то величина интеграла от такой деформации не изменится. Если мы будем увеличивать A до бесконечности, то интеграл по участку от iA до $iA + 1$ будет, вследствие показательного множителя $e^{-x_1 A}$ под интегралом, стремиться к нулю, и в пределе мы получим

$$Q = \int_0^1 e^{ix_1 z} f(z) dz = \int_0^{\infty} e^{ix_1 z} f(z) dz + \int_{1+i\infty}^1 e^{ix_1 z} f(z) dz, \quad (1)$$

где $f(z)$ имеет значение (13) § 7. В первом интеграле полагаем

$$z = \xi e^{i\frac{\pi}{2}} \quad (2)$$

и во втором

$$1 - z = \xi e^{-i\frac{\pi}{2}}. \quad (2^*)$$

Пределы для ξ будут в обоих интегралах 0 и ∞ . Мы будем иметь

$$Q = ce^{i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda_1} \int_0^\infty e^{-x_1 \xi} \xi^{\frac{s-1}{2} + i\lambda_1} (1 - i\xi)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda_1} d\xi + \\ + e^{ix_1} ce^{-i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda_1} \int_0^\infty e^{-x_1 \xi} \xi^{\frac{s-1}{2} - i\lambda_1} (1 + i\xi)^{\frac{s-1}{2} + i\lambda_1} d\xi. \quad (3)$$

Если мы введем переменную

$$t = \xi x_1, \quad (4)$$

то можем написать

$$Q = ce^{i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda_1} \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1\right)}{x_1^{\frac{s+1}{2} + i\lambda_1}} \cdot J + \\ + e^{ix_1} ce^{-i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda_1} \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda_1\right)}{x_1^{\frac{s+1}{2} - i\lambda_1}} \cdot \bar{J}, \quad (5)$$

где через J обозначен интеграл

$$J = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1\right)} \int_0^\infty e^{-t} t^{\frac{s-1}{2} + i\lambda_1} \left(1 - i \frac{t}{x_1}\right)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda_1} dt, \quad (6)$$

а \bar{J} есть сопряженная с ним величина. Асимптотическое выражение для J получить уже нетрудно; для этого достаточно разложить подынтегральную функцию по обратным степеням x_1 и проинтегрировать почленно. Ввиду того, что ряд

$$\left(1 - i \frac{t}{x_1}\right)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda_1} = 1 + \frac{i\lambda_1 - \frac{s-1}{2}}{1} \cdot \frac{it}{x_1} + \\ + \frac{\left(i\lambda_1 - \frac{s-1}{2}\right)\left(i\lambda_1 - \frac{s-1}{2} + 1\right)}{1 \cdot 2} \left(\frac{it}{x_1}\right)^2 + \dots \quad (7)$$

сходится лишь при $|t| < |x_1|$, тогда как интегрирование по t происходит до бесконечности, ряд, полученный почленным интегрированием, будет расходящимся (асимптотическим). Мы будем иметь

$$J = F_{20}\left(i\lambda_1 + \frac{1}{2} - \frac{s}{2}, i\lambda_1 + \frac{1}{2} + \frac{s}{2}; \frac{t}{x_1}\right), \quad (8)$$

где символ $F_{20}(\alpha, \beta; z)$ обозначает формальный ряд, составленный по закону

$$F_{20}(\alpha, \beta; z) = 1 + \frac{\alpha \cdot \beta}{1} z + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{1 \cdot 2} z^2 + \dots \quad (9)$$

На основании (17) § 7, мы можем наши результаты записать в виде

$$\begin{aligned} e^{-\frac{ix_1}{2}} F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1, s+1; ix_1\right) &= e^{\frac{ix_1}{2}} F\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda, s+1; -ix_1\right) = \\ &= \frac{\Gamma(s+1)}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda_1\right)} e^{i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda_1} x_1^{-\frac{s+1}{2} - i\lambda_1} e^{-\frac{ix_1}{2}} \times \\ &\quad \times F_{20}\left(i\lambda_1 + \frac{1-s}{2}, i\lambda_1 + \frac{1+s}{2}; \frac{i}{x_1}\right) + \\ &+ \frac{\Gamma(s+1)}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda_1\right)} e^{-i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda_1} x_1^{-\frac{s+1}{2} + i\lambda_1} e^{\frac{ix_1}{2}} \times \\ &\quad \times F_{20}\left(-i\lambda_1 + \frac{1-s}{2}, -i\lambda_1 + \frac{1+s}{2}; -\frac{i}{x_1}\right), \quad (10) \end{aligned}$$

причем знак равенства нужно понимать в смысле асимптотического равенства. Полученная формула справедлива не только для вещественных, но и для комплексных значений λ_1 и x_1 при условии $-\frac{\pi}{2} \leq \arg x_1 \leq \frac{\pi}{2}$. Так, например, если мы положим

$$\lambda_1 = i\lambda = i\left(\frac{s+1}{2} + p\right), \quad x_1 = -ix,$$

где p — целое положительное число, то второй член в (10), вследствие того, что

$$\frac{1}{\Gamma(-p)} = 0,$$

обратится в нуль, а формула (10) даст точное (а не только асимптотическое) равенство

$$\begin{aligned} e^{-\frac{x}{2}} F(-p, s+1; x) &= \\ &= \frac{(-1)^p \Gamma(s+1)}{\Gamma(s+p+1)} e^{-\frac{x}{2}} x^p F_{20}\left(-p-s, -p; -\frac{1}{x}\right). \quad (11) \end{aligned}$$

Из сравнения (11) с (11) § 3 и (22) § 3 ясно, что формула (11) дает полиномы $Q_p^s(x)$, расположенные по возрастающим степеням x (слева) и по убывающим степеням x (справа).

§ 9. Радиальные функции водорода для сплошного спектра

На основании результатов предыдущих параграфов [формулы (9), (11) § 2 и (2), (3), (6), (8) § 7], мы можем радиальную функцию атома водорода для сплошного спектра написать в виде

$$R_{el}(r_1) = a(\varepsilon) e^{-ir_1\sqrt{2\varepsilon}} (r_1\sqrt{8\varepsilon})^l F\left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}, 2l+2; ir_1\sqrt{8\varepsilon}\right), \quad (1)$$

причем эта функция будет вещественна, если только $a(\varepsilon)$ вещественно. Чтобы получить асимптотическое выражение для этой функции для больших r_1 , подставим в формуле (10) § 8 вместо s , λ_1 , x_1 их значения и положим

$$\frac{1}{\Gamma\left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}\right)} = \frac{1}{\left|\Gamma\left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}\right)\right|} e^{i\alpha}, \quad (2)$$

а ряды F_{20} заменим их предельными значениями $F_{20}=1$. Мы получим тогда

$$R_{el}(r_1) \approx a(\varepsilon) \frac{(2l+1)!}{\left|\Gamma\left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}\right)\right|} \cdot e^{-\frac{\pi}{\sqrt{8\varepsilon}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \times \\ \times \frac{1}{r_1} \cos\left[r_1\sqrt{2\varepsilon} + \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \lg(r_1\sqrt{8\varepsilon}) - (l+1)\frac{\pi}{2} + (\alpha)\right]. \quad (3)$$

Нам нужно нормировать эту функцию так, чтобы было

$$\lim_{\Delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\varepsilon} \int_0^\infty r_1^2 \left| \int_\varepsilon^{\varepsilon+\Delta\varepsilon} R_{el}(r_1) d\varepsilon \right|^2 dr_1 = 1. \quad (4)$$

Иногда бывает удобно ввести вместо ε другой параметр k , связанный с ε соотношением

$$\varepsilon = f(k), \quad (5)$$

где $f(k)$ есть некоторая монотонная функция, и рассматривать собственную функцию $R(k, r)$, нормированную по формуле

$$\lim_{\Delta k \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta k} \int_0^\infty r_1^2 \left| \int_k^{k+\Delta k} R(k, r_1) dk \right|^2 dr_1 = 1. \quad (6)$$

Найдем связь между функциями, соответствующими различным нормировкам. Мы имеем, считая $\Delta \varepsilon$ и Δk положительными,

$$\Delta \varepsilon = f'(k) \Delta k,$$

$$\int_{\varepsilon}^{\varepsilon + \Delta \varepsilon} R_{\varepsilon l}(r_1) d\varepsilon = f'(k) \int_k^{k + \Delta k} R(k, r_1) dk,$$

так как Δk бесконечно мало. Подставляя эти выражения в (4) и сравнивая с (6), получаем

$$R(k, r_1) = R_{\varepsilon l}(r_1) \sqrt{\left| \frac{d\varepsilon}{dk} \right|}. \quad (7)$$

Формулу (4) или (6) можно преобразовать следующим образом. Так как собственные дифференциалы, относящиеся к различным участкам сплошного спектра, ортогональны, мы можем вместо (6) написать

$$\lim_{\Delta k \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta k} \int_0^{\infty} r_1^2 \left\{ \int_k^{k + \Delta k} \bar{R}(k', r_1) dk' \cdot \int_{k - \Delta_1 k}^{k + \Delta_1 k} R(k'', r_1) dk'' \right\} dr_1 = 1, \quad (8)$$

где $\Delta_1 k > \Delta k$. В этой формуле мы можем перейти к пределу $\Delta k \rightarrow 0$, оставляя $\Delta_1 k$ отличным от нуля. Мы получим

$$\int_0^{\infty} r_1^2 \bar{R}(k, r_1) \int_{k - \Delta_1 k}^{k + \Delta_1 k} R(k', r_1) dk' dr_1 = 1. \quad (9)$$

Пусть теперь $R^0(k, r_1)$ — ненормированные функции, а $c(k)$ — нормировочный множитель, так что

$$R(k, r_1) = c(k) R^0(k, r_1). \quad (10)$$

Так как $\Delta_1 k$ бесконечно мало, мы можем вынести множитель $c(k)$ из-под знака интеграла и получим для определения его уравнение

$$\frac{1}{|c(k)|^2} = \int_0^{\infty} r_1^2 \bar{R}^0(k, r_1) \int_{k - \Delta_1 k}^{k + \Delta_1 k} R^0(k', r_1) dk' dr_1. \quad (11)$$

Выражение в правой части не зависит от $\Delta_1 k$, как могло бы показаться на первый взгляд.

Предыдущие соображения относятся не только к данному примеру, но и к общему случаю нормировки собственных функций в сплошном спектре.

Для вычисления интеграла (11) разделим промежуток интегрирования по r_1 на две части: от нуля до некоторого $r_1 = A$ и от A до ∞ . Интеграл в конечном промежутке (от 0 до A)

будет, очевидно, стремиться к нулю одновременно с $\Delta_1 k$. Поэтому остается интеграл от A до ∞ , и мы будем иметь

$$\frac{1}{|c(k)|^2} = \lim_{\Delta_1 k \rightarrow 0} \int_A^{\infty} r_1^2 \bar{R}^0(k, r_1) \int_{k-\Delta_1 k}^{k+\Delta_1 k} R^0(k', r_1) dk' dr_1. \quad (12)$$

Преимущество этой формулы в том, что, взяв A достаточно большим, мы можем пользоваться асимптотическим выражением для $R^0(k, r_1)$.

Положим

$$k = \sqrt{2e} \quad (13)$$

и возьмем в качестве $R^0(k, r_1)$ ту функцию, которая имеет асимптотическое выражение

$$R^0(k, r_1) = \frac{1}{r_1} \cos \left(kr_1 + \frac{1}{k} \lg r_1 + \gamma \right), \quad (14)$$

где γ есть векторная функция от k , значение которой можно получить из сравнения (14) с (3). Можно показать, что при вычислении предела (12) члены $\frac{1}{k} \lg r_1 + \gamma$ под знаком косинуса не играют роли, так как они малы по сравнению с главным членом kr_1 . Оставляя поэтому только этот член, мы будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{1}{|c(k)|^2} &= \lim_{\Delta_1 k \rightarrow 0} \int_A^{\infty} \cos kr_1 \int_{k-\Delta_1 k}^{k+\Delta_1 k} \cos k' r_1 dk' dr_1 = \\ &= \lim_{\Delta_1 k \rightarrow 0} \int_A^{\infty} (1 + \cos 2kr_1) \frac{\sin(\Delta_1 k r_1)}{r_1} dr_1. \end{aligned} \quad (15)$$

Легко показать, что

$$\lim_{\Delta_1 k \rightarrow 0} \int_A^{\infty} \frac{\cos 2kr_1 \sin \Delta_1 k r_1}{r_1} dr_1 = 0. \quad (16)$$

В самом деле, это выражение равно

$$\lim_{\Delta_1 k \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{2} \int_A^{\infty} \frac{\sin(2k + \Delta_1 k) r_1}{r_1} dr_1 - \frac{1}{2} \int_A^{\infty} \frac{\sin(2k - \Delta_1 k) r_1}{r_1} dr_1 \right\},$$

а величина в скобках представляет разность двух сходящихся интегралов, которые при $\Delta_1 k = 0$ совпадают. Остается, следовательно,

$$\frac{1}{|c(k)|^2} = \lim_{\Delta_1 k \rightarrow 0} \int_A^{\infty} \frac{\sin(\Delta_1 k \cdot r_1)}{r_1} dr_1. \quad (17)$$

Вводя здесь новую переменную $t = r_1 \Delta_1 k$, получим

$$\frac{1}{|c(k)|^2} = \lim_{\Delta_1 k \rightarrow 0} \int_{A \Delta_1 k}^{\infty} \frac{\sin t}{t} dt = \int_0^{\infty} \frac{\sin t}{t} dt = \frac{\pi}{2}, \quad (18)$$

так что мы можем положить

$$c(k) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}. \quad (19)$$

Таким образом, собственными функциями, нормированными относительно k , будут те, которые имеют асимптотическое выражение

$$R(k, r_1) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r_1} \cos \left(k r_1 + \frac{1}{k} \lg r_1 + \gamma \right), \quad (20)$$

а нормированными относительно ε будут, согласно формуле (7), имеющие асимптотическое выражение

$$R_{el}(r_1) \approx \sqrt{\frac{1}{2\varepsilon}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r_1} \cos \left(r_1 \sqrt{2\varepsilon} + \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \lg r_1 + \gamma \right). \quad (21)$$

Формула (3) дает теперь следующее значение множителя $a(\varepsilon)$ в выражении (1):

$$a(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt[4]{8\varepsilon} e^{\frac{\pi}{\sqrt{8\varepsilon}}} \frac{\left| \Gamma \left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}} \right) \right|}{(2l+1)!}. \quad (22)$$

Функцию

$$\left| \Gamma \left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}} \right) \right|^2 = \Gamma \left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}} \right) \Gamma \left(l+1 - \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}} \right)$$

нетрудно выразить через элементарные функции. Полагая $\frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} = \lambda_1$, перемножая равенства

$$\Gamma(l+1+i\lambda_1) = (l+i\lambda_1) \dots (1+i\lambda_1) \Gamma(1+i\lambda_1),$$

$$\Gamma(l+1-i\lambda_1) = (l-i\lambda_1) \dots (1-i\lambda_1) \Gamma(1-i\lambda_1)$$

и пользуясь формулой

$$\Gamma(1+i\lambda_1) \Gamma(1-i\lambda_1) = \frac{\pi \lambda_1}{\operatorname{sh} \pi \lambda_1}, \quad (23)$$

получаем

$$|\Gamma(l+1+i\lambda_1)|^2 = (1^2 + \lambda_1^2)(2^2 + \lambda_1^2) \dots (l^2 + \lambda_1^2) \frac{\pi \lambda_1}{\operatorname{sh} \pi \lambda_1} \quad (24)$$

или

$$\left| \Gamma\left(l+1+\frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}\right) \right|^2 = \left(1+\frac{1}{2\varepsilon}\right)\left(4+\frac{1}{2\varepsilon}\right)\dots\left(l^2+\frac{1}{2\varepsilon}\right) \frac{\pi}{\sqrt{2\varepsilon} \operatorname{sh} \frac{\pi}{\sqrt{2\varepsilon}}}. \quad (24^*)$$

Подставляя это в формулу (22), получаем следующее окончательное выражение для $a(\varepsilon)$

$$a(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{1 - e^{-\pi \sqrt{\frac{2}{\varepsilon}}}}} \cdot \frac{\sqrt{\left(1+\frac{1}{2\varepsilon}\right)\dots\left(l^2+\frac{1}{2\varepsilon}\right)}}{(2l+1)!}. \quad (25)$$

С этим значением $a(\varepsilon)$ формула (1), которую мы выпишем здесь ещё раз:

$$R_{\varepsilon l}(r_1) = a(\varepsilon) e^{-ir_1 \sqrt{2\varepsilon}} (r_1 \sqrt{8\varepsilon})^l F\left(l+1+\frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}, 2l+2; ir_1 \sqrt{8\varepsilon}\right), \quad (1)$$

дает нормированные радиальные функции атома водорода для сплошного спектра.

Представляет интерес выражение для предельного значения $R_{\varepsilon l}(r_1)$ при $\varepsilon \rightarrow 0$. Пользуясь формулой (17) § 6 и припоминая (18) § 6, будем иметь

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} R_{\varepsilon l}(r_1) = \sqrt{\frac{2}{r_1}} J_{2l+1}(\sqrt{8r_1}) = \lim_{n \rightarrow \infty} n^{\frac{3}{2}} R_{nl}(r_1). \quad (26)$$

§ 10. Интенсивности в спектре водорода

Найденные нами выражения для радиальных функций позволяют вычислять интенсивности спектральных линий, соответствующих различным переходам, а также интенсивности в сплошном спектре. Выпишем здесь формулы для интенсивностей, выведенные нами в § 9 гл. IV, причем введем атомные единицы меры и примем во внимание, что уровни энергии для водорода не зависят от азимутального квантового числа l . Мы будем иметь

$$I(n', l; n, l-1) = (\varepsilon_{n'} - \varepsilon_n)^4 |r(n', l; n, l-1)|^2 l, \quad (1)$$

$$I(n', l; n, l+1) = (\varepsilon_{n'} - \varepsilon_n)^4 |r(n', l; n, l+1)|^2 (l+1) \quad (1^*)$$

для переходов между дискретными уровнями и

$$I(n', l; \varepsilon) \Delta \varepsilon = (\varepsilon_{n'} - \varepsilon)^4 \{ |r'(n', l; \varepsilon, l-1)|^2 l + |r'(n', l; \varepsilon, l+1)|^2 (l+1) \} \Delta \varepsilon \quad (2)$$

для переходов с точечного на сплошной спектр. Для произвольных квантовых чисел n', n, l входящие сюда величины $r(n', l; n, l \pm 1)$ выражаются довольно сложно, но для малых значений n' различные функции $R_{n'l}$ являются простыми полиномами, и интегрирование по r можно выполнить для произвольных чисел n или ε без особого труда. Мы ограничимся здесь рассмотрением случаев $n' = 1$ (серия Лаймана) и $n' = 2$ (серия Бальмера).

Для $n' = 1$ единственное возможное значение l' есть $l' = 0$; поэтому надо вычислять лишь интеграл

$$r(1, 0; n, 1) = \int_0^\infty r_1^3 R_{10}(r_1) R_{n1}(r_1) dr_1 \quad (3)$$

или

$$r(1, 0; \varepsilon, 1) = \int_0^\infty r_1^3 R_{10}(r_1) R_{\varepsilon 1}(r_1) dr_1. \quad (3^*)$$

Для $n' = 2$ возможны два значения l' , а именно, $l' = 0, l' = 1$. Соответствующие интегралы будут для $l' = 0$

$$r(2, 0; n, 1) = \int_0^\infty r_1^3 R_{20}(r_1) R_{n1}(r_1) dr_1 \quad (4)$$

и для $l' = 1$

$$r(2, 1; n, 0) = \int_0^\infty r_1^3 R_{21}(r_1) R_{n0}(r_1) dr_1, \quad (5)$$

$$r(2, 1; n, 2) = \int_0^\infty r_1^3 R_{21}(r_1) R_{n2}(r_1) dr_1 \quad (6)$$

и, кроме того, такие же интегралы для сплошного спектра. Все эти интегралы берутся в конечном виде при помощи формул (8) § 4 и (16) § 4 и их непосредственных обобщений на собственные функции сплошного спектра. Упомянутые формулы имели вид

$$Q_p^s(x) = Q_p^{s+1}(x) - p Q_{p-1}^{s+1}(x), \quad [(8) \text{ § } 4]$$

$$\int_0^\infty x^s e^{-ax} Q_p^s(x) dx = \frac{(a-1)^p}{a^{s+p+1}} \Gamma(s+p+1). \quad [(16) \text{ § } 4]$$

Чтобы получить желаемое обобщение, выразим здесь полиномы Q_p^s через ряды F по формуле (22) § 3. Мы получим

$$(s+1)F(-p, s+1; x) = (s+1+p)F(-p, s+2; x) - pF(-p+1, s+2; x), \quad (7)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} x^s F(-p, s+1; x) dx = \frac{\Gamma(s+1)}{a^{s+1}} \left(1 - \frac{1}{a}\right)^p. \quad (8)$$

В последнюю формулу можно ввести новый параметр b , заменив a на $\frac{a}{b}$ и x на bx , после чего она примет вид

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} x^s F(-p, s+1; bx) dx = \frac{\Gamma(s+1)}{a^{s+1}} \left(1 - \frac{b}{a}\right)^p. \quad (9)$$

Нетрудно убедиться, что эти формулы справедливы не только для целых p , но и для любых дробных и комплексных значений этого параметра, если только постоянные a и b таковы, что $|a| > |b|$ и интегралы (8) и (9) имеют смысл. Для доказательства (7) достаточно сравнить коэффициенты при степенях x в обеих частях равенства, а для доказательства (8) и (9) можно разложить F в ряд и проинтегрировать его почленно.

Рассмотрим теперь интеграл (3). Подставляя по формулам (14) § 6 и (20) § 6 значения радиальных функций, будем иметь

$$\begin{aligned} r(1, 0; n, 1) &= \\ &= \frac{4}{3} n^{-\frac{3}{2}} \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}} \int_0^{\infty} r^4 e^{-\left(1 + \frac{1}{n}\right)r} F\left(-n+2, 4; \frac{2r}{n}\right) dr. \end{aligned} \quad (10)$$

Этот интеграл не совсем подходит под тип (9), так как степень r в нем совпадает со вторым аргументом у F , тогда как в (9) этот аргумент на единицу больше степени x . Для вычисления его мы можем либо применить формулу, получаемую дифференцированием (9) по параметру a , либо увеличить, при помощи (7), второй аргумент у F на единицу, а затем уже воспользоваться формулой (9). Применяя один из этих приемов, получим

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} r^4 e^{-\left(1 + \frac{1}{n}\right)r} F\left(-n+2, 4; \frac{2r}{n}\right) dr &= \\ &= 12 \left(1 - \frac{1}{n}\right)^{n-3} \cdot \left(1 + \frac{1}{n}\right)^{-n-3}. \end{aligned} \quad (11)$$

Подстановка этого выражения в (10) дает

$$r(1, 0; n, 1) = 16n^{\frac{7}{2}} \frac{(n-1)^{n-\frac{5}{2}}}{(n+1)^{n+\frac{5}{2}}}. \quad (12)$$

Интегралы (4), (5) и (6) вычисляются при помощи тех же приемов; в результате довольно сложных выкладок получается

$$r(2, 0; n, 1) = 2^8 \sqrt{2} n^{\frac{7}{2}} (n^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \frac{(n-2)^{n-3}}{(n+2)^{n+3}}, \quad (13)$$

$$r(2, 1; n, 0) = \frac{2^8}{\sqrt{6}} n^{\frac{9}{2}} \frac{(n-2)^{n-3}}{(n+2)^{n+3}}, \quad (14)$$

$$r(2, 1; n, 2) = \frac{2^{10}}{\sqrt{6}} n^{\frac{9}{2}} (n^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \frac{(n-2)^{n-\frac{7}{2}}}{(n+2)^{n+\frac{7}{2}}}. \quad (15)$$

Подобно этому, можно вычислить соответствующие интегралы и для сплошного спектра. Для этого нет необходимости повторять все выкладки, а можно воспользоваться готовыми результатами (12)–(15) на основании следующих соображений. Сравнивая выражения (15) § 6, (1) § 9 и (25) § 9 для радиальных функций точечного и сплошного спектра, мы убедимся, что они могут быть представлены в виде

$$R_{nl}(r_1) = \frac{2}{n^{\frac{3}{2}}} \Omega(n, l, r_1), \quad (16)$$

$$R_{el}(r_1) = \frac{2}{\sqrt{1 - e^{-\pi\sqrt{\frac{2}{\varepsilon}}}}} \Omega\left(\frac{1}{\sqrt{-2\varepsilon}}, l, r_1\right), \quad (17)$$

где Ω в обоих выражениях есть одна и та же аналитическая функция от n , а именно,

$$\begin{aligned} \Omega(n, l, r) = & \sqrt{\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\left(1 - \frac{4}{n^2}\right) \dots \left(1 - \frac{l^2}{n^2}\right)} \times \\ & \times \frac{(2r)^l}{(2l+1)!} e^{-\frac{r}{n}} F\left(-n+l+1, 2l+2; \frac{2r}{n}\right). \end{aligned} \quad (18)$$

С другой стороны, интегралы типа (9) представляют также аналитические функции входящих в них параметров; так,

например, формула (11) справедлива и для чисто мнимого $n = \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}$. Поэтому, если мы положим, например,

$$\frac{1}{2} n^{\frac{3}{2}} \cdot r(1, 0; n, 1) = 8 \left(1 - \frac{1}{n}\right)^{n-\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^{-n-\frac{5}{2}} = f(n), \quad (19)$$

то, на основании (3), (3*), (16) и (17), мы будем иметь

$$r'(1, 0; \varepsilon, 1) = \frac{2}{\sqrt{1 - e^{-\pi\sqrt{2\varepsilon}}}} f\left(\frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}\right) \quad (20)$$

или

$$r'(1, 0; \varepsilon, 1) = \frac{2}{\sqrt{1 - e^{-\pi\sqrt{2\varepsilon}}}} \cdot 8 (1 + i\sqrt{2\varepsilon})^{\frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}} - \frac{5}{2}} \cdot (1 - i\sqrt{2\varepsilon})^{-\frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}} - \frac{5}{2}}. \quad (20^*)$$

Аналогично мы могли бы получить $r'(2, 0; \varepsilon, 1)$, $r'(2, 1; \varepsilon, 0)$ и $r'(2, 1; \varepsilon, 2)$, но проще сделать переход к сплошному спектру уже в окончательных формулах для интенсивностей.

Чтобы получить интенсивность, соответствующую переходу между данными уровнями энергии, нужно взять сумму выражений (1) и (1*) по всем допустимым значениям l .

Для серии Лаймана сумма приводится к одному члену

$$I(1, n) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2}\right)^4 |r(1, 0; n, 1)|^2,$$

так что, по формуле (12),

$$I(1, n) = \frac{2^4}{n} \frac{(n-1)^{2n-1}}{(n+1)^{2n+1}}. \quad (21)$$

Для серии Бальмера мы имеем

$$I(2, n) = \frac{1}{2^4} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right)^4 \{|r(2, 0; n, 1)|^2 + |r(2, 1; n, 0)|^2 + 2|r(2, 1; n, 2)|^2\},$$

откуда, на основании (13), (14) и (15), получаем

$$I(2, n) = \frac{2^3}{n} \frac{(n-2)^{2n-3}}{(n+2)^{2n+3}} \cdot (5n^2 - 4)(3n^2 - 4). \quad (22)$$

Чтобы получить отсюда интенсивности для сплошного спектра, умножаем эти выражения на квадрат отношения множителей при Ω в формулах (16) и (17), т. е. на величину

$$\frac{n^3}{1 - e^{-\pi\sqrt{2\varepsilon}}},$$

и заменяем n на $\frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}$. В результате получается

$$I(1, \varepsilon) \Delta\varepsilon = \frac{16}{1 - e^{-\pi\sqrt{2\varepsilon}}} (1 + i\sqrt{2\varepsilon})^{\frac{2i}{\sqrt{2\varepsilon}} - 1} (1 - i\sqrt{2\varepsilon})^{-\frac{2i}{\sqrt{2\varepsilon}} - 1} \cdot \Delta\varepsilon, \quad (23)$$

$$I(2, \varepsilon) \Delta\varepsilon = \frac{8}{1 - e^{-\pi\sqrt{2\varepsilon}}} \cdot (5 + 8\varepsilon)(3 + 8\varepsilon) \times \\ \times (1 + 2i\sqrt{2\varepsilon})^{\frac{2i}{\sqrt{2\varepsilon}} - 3} \cdot (1 - 2i\sqrt{2\varepsilon})^{-\frac{2i}{\sqrt{2\varepsilon}} - 3} \cdot \Delta\varepsilon. \quad (24)$$

Чтобы освободиться здесь от мнимых величин, положим в формуле (23)

$$\sqrt{2\varepsilon} = \operatorname{tg} \eta_1 \quad \left(0 < \eta_1 < \frac{\pi}{2}\right) \quad (25)$$

и в формуле (24)

$$2 \cdot \sqrt{2\varepsilon} = \operatorname{tg} \eta_2 \quad \left(0 < \eta_2 < \frac{\pi}{2}\right). \quad (26)$$

Эти подстановки приводят наши формулы к виду

$$I(1, \varepsilon) \Delta\varepsilon = \frac{16e^{-4\eta_1 \operatorname{ctg} \eta_1}}{1 - e^{-2\pi \operatorname{ctg} \eta_1}} \cdot \operatorname{tg} \eta_1 \Delta\eta_1, \quad (27)$$

$$I(2, \varepsilon) \Delta\varepsilon = \frac{2e^{-8\eta_2 \operatorname{ctg} \eta_2}}{1 - e^{-4\pi \operatorname{ctg} \eta_2}} (1 + 4 \cos^2 \eta_2) (1 + 2 \cos^2 \eta_2) \operatorname{tg} \eta_2 \Delta\eta_2. \quad (28)$$

В заключение заметим, что интенсивности, наблюдаемые на опыте, зависят кроме свойств отдельного атома также и от числа атомов в «начальном» состоянии, которое будет различным при различных условиях опыта. Поэтому сравнение выведенных здесь формул с опытом может быть лишь косвенное.

§ 11. Явление Штарка. Общие замечания

Если поместить атом в электрическое поле, то его уровни энергии, а следовательно, и спектральные линии, соответствующие переходам между этими уровнями, расщепятся, вообще говоря, на несколько компонент. Это расщепление спектральных линий в электрическом поле носит название явления Штарка. Для атома водорода расщепление будет пропорционально силе поля; для других атомов оно пропорционально квадрату силы поля. Это различие объясняется следующим образом. При наличии внешнего электрического поля, направленного, скажем, вдоль оси z , составляющая момента количества движения вокруг оси z остается интегралом квантовых уравнений движения, так что «магнитному» квантовому числу m можно по-прежнему

приписать определенное значение. В случае не-Кулонова поля данному уровню энергии $E = E_n$ будет соответствовать только одна собственная функция с определенным значением m ; для Кулонова поля таких функций будет несколько. (Они будут отличаться друг от друга азимутальным квантовым числом l). Другими словами, для не-Кулонова поля уровни энергии будут простыми, а для Кулонова поля они будут кратными. Поэтому для вычисления поправки на внешнее поле нужно в обоих случаях применять различные методы теории возмущений. Так как добавочная потенциальная энергия пропорциональна координате z , то легко видеть, что для простых собственных значений невозмущенной задачи поправка в первом приближении равна нулю. В самом деле, эта поправка равна диагональному элементу матрицы, который, вследствие правила отбора для z , исчезает. Таким образом, для не-Кулонова поля остается поправка второго порядка, пропорциональная квадрату внешнего поля. Иначе обстоит дело для Кулонова поля (кратные собственные значения). Там поправку первого приближения, пропорциональную первой степени внешнего поля, нужно вычислять, приравнявая нулю определитель $D(\lambda)$ [(4) § 5 гл. II], причем она оказывается отличной от нуля.

Заметим, что состояние атома в электрическом поле не является, строго говоря, стационарным. Вследствие того, что потенциальная энергия электрона на больших расстояниях от атома может убывать до $-\infty$, электрон будет иметь конечную вероятность оторваться от атома. Получаемое по методу теории возмущений приближенное решение уравнения Шредингера соответствует «почти стационарному» состоянию в смысле § 1 гл. II и § 8 гл. III.

При изучении явления Штарка для водорода удобно, вместо непосредственного применения теории возмущений к уравнению Шредингера в сферических координатах, перейти сперва к параболическим координатам. Этот прием имеет то преимущество, что в параболических координатах уравнение для возмущенной задачи допускает разделение переменных, причем задача приводится к уравнениям, невозмущенные собственные значения которых являются простыми. Мы ограничимся здесь вычислением поправки первого порядка к уровням энергии.

§ 12. Уравнение Шредингера в параболических координатах

Мы напомним уравнение для собственных функций оператора энергии сразу в атомных единицах. Оно будет иметь вид

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi - \frac{1}{r}\psi - gz\psi = E\psi. \quad (1)$$

Возмущающая энергия равна здесь $-gz$, где g есть электрическое поле в атомных единицах. Если обозначить поле в обычных единицах через D , то

$$D = \frac{e}{a^2} g = g \cdot 5,14 \cdot 10^9 \text{ в/см.} \quad (2)$$

Поэтому даже для сильных полей порядка 10^5 или 10^6 в/см параметр g будет малым.

Введем параболические координаты

$$u = r + z, \quad v = r - z. \quad (3)$$

Поверхности $u = \text{const}$ и $v = \text{const}$ представляют ортогональную систему параболоидов, как это видно из уравнений

$$\left. \begin{aligned} x^2 + y^2 + 2uz &= u^2, \\ x^2 + y^2 - 2vz &= v^2. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Переход к параболическим координатам u, v удобно сделать в три приема, а именно, ввести сперва цилиндрические координаты z, ρ, φ , затем положить

$$z + i\rho = \frac{1}{2}(\xi + i\eta)^2 \quad (5)$$

и, наконец, выразить ξ, η через u и v . Отделяя в (5) вещественную и мнимую части, получим

$$z = \frac{1}{2}(\xi^2 - \eta^2), \quad (6)$$

$$\rho = \xi\eta, \quad (7)$$

а беря модуль, будем иметь

$$r = \frac{1}{2}(\xi^2 + \eta^2). \quad (8)$$

Отсюда

$$\xi^2 = r + z = u, \quad \eta^2 = r - z = v. \quad (9)$$

Беря квадрат модуля дифференциала (5) и выражая затем ξ, η через u, v , получим

$$ds^2 + d\rho^2 = (\xi^2 + \eta^2)(d\xi^2 + d\eta^2) = \frac{1}{4}(u+v)\left(\frac{1}{u}du^2 + \frac{1}{v}dv^2\right),$$

так что квадрат элемента длины дуги

$$ds^2 = dz^2 + d\rho^2 + \rho^2 d\varphi^2 \quad (10)$$

будет равен

$$ds^2 = \frac{u+v}{4u} du^2 + \frac{u+v}{4v} dv^2 + uv d\varphi^2. \quad (11)$$

Элемент объема равен корню квадратному из произведения трех членов выражения (11)

$$d\tau = \frac{1}{4} (u + v) du dv d\varphi. \quad (12)$$

Чтобы найти оператор Лапласа, проще всего воспользоваться известной теоремой, согласно которой оператор Лапласа в криволинейных ортогональных координатах q_1, q_2, q_3 имеет вид

$$\Delta\psi = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial \psi}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{h_3 h_1}{h_2} \frac{\partial \psi}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial \psi}{\partial q_3} \right) \right\}, \quad (13)$$

где h_1, h_2, h_3 суть корни квадратные из коэффициентов в выражении для квадрата элемента дуги

$$ds^2 = h_1^2 dq_1^2 + h_2^2 dq_2^2 + h_3^2 dq_3^2. \quad (14)$$

Применяя эту теорему к нашему случаю, мы получим

$$\Delta\psi = \frac{4}{u+v} \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial \psi}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(v \frac{\partial \psi}{\partial v} \right) + \frac{u+v}{4uv} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (15)$$

Подставим это выражение в (1) и выразим r и z при помощи (3) через u и v . После умножения на $\frac{u+v}{2} = r$ и переноса всех членов в правую часть мы будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial \psi}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(v \frac{\partial \psi}{\partial v} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \\ + \left[1 + \frac{1}{2} E(u+v) + \frac{g}{4} (u^2 - v^2) \right] \psi = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Нетрудно видеть, что это уравнение решается разделением переменных. В самом деле, если мы положим

$$\psi = U(u) \cdot V(v) \cdot e^{im\varphi}, \quad (17)$$

то уравнение (16) будет выполняться, если $U(u)$, $V(v)$ будут удовлетворять уравнениям

$$\frac{d}{du} \left(u \frac{dU}{du} \right) + \left(a + \frac{1}{2} Eu - \frac{m^2}{4u} + \frac{g}{4} u^2 \right) U = 0, \quad (18)$$

$$\frac{d}{dv} \left(v \frac{dV}{dv} \right) + \left(b + \frac{1}{2} Ev - \frac{m^2}{4v} - \frac{g}{4} v^2 \right) V = 0, \quad (19)$$

где

$$a + b = 1. \quad (20)$$

В этих формулах m есть не что иное, как «магнитное» квантовое число. Параметры a и b , связанные соотношением (20), подлежат определению из условия, чтобы уравнения (18) и (19) имели решения, конечные при всех значениях u и v от 0 до ∞ .

§ 13. Расщепление уровней энергии в электрическом поле

Наша цель — найти поправки к уровням энергии водорода для небольших значений главного квантового числа n в предположении, что параметр g весьма мал.

Введем новые переменные

$$u_1 = u\sqrt{-2E}, \quad v_1 = v\sqrt{-2E}. \quad (1)$$

Так как параметр E у нас отрицателен (приближенное значение его равно $E = -\frac{1}{2n^2}$), то величины u_1 и v_1 будут вещественными и пределы их изменения будут 0 и ∞ . В новых переменных уравнения (18) и (19) § 12 примут вид

$$\frac{d}{du_1} \left(u_1 \frac{dU}{du_1} \right) + \left(a_1 - \frac{1}{4} u_1 - \frac{m^2}{4u_1} + \frac{g_1}{4} u_1^2 \right) U = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d}{dv_1} \left(v_1 \frac{dV}{dv_1} \right) + \left(b_1 - \frac{1}{4} v_1 - \frac{m^2}{4v_1} - \frac{g_1}{4} v_1^2 \right) V = 0, \quad (3)$$

где

$$g_1 = \frac{g}{(\sqrt{-2E})^3}, \quad (4)$$

а параметры a_1 и b_1 равны

$$a_1 = \frac{a}{\sqrt{-2E}}, \quad b_1 = \frac{b}{\sqrt{-2E}}, \quad (5)$$

так что

$$a_1 + b_1 = \frac{1}{\sqrt{-2E}}. \quad (6)$$

Из уравнения (4) следует, что постоянная g_1 будет малой только в том случае, если значения главного квантового числа n невелики, как это мы и предположили в самом начале. Если считать g_1 известным, то уравнения (2) и (3) представляют уравнения для собственных функций самосопряженных операторов, собственные значения которых равны a_1 и b_1 . Определив эти собственные значения, мы найдем затем по формуле (6) собственные значения энергии E .

В уравнениях (2) и (3) мы будем рассматривать члены, содержащие параметр g_1 как возмущение. Уравнения невозмущенной задачи будут вида

$$-\frac{d}{dx} \left(x \frac{dy}{dx} \right) + \left(\frac{x}{4} + \frac{m^2}{4x} \right) y = \lambda y. \quad (7)$$

Это уравнение было подробно исследовано нами в §§ 3, 4 и 5. Мы знаем, что собственные значения его суть

$$\lambda = p + \frac{|m|+1}{2} \quad (p=0, 1, 2, \dots), \quad (8)$$

а собственные функции равны

$$y_p(x) = x^{\frac{|m|}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_p^{*|m|}(x). \quad (9)$$

Поэтому собственными значениями и функциями уравнений (2) и (3) в нулевом приближении будут

$$a_1^0 = n_1 + \frac{|m|+1}{2} \quad (n_1 = 0, 1, 2, \dots), \quad (10)$$

$$b_1^0 = n_2 + \frac{|m|+1}{2} \quad (n_2 = 0, 1, 2, \dots), \quad (11)$$

$$U_{n_1}^0 = y_{n_1}(u_1), \quad V_{n_2}^0 = y_{n_2}(v_1). \quad (12)$$

Из (10) и (11) мы получаем, в том же приближении,

$$\frac{1}{\sqrt{-2E}} = a_1^0 + b_1^0 = n_1 + n_2 + |m| + 1 = n, \quad (13)$$

где целое число n принимает значения $n = 1, 2, 3, \dots$ и представляет не что иное, как главное квантовое число.

Все собственные значения оператора (7) простые. Поэтому, чтобы получить поправку первого порядка к (10) и (11), достаточно найти диагональный элемент матрицы для возмущающей функции, каковой является для (2) величина $-\frac{g_1}{4} u_1^2$ и для (3) величина $\frac{g_1}{4} v_1^2$. Интеграл вида

$$\int_0^\infty x^2 [y_p(x)]^2 dx$$

уже был нами вычислен; по формулам (19) и (21) § 4 мы имеем

$$\int_0^\infty x^{s+2} e^{-x} [Q_p^{*s}(x)]^2 dx = 6p^2 + 6p(s+1) + (s+1)(s+2). \quad (14)$$

Поэтому собственные значения в первом приближении будут

$$a_1 = n_1 + \frac{|m|+1}{2} - \frac{g_1}{4} [6n_1^2 + 6n_1(|m|+1) + (|m|+1)(|m|+2)], \quad (15)$$

$$b_1 = n_2 + \frac{|m|+1}{2} + \frac{g_1}{4} [6n_2^2 + 6n_2(|m|+1) + (|m|+1)(|m|+2)]. \quad (16)$$

Сумма этих выражений равна

$$a_1 + b_1 = n + \frac{3}{2} g_1 n(n_2 - n_1), \quad (17)$$

где n имеет значение (13). На основании (4) и (6) мы имеем, следовательно, приближенное равенство

$$\frac{1}{\sqrt{-2E}} = n + \frac{3}{2} gn(n_2 - n_1) \cdot \frac{1}{(\sqrt{-2E})^3}. \quad (18)$$

Здесь мы можем в поправочном члене заменить $\sqrt{-2E}$ его приближенным значением $1/n$. Мы получим

$$\frac{1}{\sqrt{-2E}} = n + \frac{3}{2} gn^4(n_2 - n_1). \quad (19)$$

Решая это уравнение относительно E , получим в том же приближении

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2} gn(n_2 - n_1). \quad (20)$$

Таким образом, уровни энергии фактически зависят лишь от двух квантовых чисел: от главного квантового числа n и от разности $n_2 - n_1$. При данном n эта разность может принимать все значения от $-(n-1)$ до $n-1$. Придавая ей все допустимые значения, получим искомое расщепление терма во внешнем электрическом поле. Формула (20) находится в хорошем согласии с опытом.

Мы видели, что состояние электрона в невозмущенном атоме водорода может быть описано либо при помощи квантовых чисел n, l, m (сферические координаты), либо при помощи квантовых чисел n_1, n_2, m (параболические координаты). Так как собственные функции ψ_{nlm} не совпадают с собственными функциями $\psi'_{n_1 n_2 m}$ (одни являются линейными комбинациями других с теми же значениями n и m), то состояния (nlm) и $(n_1 n_2 m)$ будут разными. Может возникнуть вопрос: в каком же состоянии находится в самом деле электрон в невозмущенном атоме водорода? На этот вопрос можно дать следующий ответ. О состоянии атома мы можем судить, измеряя его энергию E . Так как невозмущенная энергия зависит только от n , то в невозмущенном атоме с определенной энергией только это квантовое число имеет определенное значение, тогда как, например, n_1, n_2 и m в отдельности остаются не только неизвестными, но и физически неопределенными. Все, что мы можем сказать о волновой функции такого атома — это, что она является линейной комбинацией собственных функций с данными n и разными значениями других квантовых чисел (причем эта комбинация может быть выражена как через ψ_{nlm} , так и через $\psi'_{n_1 n_2 m}$). Чтобы сделать, например, разность $n_1 - n_2$ определенной, нужно оказать на атом определенное физическое воздействие, а именно, поместить его в электрическое поле. Когда это сделано и разность $n_1 - n_2$ измерена, то состояние электрона фиксировано уже с большей оп-

ределенностью, и мы можем утверждать, что его волновая функция выражается через собственные функции не только с определенным n , но и с определенным значением разности $n_1 - n_2$. Таким образом, различие в получаемых состояниях имеет своей причиной не математический произвол (тот или иной выбор координат или собственных функций), а то или иное физическое воздействие на атом.

§ 14. Рассеяние α -частиц. Постановка задачи

Положим, что в начале координат находится тяжелое ядро атома и со стороны отрицательных z (будем говорить, слева) падает на него плоская волна, представляющая α -частицу с определенным количеством движения $p_z = p > 0$ и энергией E . Волна претерпевает дифракцию; справа (при $z > 0$) на плоскую волну налагается расходящаяся волна, идущая от рассеивающего центра. Это значит, что α -частица «отчасти» проходит мимо рассеивающего центра, «отчасти» отклоняется им (это нужно понимать в смысле принципа наложения состояний). Для большей наглядности мы можем вообразить себе много рассеивающих центров и целый поток α -частиц; слева весь поток будет идти в направлении положительной оси z (направо), а справа он разобьется на два потока: прошедший и рассеянный.

Наша цель — описать это явление посредством волновой функции ψ и найти отношение плотности отклоненного потока к плотности падающего в зависимости от угла отклонения.

Обозначим через $2e$ и m_α заряд и массу α -частицы, через Ne и M заряд и массу тяжелого ядра и положим

$$\mu = \frac{m_\alpha M}{m_\alpha + M}. \quad (1)$$

При столкновении α -частицы с атомом тяжелого элемента главную роль играет Кулоново отталкивание между α -частицей и ядром, тогда как роль электронной оболочки атома незначительна. Поэтому мы можем потенциальную энергию положить равной

$$U(r) = \frac{2Ne^2}{r}. \quad (2)$$

Уравнение Шредингера нашей задачи будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi + \frac{2Ne^2}{r} \psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (3)$$

Мы будем рассматривать состояние α -частицы с определенной энергией

$$E = \frac{p^2}{2\mu}, \quad (4)$$

где p — количество движения частицы на бесконечности, и предположим, что момент количества движения частицы вокруг оси z равен нулю, так что волновая функция не зависит от угла φ

По условию при отрицательных z и больших r волновая функция должна представлять плоскую волну

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(zp - Et)} \quad (5)$$

при $-\infty < z < 0$ и $r \rightarrow \infty$. Кроме того, чтобы сделать решение однозначным, мы должны формулировать как особое условие отсутствие сферических волн, приходящих из бесконечности.

Так как энергия частицы имеет определенное значение, мы можем положить

$$\psi = \psi^0 e^{-\frac{i}{\hbar} Et}, \quad (6)$$

где ψ^0 не зависит от t и удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi^0 + \frac{2Ne^2}{r} \psi^0 = E \psi^0. \quad (7)$$

Для упрощения коэффициентов уравнения введем в качестве единицы длины величину

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{2Ne^2\mu}, \quad (8)$$

так что новыми координатами будут

$$x' = \frac{x}{r_0}, \quad y' = \frac{y}{r_0}, \quad z' = \frac{z}{r_0}, \quad r' = \frac{r}{r_0}, \quad (9)$$

и положим

$$E = \varepsilon \frac{2Ne^2}{r_0}. \quad (10)$$

Уравнение (7) напишется

$$-\frac{1}{2} \Delta' \psi^0 + \frac{1}{r'} \psi^0 = \varepsilon \psi^0, \quad (11)$$

а условие (5) примет вид

$$\psi^0 \sim e^{i\sqrt{2\varepsilon} z'} \quad (12)$$

при $-\infty < z' < 0$ и $r' \rightarrow \infty$.

§ 15. Решение уравнений

Так как по условиям задачи ось z играет особую роль, мы введем параболические координаты

$$u = r' + z', \quad v = r' - z'. \quad (1)$$

Мы можем здесь воспользоваться вычислениями § 12 и заимствовать отсюда уравнение (16) § 12 со следующими изменениями. Во-первых, Кулонова энергия имеет у нас обратный знак, так что член $+1$ нужно заменить на -1 ; во-вторых, мы должны положить $g = 0$ и, в-третьих, принять во внимание, что ψ^0 не зависит от угла φ . Имея это в виду, мы получим

$$\frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial \psi^0}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(v \frac{\partial \psi^0}{\partial v} \right) + \left[-1 + \frac{1}{2} \varepsilon (u + v) \right] \psi^0 = 0. \quad (2)$$

Условие на бесконечности напишется в параболических координатах

$$\psi^0 \sim e^{i \sqrt{2\varepsilon} \frac{u-v}{2}} \quad (3)$$

при $v \rightarrow \infty$ и всех значениях u .

Этому условию можно удовлетворить только, если

$$\psi^0 = e^{i \sqrt{\frac{\varepsilon}{2}} u} V, \quad (4)$$

где V не зависит от u и удовлетворяет предельному условию

$$V \sim e^{-i \sqrt{\frac{\varepsilon}{2}} v} \quad \text{при } v \rightarrow \infty. \quad (5)$$

Подставляя выражение (4) в (2), мы убедимся, что оно действительно будет решением, если только V удовлетворяет уравнению

$$\frac{d}{dv} \left(v \frac{dV}{dv} \right) + \left(i \sqrt{\frac{\varepsilon}{2}} - 1 + \frac{1}{2} \varepsilon v \right) V = 0. \quad (6)$$

Так как $\varepsilon > 0$, мы можем положить здесь

$$\sqrt{2\varepsilon} v = v_1, \quad (7)$$

после чего получим

$$\frac{d}{dv_1} \left(v_1 \frac{dV}{dv_1} \right) + \left(\frac{i}{2} - \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} + \frac{1}{4} v_1 \right) V = 0. \quad (8)$$

Это уравнение совпадает с тем, которое мы подробно исследовали в §§ 7 и 8, а именно,

$$\frac{d}{dx_1} \left(x_1 \frac{dy}{dx_1} \right) + \left(\frac{x_1}{4} + \lambda_1 - \frac{s^2}{4x_1} \right) y = 0. \quad [(4) \text{ § 7}]$$

В нашем случае

$$\lambda_1 = \frac{i}{2} - \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}}, \quad s = 0, \quad x_1 = v_1. \quad (9)$$

Полагая для удобства

$$\frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} = b, \quad \lambda_1 = \frac{i}{2} - b, \quad (10)$$

мы можем, на основании (6) и (8) § 7, написать решение уравнения (8), конечное при $v_1 = 0$, в виде

$$V = ce^{-\frac{iv_1}{2}} F(-ib, 1; iv_1) = \\ = ce^{-\frac{iv_1}{2}} \left\{ 1 + \frac{(-ib)}{1^2} iv_1 + \frac{(-ib)(-ib+1)}{1^2 \cdot 2^2} (iv_1)^2 + \dots \right\}. \quad (11)$$

Постоянную c нам нужно определить из условия (5), т. е.

$$V \sim e^{-i \frac{v_1}{2}} \quad \text{при} \quad v_1 \rightarrow \infty. \quad (12)$$

Для этого мы должны воспользоваться асимптотическим выражением для ряда F , выведенным нами в § 8 (формула (10) § 8). Для наших значений параметров мы будем иметь

$$V = \frac{ce^{\frac{\pi}{2}b}}{\Gamma(1+ib)} e^{-i\left(\frac{v_1}{2} - b \lg v_1\right)} F_{20}\left(-ib, -ib; \frac{i}{v_1}\right) - \\ - \frac{cbe^{\frac{\pi}{2}b}}{\Gamma(1-ib)} \frac{1}{v_1} e^{i\left(\frac{v_1}{2} - b \lg v_1\right)} F_{20}\left(1+ib, 1+ib; -\frac{i}{v_1}\right), \quad (13)$$

где F_{20} суть формальные ряды, составленные по закону (9) § 8. Мы видим, что условие (12) будет приближенно выполняться, если мы положим

$$c = e^{-\frac{\pi}{2}b} \Gamma(1+ib). \quad (14)$$

Перейдем теперь к координатам r' , z' и составим функцию ψ^0 . На основании (1), (4) и (7) получаем для ψ^0 следующие выражения.

Для малых $v = r' - z'$

$$\psi^0 = e^{-\frac{\pi}{2}b} \Gamma(1+ib) e^{\frac{iz'}{b}} \left\{ 1 + \frac{(-ib)}{1^2} \cdot i \cdot \frac{r' - z'}{b} + \right. \\ \left. + \frac{(-ib)(-b+1)}{(1 \cdot 2)^2} \left[\frac{i}{b} (r' - z') \right]^2 + \dots \right\} \quad (15)$$

и для больших $v = r' - z'$

$$\psi^0 = e^{i \frac{z'}{b}} e^{ib \lg \left(\frac{r' - z'}{b} \right)} \left\{ 1 + \frac{(-ib)^2}{1} \frac{ib}{r' - z'} + \dots \right\} - \\ - \frac{\Gamma(1+ib)}{\Gamma(1-ib)} \frac{b^2}{r' - z'} e^{\frac{ir'}{b}} e^{-ib \lg \left(\frac{r' - z'}{b} \right)} \{ 1 + \dots \}. \quad (16)$$

Заметим, что входящий в эти формулы параметр b пропорционален длине волны.

§ 16. Формула Резерфорда

Формула (16) § 15 дает полное решение нашей задачи. На больших расстояниях от атома и не слишком близко от оси z (на расстоянии по крайней мере в несколько длин волн от нее) волновая функция состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое, приближенно равное

$$\psi_1^0 = e^{\frac{iz}{b} + ib \lg \left(\frac{r' - z'}{b} \right)}, \quad (1)$$

представляет прошедшую плоскую волну, соответствующую неотклоненному потоку частиц. Второе слагаемое, приближенно равное

$$\psi_2^0 = -b^2 \frac{\Gamma(1+ib)}{\Gamma(1-ib)} \frac{e^{\frac{ir'}{b}}}{r' - z'} e^{-ib \lg \left(\frac{r' - z'}{b} \right)}, \quad (2)$$

представляет рассеянную сферическую волну, соответствующую отклоненному потоку частиц.

Чтобы судить об относительной интенсивности отклоненного и неотклоненного потоков частиц, составим из (1) и (2) по формулам (10) и (11) § 2 гл. III величину, пропорциональную вектору тока. Мы получим

$$\mathbf{S}_1 = \text{grad}' \left(\frac{z'}{b} + b \lg \frac{r' - z'}{b} \right), \quad (3)$$

$$\mathbf{S}_2 = \frac{b^4}{(r' - z')^2} \text{grad} \left(\frac{r'}{b} - b \lg \frac{r' - z'}{b} \right). \quad (4)$$

Мы видим, что вектор \mathbf{S}_1 направлен на больших расстояниях по оси z , а вектор \mathbf{S}_2 — вдоль радиус-вектора от рассеивающего центра.

Если мы обозначим через $nd\sigma$ число частиц, проходящих в единицу времени сквозь поверхности $d\sigma$, а через $\Phi d\omega$ число частиц, проходящих в единицу времени в телесном угле $d\omega$ (с вершиной в рассеивающем центре), то, на основании (3) и (4), мы будем иметь

$$\Phi = nr_0^2 \left(\frac{r'}{r' - z'} \right)^2 b^4. \quad (5)$$

Обозначим через ϑ угол отклонения потока частиц, так что

$$z' = r' \cos \vartheta. \quad (6)$$

Формула (5) напишется тогда:

$$\Phi = \frac{nr_0^2 b^4}{4 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \quad (7)$$

или, если мы подставим вместо r_0 и b их значения, согласно (8), (10) § 15 и (10) § 16, то

$$\Phi = n \left(\frac{Ne^2}{2E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \vartheta/2}. \quad (8)$$

Эта формула выведена Резерфордом на основании классической механики и была проверена им на опыте. Закон обратной пропорциональности четвертой степени синуса от половины угла отклонения вполне подтвердился.

§ 17. Теорема вириала в классической и квантовой механике

В классической механике для финитного движения материальных точек (т. е. для такого движения, в котором их координаты и, разумеется, скорости остаются все время конечными) имеет место теорема вириала, согласно которой среднее значение кинетической энергии T связано со средним значением «вириала», т. е. некоторого выражения, линейного относительно производных от потенциальной энергии U по прямоугольным координатам, с коэффициентами, пропорциональными этим координатам. В случае одной материальной точки мы имеем для вириала выражение

$$V = x \frac{\partial U}{\partial x} + y \frac{\partial U}{\partial y} + z \frac{\partial U}{\partial z}, \quad (1)$$

где U — потенциальная энергия. Но из уравнений движения

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad m\ddot{y} = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad m\ddot{z} = -\frac{\partial U}{\partial z} \quad (2)$$

вытекает, что

$$V = -m(x\ddot{x} + y\ddot{y} + z\ddot{z}). \quad (3)$$

С другой стороны, мы имеем

$$\frac{d}{dt}(x^2 + y^2 + z^2) = 2(x\dot{x} + y\dot{y} + z\dot{z}), \quad (4)$$

$$\frac{d^2}{dt^2}(x^2 + y^2 + z^2) = 2(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + 2(x\ddot{x} + y\ddot{y} + z\ddot{z}) \quad (5)$$

или

$$\frac{d^2}{dt^2}(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{4}{m} T - \frac{2}{m} V. \quad (6)$$

Но легко видеть, что среднее по времени от левой части выражения (6) равно нулю (это есть разность значений выражения (4) для двух далеко отстоящих моментов времени, деленная на промежуток времени между ними).

Таким образом,

$$2T_{\text{ср}} = V_{\text{ср}}. \quad (7)$$

В этом и заключается теорема вириала классической механики для случая материальной точки. Она легко может быть обобщена на случай системы материальных точек.

Если потенциальная энергия U есть однородная функция степени ρ от координат, то, согласно (1), мы будем иметь

$$V = \rho U \quad (8)$$

и, следовательно,

$$2T_{\text{ср}} = \rho U_{\text{ср}}. \quad (9)$$

Переходим теперь к квантовой механике. Среднему по времени от некоторой классической величины можно сопоставить в квантовой механике математическое ожидание квантового аналога этой величины в состоянии с определенной энергией. Покажем, что при таком сопоставлении в квантовой механике действительно будет иметь место соотношение, аналогичное теореме вириала классической механики.

Уравнение Шредингера для материальной точки (а также для системы материальных точек) может быть получено из вариационного начала

$$\delta I = 0, \quad (10)$$

где

$$I = \int \bar{\psi} (T + U - E) \psi d\tau, \quad (11)$$

причем T есть оператор кинетической энергии, U есть потенциальная энергия, а E — параметр энергии.

Мы ограничимся здесь случаем одной материальной точки. Тогда

$$T\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi, \quad (12)$$

где Δ есть оператор Лапласа.

Если функция ψ нормирована так, что

$$\int \bar{\psi} \psi d\tau = 1, \quad (13)$$

то величина

$$T_0 = \int \bar{\psi} T \psi d\tau \quad (14)$$

есть математическое ожидание кинетической энергии, а величина

$$U_0 = \int \bar{\psi} U \psi d\tau \quad (15)$$

— математическое ожидание потенциальной энергии.

Теорема вириала может быть сформулирована следующим образом,

Если волновая функция ψ принадлежит к точечному спектру *) и потенциальная энергия есть однородная функция степени ρ от координат, так что

$$U(\lambda r) = \lambda^\rho U(r), \quad (16)$$

то имеет место равенство

$$2T_0 = \rho U_0, \quad (17)$$

т. е. удвоенное математическое ожидание кинетической энергии равно умноженному на ρ математическому ожиданию потенциальной энергии.

Для доказательства заменим в $\psi(r)$ координаты r величинами, им пропорциональными ($r \rightarrow \lambda r$), и рассмотрим функцию

$$\psi^*(r, \lambda) = \lambda^{3/2} \psi(\lambda r), \quad (18)$$

которая при условии (13) также будет нормирована на единицу. Подставим ψ^* в интеграл действия (11) и обозначим через T_0^* и U_0^* математические ожидания кинетической и потенциальной энергии в состоянии, описываемом функцией ψ^* . Так как при замене x, y, z на $\lambda x, \lambda y, \lambda z$ (т. е. при изменении масштаба) оператор T переходит в $\lambda^2 T$, а условие нормировки для ψ^* будет то же как для ψ , мы получим

$$T_0^* = \int \bar{\psi}^* T \psi^* d\tau = \lambda^2 T_0, \quad (19)$$

а также

$$U_0^* = \int \bar{\psi}^* U \psi^* d\tau = \int \bar{\psi}(r) U\left(\frac{r}{\lambda}\right) \psi(r) d\tau \quad (20)$$

и, в силу однородности функции U ,

$$U_0^* = \lambda^{-\rho} U_0. \quad (21)$$

Интеграл действия (11) будет равен

$$I = \lambda^2 T_0 + \lambda^{-\rho} U_0 - E. \quad (22)$$

Приравнявая нулю его вариацию по параметру λ , получим

$$\delta I = (2\lambda T_0 - \rho \lambda^{-\rho-1} U_0) \delta \lambda = 0. \quad (23)$$

Но решение вариационной задачи получается при $\lambda = 1$. Отсюда

$$2T_0 = \rho U_0, \quad (24)$$

что и требовалось доказать.

*) Это соответствует требованию финитности движения.

В общем случае произвольной потенциальной энергии мы будем иметь

$$2T_0 = - \left(\frac{\partial U_0^*}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=1} = \text{м. о.} \left(x \frac{\partial U}{\partial x} + y \frac{\partial U}{\partial y} + z \frac{\partial U}{\partial z} \right) = \text{м. о.} V. \quad (25)$$

Наши рассуждения легко переносятся на случай системы частиц при условии однородности операторов T и U , выражаемой формулами (19) и (21).

Соотношение, выражающее теорему вириала, удовлетворяется не только точным, но и приближенным решением задачи, если только решение получено по вариационному способу, допускающему вариацию масштаба. Под вариацией масштаба мы разумеем преобразование волновой функции вида (18) (с соответствующим обобщением для многих частиц) и последующее определение параметра λ из вариационного начала. Таким свойством обладает, в частности, получаемый из вариационного начала способ «самосогласованного поля», рассмотренный в части IV этой книги.

§ 18. Замечания о принципе наложения и о вероятностном толковании волновой функции

Мы рассмотрели в §§ 14, 15 и 16 задачу о столкновении частицы с тяжелым ядром атома. Задача эта представляет особый интерес ввиду того, что дает наглядное представление о физическом смысле волновой функции.

Как мы знаем, волновая функция $\psi(x, y, z, t)$ служит для описания состояния одной частицы. Состояние может быть таково, что данная физическая величина может не иметь определенного значения. Пусть, например, волновая функция свободной частицы равна

$$\psi = \left(c_1 e^{\frac{i}{\hbar} x p} + c_2 e^{\frac{i}{\hbar} y p} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t}. \quad (1)$$

В этом состоянии энергия равна

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (2)$$

но направление движения не имеет определенного значения; если поставить опыт, позволяющий констатировать направление движения (например, при помощи определенным образом ориентированной диафрагмы с отверстием) и повторять его много раз, то окажется, что существует вероятность обнаружить частицу движущейся вдоль оси x со скоростью $v = p/m$, а также вероятность обнаружить частицу движущейся вдоль оси y с той же самой скоростью. Иначе говоря, в состоянии, описываемом волновой функцией (1), частица имеет потенциальную

возможность быть обнаруженной движущейся в том или в ином из указанных двух направлений. Разумеется, это означает совсем другое состояние, чем то, которое соответствовало бы движению по равнодействующей; если бы частица двигалась по биссектрисе угла между осями x и y со скоростью, соответствующей энергии (2), то ее волновая функция равнялась бы

$$\psi = c_3 e^{\frac{i}{\hbar} \frac{x+y}{\sqrt{2}} p} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} Et}, \quad (3)$$

а это выражение совершенно отлично от (1). Возможность состояний, в которых данная величина не имеет определенного значения, и которые получаются наложением состояний с определенным значением этой величины (принцип наложения состояний), является самой характерной чертой квантовой механики, коренным образом отличающей ее от механики классической. Описать такого рода «смешанное» состояние одной частицы на языке классической теории совершенно невозможно; необходимость же принять принцип наложения состояний вытекает хотя бы из того факта, что лишь на основании этого принципа можно вывести из общего источника двойственный характер света и вещества, проявляющихся как в виде волн, так и в виде частиц. В первоначальной форме волновой механики волновая функция толковалась как некоторая волна в пространстве, соответствующая собранию частиц, способных претерпевать дифракцию (волна де Бройля). На этой основе истолковывался для волновой функции принцип наложения. Так, например, в формуле (1) член

$$c_1 e^{\frac{i}{\hbar} \left(xp - \frac{p^2}{2m} t \right)}$$

соответствовал волне, изображавшей поток частиц, движущихся в направлении оси x со скоростью $v = p/m$, а второй член, как такой же поток, направленный по оси y . Вся волновая функция (1) представляла бы тогда наложение этих двух потоков; плотности их относятся друг к другу, как квадраты модулей амплитуд, т. е. как $|c_1|^2 : |c_2|^2$.

Толкование волновой функции по де Бройлю, хотя и обладает наглядностью, но является, строго говоря, неточным: «потоки» могут интерферировать между собой и их наложение следует понимать как наложение волновых функций, их представляющих. Кроме того, мы знаем, что волновая функция описывает состояние одной частицы (а не потока частиц) и должна быть истолкована на основе понятия потенциальной возможности для тех или иных результатов опытов (измерений) над частицей. Об этом мы уже говорили в § 6 гл. IV ч. I. Мы выяснили там, что элементом статистического коллектива не может быть

квантовый объект. Поэтому не имеет смысла вводить в рассмотрение «ансамбли» из таких объектов, понимаемые в смысле обычной статистической физики. Если уже считать, что само понятие вероятности предполагает наличие некоторого ансамбля, то таковым может быть только ансамбль из результатов определенным образом поставленных опытов.

Вернемся к волновой функции вида (1). Рассматривая ее с точки зрения понятия потенциальной возможности, мы можем составить выражения для вероятностей обнаружить частицу движущейся в направлении оси x и в направлении оси y , если она первоначально находилась в состоянии (1). Вероятности эти будут пропорциональны квадратам модулей амплитуд и их отношение будет равно $|c_1|^2 : |c_2|^2$. Этот результат согласуется с тем, какой получается из рассмотрения волн де Бройля как описывающих потоки частиц, если понимать слово «потока» не слишком буквально и допускать возможность взаимного уничтожения этих потоков в результате интерференции волн, их образующих.

ТЕОРИЯ ПАУЛИ

§ 1. Момент количества движения электрона

В § 7 гл. II мы рассматривали операторы момента количества движения, составленные из операторов для координат и для количества движения по формулам

$$\left. \begin{aligned} m_x &= yp_z - zp_y, \\ m_y &= zp_x - xp_z, \\ m_z &= xp_y - yp_x. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Эти операторы можно сопоставить моменту количества движения материальной точки с тремя степенями свободы, соответствующими движению в пространстве. Поведение электрона в магнитном поле, а также свойства систем, составленных из многих электронов (например, электронной оболочки атома), показали, что электрон обладает также некоторой внутренней степенью свободы, связанной с его собственным моментом количества движения, не зависящим от движения его в пространстве. Эту внутреннюю степень свободы (и соответствующий ей собственный момент количества движения электрона) принято называть английским словом («спин» *).

Свойства собственного (спинового) момента количества движения электрона можно изучать исходя из перестановочных соотношений для обычного (орбитального) момента количества движения

$$\left. \begin{aligned} m_y m_z - m_z m_y &= i\hbar m_x, \\ m_z m_x - m_x m_z &= i\hbar m_y, \\ m_x m_y - m_y m_x &= i\hbar m_z, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

если считать, что спиновый момент удовлетворяет тем же перестановочным соотношениям, и ввести гипотезу о том, что операторы для каждой из составляющих спинового момента электрона имеют два и только два собственных значения, которые отличаются лишь знаком.

*) Первоначальный смысл английского глагола «to spin» есть «вертеть веретено».

Операторы для составляющих спинового момента можно положить равными

$$(m_x)_{\text{сп}} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad (m_y)_{\text{сп}} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \quad (m_z)_{\text{сп}} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z, \quad (3)$$

где $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ — самосопряженные операторы, имеющие простые собственные значения, равные ± 1 . Множитель $1/2$ вытекает из требования, чтобы операторы (3) удовлетворяли соотношениям (2).

При вычислении спина в единицах \hbar (а не $\hbar/2$) удобно пользоваться вместо $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ операторами

$$s_x = \frac{1}{2} \sigma_x, \quad s_y = \frac{1}{2} \sigma_y, \quad s_z = \frac{1}{2} \sigma_z.$$

Эти операторы будут применяться в части IV при рассмотрении многоэлектронной задачи.

Перестановочные соотношения для операторов $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y &= 2i \sigma_x, \\ \sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z &= 2i \sigma_y, \\ \sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x &= 2i \sigma_z. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Но мы имеем тождественно

$$\sigma_x^2 \sigma_z - \sigma_z \sigma_x^2 = \sigma_x (\sigma_x \sigma_z - \sigma_z \sigma_x) + (\sigma_x \sigma_z - \sigma_z \sigma_x) \sigma_x$$

и, вследствие предыдущих соотношений,

$$\sigma_x^2 \sigma_z - \sigma_z \sigma_x^2 = -2i (\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x).$$

Согласно нашей гипотезе, собственные значения σ_x равны ± 1 , так что σ_x^2 имеет единственное собственное значение $\sigma_x^2 = 1$ и будет уже не оператором, а числом, коммутирующим с любым оператором, в том числе с оператором σ_z . Поэтому правая часть последнего уравнения равна нулю. Записывая это равенство вместе с двумя аналогичными равенствами, мы будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \sigma_y \sigma_z + \sigma_z \sigma_y &= 0, \\ \sigma_z \sigma_x + \sigma_x \sigma_z &= 0, \\ \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Сопоставляя равенства (4) и (5), мы получаем

$$\left. \begin{aligned} \sigma_y \sigma_z &= -\sigma_z \sigma_y = i \sigma_x, \\ \sigma_z \sigma_x &= -\sigma_x \sigma_z = i \sigma_y, \\ \sigma_x \sigma_y &= -\sigma_y \sigma_x = i \sigma_z. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Кроме того, мы имеем

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1. \quad (7)$$

Величины σ_x , σ_y , σ_z можно рассматривать либо как матрицы, состоящие из двух строк и столбцов, либо как операторы, действующие на функцию от некоторой новой (дополнительной к координатам) переменной σ , принимающей только два значения, например значения $\sigma = \pm 1$. Обозначая эту функцию через $\psi(\mathbf{r}, \sigma)$, где \mathbf{r} есть совокупность трех пространственных координат, мы можем удовлетворить соотношениям (6) и (7), положив, например,

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x \psi(\mathbf{r}, \sigma) &= \psi(\mathbf{r}, -\sigma), \\ \sigma_y \psi(\mathbf{r}, \sigma) &= -i\sigma \psi(\mathbf{r}, -\sigma), \\ \sigma_z \psi(\mathbf{r}, \sigma) &= \sigma \psi(\mathbf{r}, \sigma). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Если записать функцию ψ в виде столбика

$$\psi = \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где $\xi = \psi(2, +1)$ и $\eta = \psi(2, -1)$, то предыдущие формулы напишутся

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \eta \\ \xi \end{pmatrix}, \\ \sigma_y \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -i\eta \\ i\xi \end{pmatrix}, \\ \sigma_z \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \xi \\ -\eta \end{pmatrix}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Таким образом, операторы σ_x , σ_y , σ_z принимают форму матриц

$$\sigma_x = \sigma_1, \quad \sigma_y = \sigma_2, \quad \sigma_z = \sigma_3, \quad (11)$$

где

$$\sigma_1 = \begin{Bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Bmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{Bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{Bmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{Bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Bmatrix}. \quad (12)$$

Эти матрицы носят название матриц Паули (Pauli). Выбор матриц для операторов σ_x , σ_y , σ_z определен лишь с точностью до канонического преобразования (соответствующего линейной подстановке над величинами ξ , η). Поэтому, если, как это принято в литературе, понимать под σ_1 , σ_2 , σ_3 численные матрицы (12), а сохранить за σ_x , σ_y , σ_z физический смысл, вытекающий из формул (8), то равенства (11) не являются обязательными, но могут быть заменены другими эквивалентными равенствами.

Операторы σ_x , σ_y , σ_z , удовлетворяющие уравнениям (6) и (7), обладают векториальным характером в том смысле, что если мы введем три линейные комбинации

$$\left. \begin{aligned} \sigma'_x &= l_1 \sigma_x + m_1 \sigma_y + n_1 \sigma_z, \\ \sigma'_y &= l_2 \sigma_x + m_2 \sigma_y + n_2 \sigma_z, \\ \sigma'_z &= l_3 \sigma_x + m_3 \sigma_y + n_3 \sigma_z, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где l_k , m_k , n_k ($k = 1, 2, 3$) суть косинусы углов между двумя системами прямоугольных координат, то новые операторы σ'_x , σ'_y , σ'_z будут обладать такими же свойствами (6) и (7), как и старые σ_x , σ_y , σ_z . Отсюда следует, что если мы будем рассматривать эти величины как составляющие вектора, то проекции этого вектора на любое направление будут иметь собственные значения ± 1 . Заметим, что если мы, согласно (11), возьмем в качестве σ_x , σ_y , σ_z матрицы (12), то выражения (13) дают самый общий вид матриц с двумя строками и столбцами, удовлетворяющих условиям (6) и (7).

Три матрицы (12) вместе с единичной матрицей образуют полную систему в том смысле, что всякую матрицу с двумя строками и столбцами (т. е. с 4 элементами) можно выразить в виде линейных комбинаций этих четырех с численными коэффициентами. Если заданная матрица — самосопряженная, то эти коэффициенты будут вещественными.

Переходим к построению операторов для полного момента количества движения. Приняв для операторов спинного момента количества движения выражения (3), мы приходим к выводу, что операторы для полного момента количества движения электрона имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M}_x &= m_x + \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \\ \mathcal{M}_y &= m_y + \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \\ \mathcal{M}_z &= m_z + \frac{\hbar}{2} \sigma_z. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

По общему свойству момента количества движения, операторы для результирующего момента количества движения удовлетворяют тем же перестановочным соотношениям, как и операторы для слагаемых, так что мы должны иметь, аналогично (2),

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M}_y \mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z \mathcal{M}_y &= i\hbar \mathcal{M}_x, \\ \mathcal{M}_z \mathcal{M}_x - \mathcal{M}_x \mathcal{M}_z &= i\hbar \mathcal{M}_y, \\ \mathcal{M}_x \mathcal{M}_y - \mathcal{M}_y \mathcal{M}_x &= i\hbar \mathcal{M}_z. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Равенства (15) можно проверить и непосредственно, используя

соотношения (2) и (4) для m_x , m_y , m_z и для σ_x , σ_y , σ_z и тот факт, что орбитальный и спиновый моменты количества движения между собой коммутируют.

Из составляющих орбитального и спинового момента количества движения можно построить такую билинейную комбинацию, которая коммутировала бы с каждой из составляющих полного момента количества движения. В самом деле, положим

$$\mathcal{M} = \sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z + \hbar \quad (16)$$

или, что то же самое,

$$\mathcal{M} = \sigma_x \mathcal{M}_x + \sigma_y \mathcal{M}_y + \sigma_z \mathcal{M}_z - \frac{1}{2} \hbar. \quad (16^*)$$

Мы имеем по свойству m_x , m_y , m_z

$$\mathcal{M} m_x - m_x \mathcal{M} = -i\hbar (\sigma_y m_z - \sigma_z m_y)$$

и по свойству σ_x , σ_y , σ_z

$$\frac{\hbar}{2} (\mathcal{M} \sigma_x - \sigma_x \mathcal{M}) = i\hbar (\sigma_y m_z - \sigma_z m_y).$$

Складывая эти два равенства, получаем в правой части нуль. Выражение в левой части и аналогичные выражения для составляющих по осям y и z можно записать в виде

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M} \mathcal{M}_x - \mathcal{M}_x \mathcal{M} &= 0, \\ \mathcal{M} \mathcal{M}_y - \mathcal{M}_y \mathcal{M} &= 0, \\ \mathcal{M} \mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z \mathcal{M} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Установим связь между оператором \mathcal{M} и применяемым в теории Шредингера оператором для квадрата орбитального момента количества движения. Мы имеем

$$\mathcal{M}^2 - \mathcal{M} \hbar = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2. \quad (18)$$

С другой стороны, если мы возьмем сумму квадратов операторов (14) для составляющих полного момента количества движения и воспользуемся соотношением (18), мы получим

$$\mathcal{M}_x^2 + \mathcal{M}_y^2 + \mathcal{M}_z^2 = \mathcal{M}^2 - \frac{1}{4} \hbar^2. \quad (19)$$

Таким образом, квадрат вектора \mathcal{M}_x , \mathcal{M}_y , \mathcal{M}_z отличается от квадрата скаляра \mathcal{M} только слагаемым $\frac{1}{4} \hbar^2$. Мы будем называть оператор \mathcal{M} спиново-орбитальным скаляром момента количества движения.

Правая часть (18) есть оператор, встречающийся в теории Шредингера и не содержащий матриц Паули. Его собственные значения равны $\hbar^2 l(l+1)$, где l — целое положительное число

или нуль. Поэтому если мы обозначим собственные значения оператора \mathcal{M} через $\hbar k$, то будем иметь

$$k(k-1) = l(l+1), \quad (20)$$

откуда при данном l

$$k = -l \quad \text{или} \quad k = l+1. \quad (21)$$

Но величина k не может равняться нулю. В самом деле, из формулы (19) следует, что математическое ожидание оператора \mathcal{M}^2 в любом состоянии будет больше $\frac{1}{4}\hbar^2$. Поэтому уравнение

$$\mathcal{M}\psi = \hbar k\psi \quad (22)$$

для собственных функций оператора \mathcal{M} не может иметь собственного значения, равного нулю. Это значит, что при $l=0$ единственное возможное значение k есть $k=1$, а при $l \geq 1$ существуют два значения k , даваемые формулой (21).

§ 2. Операторы полного момента количества движения в сферических координатах

При рассмотрении задачи с центральной симметрией в теории Шредингера (гл. IV ч. II) мы нашли выражения для операторов орбитального момента количества движения в сферических координатах r, ϑ, φ , связанных с прямоугольными координатами x, y, z соотношениями

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta. \quad (1)$$

Положив

$$p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}, \quad p_\vartheta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \quad p_\varphi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (2)$$

мы имеем, согласно формулам [(2) § 3 гл. IV ч. II],

$$\left. \begin{aligned} m_x &= -\sin \varphi p_\vartheta - \operatorname{ctg} \vartheta \cos \varphi p_\varphi, \\ m_y &= \cos \varphi p_\vartheta - \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi p_\varphi, \\ m_z &= p_\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Собственные функции операторов квадрата момента количества движения и его составляющей по оси z удовлетворяют в теории Шредингера уравнениям

$$m^2\psi = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] = \hbar^2 l(l+1) \psi, \quad (4)$$

$$m_z \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = m \psi \quad (5)$$

и требованию однозначности на поверхности шара.

Переходя к полному моменту количества движения, включающему спин, мы введем по формулам (14) и (16) предыдущего параграфа операторы \mathcal{M}_z и \mathcal{M} . Будучи выражены через p_θ и p_φ , эти операторы принимают вид

$$\mathcal{M}_z = p_\varphi + \frac{\hbar}{2} \sigma_z, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{M} = & (-\sigma_x \sin \varphi + \sigma_y \cos \varphi) p_\theta + \\ & + (-\sigma_x \operatorname{ctg} \vartheta \cos \varphi - \sigma_y \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi + \sigma_z) p_\varphi + \hbar. \end{aligned} \quad (7)$$

Найдем общие собственные функции операторов \mathcal{M}_z и \mathcal{M} . Эти функции должны удовлетворять уравнениям

$$\mathcal{M}_z \psi = \hbar \left(m + \frac{1}{2} \right) \psi, \quad (8)$$

$$\mathcal{M} \psi = \hbar k \psi \quad (9)$$

и требованию однозначности на поверхности шара.

Собственные значения рассматриваемых операторов мы уже установили: при данном квантовом числе l , отличном от нуля, число k может принимать значения $k = -l$ и $k = l + 1$, а при $l = 0$ будет единственное значение $k = 1$. Квантовое число m то же, что и в теории Шредингера: оно принимает целые значения от $m = -l$ до $m = +l$.

Для упрощения выражений (6) и (7) для операторов \mathcal{M}_z и \mathcal{M} применим каноническое преобразование

$$L' = SLS^+, \quad \psi' = S\psi, \quad (10)$$

где

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} + i \sigma_z \sin \frac{\varphi}{2}, \quad S^+ = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sigma_z \sin \frac{\varphi}{2}. \quad (11)$$

Если до преобразования было

$$\sigma_x = \sigma_1, \quad \sigma_y = \sigma_2, \quad \sigma_z = \sigma_3, \quad (12)$$

$$\mathcal{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\hbar}{2} \sigma_3, \quad (13)$$

то после преобразования будет

$$\left. \begin{aligned} \sigma'_x &= \sigma_1 \cos \varphi - \sigma_2 \sin \varphi, \\ \sigma'_y &= \sigma_2 \sin \varphi + \sigma_1 \cos \varphi, \\ \sigma'_z &= \sigma_3, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

$$\mathcal{M}'_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (15)$$

Заменяя в формуле (7) операторы σ_x , σ_y , σ_z на σ'_x , σ'_y , σ'_z по формулам (14) и оператор p_φ на

$$p'_\varphi = S p_\varphi S^+ = p_\varphi - \frac{\hbar}{2} \sigma_3, \quad (16)$$

получим преобразованный оператор \mathcal{M} в виде

$$\mathcal{M}' = -\sigma_1 \operatorname{ctg} \vartheta p_\varphi + \sigma_2 \left(p_\vartheta - \frac{i\hbar}{2} \operatorname{ctg} \vartheta \right) + \sigma_3 p_\varphi + \frac{\hbar}{2}, \quad (17)$$

где под p_φ и p_ϑ разумеются операторы (2).

Для дальнейшего упрощения вида оператора \mathcal{M} применим к нему последовательно два преобразования. Во-первых, положим

$$\mathcal{M}'' = T \mathcal{M}' T^+, \quad \psi'' = T \psi', \quad (18)$$

где

$$T = \cos \frac{\vartheta}{2} + i\sigma_2 \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad T^+ = \cos \frac{\vartheta}{2} - i\sigma_2 \sin \frac{\vartheta}{2}. \quad (19)$$

Мы получим

$$\mathcal{M}'' = -\frac{\sigma_1}{\sin \vartheta} p_\varphi + \sigma_2 \left(p_\vartheta - \frac{i\hbar}{2} \operatorname{ctg} \vartheta \right). \quad (20)$$

Во-вторых положим

$$\mathcal{M}^* = \sqrt{\sin \vartheta} \mathcal{M}'' \frac{1}{\sqrt{\sin \vartheta}}, \quad \psi^* = \sqrt{\sin \vartheta} \psi'', \quad (21)$$

после чего преобразованный оператор \mathcal{M} примет вид

$$\mathcal{M}^* = -\frac{\sigma_1}{\sin \vartheta} p_\varphi + \sigma_2 p_\vartheta \quad (22)$$

значительно более простой, чем вид исходного оператора (7). Оператор же \mathcal{M}'_z в результате преобразований (18) и (21) не изменился, так что мы имеем

$$\mathcal{M}'_z = p_\varphi. \quad (23)$$

Рассматривая ψ как двухкомпонентную волновую функцию на поверхности шара [см. (9) § 1]

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (24)$$

и полагая

$$|\psi|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2, \quad (25)$$

мы можем принять в качестве условия нормировки соотношение

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1. \quad (26)$$

Тот же вид будет иметь условие нормировки для функций ψ' и ψ'' . Для функции же ψ^* , отличающейся от ψ'' множителем

$\sqrt{\sin \vartheta}$, условие нормировки будет

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi^*|^2 d\vartheta d\varphi = 1. \quad (27)$$

Требование однозначности будет относиться только к исходной волновой функции. Что касается преобразованных волновых функций, то вследствие того, что операторы преобразования (11) содержат линейно $\sin \frac{\varphi}{2}$ и $\cos \frac{\varphi}{2}$, они будут менять знак при увеличении φ на 2π и, следовательно, будут двузначными функциями точки в пространстве.

Уравнения (8) и (9) для собственных функций операторов \mathcal{M}_z и \mathcal{M} напишутся теперь:

$$p_\varphi \psi^* = \hbar \left(m + \frac{1}{2}\right) \psi^*, \quad (28)$$

$$-\frac{\sigma_1}{\sin \vartheta} p_\varphi \psi^* + \sigma_2 p_\vartheta \psi^* = \hbar k \psi^*. \quad (29)$$

§ 3. Шаровые функции со спином

Если писать двухкомпонентную волновую функцию ψ^* в виде столбца

$$\psi^* = \begin{pmatrix} Y \\ Z \end{pmatrix}, \quad (1)$$

то уравнение (28) предыдущего параграфа напишется в виде двух одинаковых уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial Y}{\partial \varphi} &= i \left(m + \frac{1}{2}\right) Y, \\ \frac{\partial Z}{\partial \varphi} &= i \left(m + \frac{1}{2}\right) Z, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

а уравнение (29) приведет к системе уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial Z}{\partial \varphi} - \frac{\partial Z}{\partial \vartheta} &= k Y, \\ \frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial Y}{\partial \varphi} + \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} &= k Z. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Положим, чтобы удовлетворить также и уравнениям (2),

$$\left. \begin{aligned} Y(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{i \left(m + \frac{1}{2}\right) \varphi} A(\vartheta), \\ Z(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{i \left(m + \frac{1}{2}\right) \varphi} B(\vartheta). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Тогда функции $A(\vartheta)$ и $B(\vartheta)$ должны будут удовлетворять системе уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{dA}{d\vartheta} &= \frac{\left(m + \frac{1}{2}\right)}{\sin \vartheta} A + kB, \\ \frac{dB}{d\vartheta} &= -\frac{\left(m + \frac{1}{2}\right)}{\sin \vartheta} B - kA, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

а условие нормировки для них будет

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi (A^2 + B^2) d\vartheta = 1. \quad (6)$$

Эти функции можно выразить через обыкновенные шаровые функции $P_l^m(\cos \vartheta)$, изученные нами в §§ 4—6 гл. IV ч. II, посвященной теории Шредингера. Напомним некоторые их свойства. Функция

$$P_l^m(x) = P_l^m(\cos \vartheta) \quad (7)$$

удовлетворяет уравнению

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP_l^m}{dx} \right] - \frac{m^2}{1-x^2} P_l^m + l(l+1) P_l^m = 0 \quad (8)$$

и представляет то его решение, которое остается конечным при $x = \pm 1$. При $m=0$ $P_l^m(x)$ приводится к полиному Лежандра

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l, \quad (9)$$

а при $m \geq 0$ будет равно

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x). \quad (10)$$

При отрицательных значениях m функции $P_l^m(x)$ выражаются через функции с положительным m по формуле

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (11)$$

Рассматриваемые как функции от угла ϑ функции $P_l^m(\cos \vartheta)$ и $P_l^{m+1}(\cos \vartheta)$ удовлетворяют системе уравнений первого порядка

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{d\vartheta} P_l^m(\cos \vartheta) - m \operatorname{ctg} \vartheta P_l^m(\cos \vartheta) &= -P_l^{m+1}(\cos \vartheta), \\ \frac{d}{d\vartheta} P_l^{m+1}(\cos \vartheta) + (m+1) \operatorname{ctg} \vartheta P_l^{m+1}(\cos \vartheta) &= \\ &= (l+m+1)(l-m) P_l^m(\cos \vartheta) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

[уравнения (18) и (19) § 5 гл. IV ч. II].

К этой системе уравнений приводятся уравнения (5) для функций A и B .

Переход от (5) к (12) можно совершить, произведя сперва преобразование

$$A + iB = \sqrt{\sin \vartheta} e^{-i \frac{\vartheta}{2}} (y_1 + iy_2), \quad (13)$$

аналогичное переходу от ψ^* к ψ' , даваемому формулами (18) и (21) предыдущего параграфа (величины A , B , y_1 , y_2 в формуле (13) мы считаем вещественными). Уравнения для y_1 и y_2 будут

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy_1}{d\vartheta} - m \operatorname{ctg} \vartheta y_1 &= (k+m) y_2, \\ \frac{dy_2}{d\vartheta} + (m+1) \operatorname{ctg} \vartheta y_2 &= -(-k+m+1) y_1. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Эти уравнения совпадут с уравнениями (12) для обыкновенных шаровых функций, если мы положим

$$y_1 = -c(k+m) P_l^m, \quad y_2 = c P_l^{m+1}, \quad (15)$$

или

$$y_1 = -c' P_l^{-m}, \quad y_2 = c' (-k+m+1) P_l^{-m-1}, \quad (16)$$

и будем считать, согласно формуле (20) § 1, что

$$k(k-1) = l(l+1). \quad (17)$$

В качестве l мы можем взять то из чисел

$$-k, k-1,$$

которое не отрицательно. Это можно записать так:

$$l + \frac{1}{2} = \left| k - \frac{1}{2} \right|. \quad (18)$$

Приравнивая выражения (15) и (16) и используя формулу (11), мы получаем для отношения постоянных c' и c выражение

$$\frac{c'}{c} = (-1)^m (k + m) \frac{(l + m)!}{(l - m)!}. \quad (19)$$

Значения этих постоянных определяются из условия нормировки (6), которое может быть написано в виде

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi (y_1^2 + y_2^2) \sin \vartheta d\vartheta = 1. \quad (20)$$

Мы получим

$$c = \frac{1}{\sqrt{|k + m|}} \sqrt{\frac{(l - m)!}{(l + m)!}}, \quad c' = (-1)^m \frac{k + m}{\sqrt{|k + m|}} \sqrt{\frac{(l + m)!}{(l - m)!}}. \quad (21)$$

Если мы введем шаровые функции по формуле (7) § 6 гл. IV ч. II

$$P_l^m(x) = \sqrt{2l + 1} \sqrt{\frac{(l - m)!}{(l + m)!}} P_l^m(\vartheta) \quad (x = \cos \vartheta), \quad (22)$$

нормированные согласно условию

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} [P_l^m(x)]^2 dx = \frac{1}{2} \int_0^\pi [P_l^m(\cos \vartheta)]^2 \sin \vartheta d\vartheta = 1, \quad (23)$$

то мы будем иметь

$$y_1 = -\frac{k + m}{\sqrt{(k + m)(2k - 1)}} P_l^m, \quad y_2 = \sqrt{\frac{k - m - 1}{2k - 1}} P_l^{m+1}, \quad (24)$$

где корни квадратные нужно брать с положительным знаком. Принимая во внимание соотношение (18) между k и l , мы можем написать эти формулы в виде

$$y_1 = -\sqrt{\frac{k + m}{2k - 1}} P_{k-1}^m, \quad y_2 = \sqrt{\frac{k - m - 1}{2k - 1}} P_{k-1}^{m+1} \quad (k > 0), \quad (25)$$

$$y_1 = \sqrt{\frac{k + m}{2k - 1}} P_{-k}^m, \quad y_2 = \sqrt{\frac{k - m - 1}{2k - 1}} P_{-k}^{m+1} \quad (k < 0). \quad (25^*)$$

Из этих формул видно, что функции y с отрицательным значком k выражаются через функции с положительным значком следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} y_1(-k, m, \vartheta) &= -\sqrt{\frac{k - m}{k + m + 1}} y_1(k + 1, m, \vartheta), \\ y_2(-k, m, \vartheta) &= \sqrt{\frac{k + m + 1}{k - m}} y_2(k + 1, m, \vartheta). \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Выпишем наши шаровые функции для нескольких значений k .

$k = +1 \quad (l = 0)$		
$m = -1$	$y_1 = 0$	$y_2 = 1$
$m = 0$	$y_1 = -1$	$y_2 = 0$
$k = -1 \quad (l = 1)$		
$m = -1$	$y_1 = -\sin \theta$	$y_2 = \cos \theta$
$m = 0$	$y_1 = \cos \theta$	$y_2 = \sin \theta$
$k = +2 \quad (l = 1)$		
$m = -2$	$y_1 = 0$	$y_2 = -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta$
$m = -1$	$y_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta$	$y_2 = \sqrt{2} \cos \theta$
$m = 0$	$y_1 = -\sqrt{2} \cos \theta$	$y_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta$
$m = 1$	$y_1 = -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta$	$y_2 = 0$

§ 4. Некоторые свойства шаровых функций со спином

Уравнения (5) предыдущего параграфа, написанные в виде

$$\left[-i\sigma_2 \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\left(m + \frac{1}{2}\right)}{\sin \theta} \sigma_1 \right] \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = k \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \quad (1)$$

можно толковать как уравнения для собственных функций самосопряженного оператора

$$\mathcal{L} = -i\sigma_2 \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\left(m + \frac{1}{2}\right)}{\sin \theta} \sigma_1, \quad (2)$$

соответствующих собственному значению k . Отсюда следует, что функции A и B будут обладать свойством ортогональности

$$\int_0^\pi [A(k, \vartheta) A(k', \vartheta) + B(k, \vartheta) B(k', \vartheta)] d\vartheta = 0 \quad (k \neq k') \quad (3)$$

и будут представлять замкнутую систему функций.

Переходя по формуле (13) § 3 от A и B к y_1 и y_2 , мы можем заключить, что эти функции также будут представлять замкнутую ортогональную систему. Принимая во внимание нормировку их (20) § 3, мы можем написать

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^\pi [y_1(k, m, \vartheta) y_1(k', m, \vartheta) + \\ + y_2(k, m, \vartheta) y_2(k', m, \vartheta)] \sin \vartheta d\vartheta = \delta_{kk'} \end{aligned} \quad (4)$$

или короче

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi y(k, m, \vartheta) y(k', m, \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \delta_{kk'}, \quad (5)$$

где под символом y мы разумеем совокупность двух функций y_1 и y_2 .

Произвольную пару функций $u_1(\vartheta)$ и $u_2(\vartheta)$, которую мы также можем обозначить одним символом $u(\vartheta)$, можно разложить (при выполнении некоторых общих условий) по функциям $y(k, m, \vartheta)$ в ряд вида

$$u(\vartheta) = \sum_k c(k) y(k, m, \vartheta), \quad (6)$$

Под выражением (6) следует понимать два равенства

$$u_p(\vartheta) = \sum_k c(k) y_p(k, m, \vartheta) \quad (p = 1, 2), \quad (6^*)$$

причем коэффициенты $c(k)$ в обоих равенствах одни и те же. Эти коэффициенты вычисляются по формуле

$$c(k) = \frac{1}{2} \int_0^\pi y(k, m, \vartheta) u(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta \quad (7)$$

или подробнее

$$c(k) = \frac{1}{2} \int_0^\pi [y_1(k, m, \vartheta) u_1(\vartheta) + y_2(k, m, \vartheta) u_2(\vartheta)] \sin \vartheta d\vartheta. \quad (7^*)$$

Имея в виду дальнейшие приложения, положим здесь

$$u(\vartheta) = \cos \vartheta \cdot y(k_0, m, \vartheta). \quad (8)$$

Для вычисления интегралов вида (7*) можно выразить $y(k, m, \vartheta)$ по формулам (25) и (25*) § 3 через обыкновенные шаровые функции и воспользоваться рекуррентной формулой (11) § 6 гл. IV ч. II. Вычисление показывает, что только три коэффициента $c(k)$ отличны от нуля, так что разложение (6) будет содержать только три члена; если мы будем писать k вместо k_0 , то это разложение напишется в виде

$$\begin{aligned} \cos \vartheta \cdot y(k, m, \vartheta) = & -\frac{2m+1}{4k^2-1} y(-k, m, \vartheta) + \\ & + \frac{\sqrt{(k+m)(k-m-1)}}{|2k-1|} y(k-1, m, \vartheta) + \\ & + \frac{\sqrt{(k-m)(k+m+1)}}{|2k+1|} y(k+1, m, \vartheta). \end{aligned} \quad (9)$$

Справедливость этой формулы можно проверить, выразив $y(k, m, \vartheta)$ через обыкновенные шаровые функции.

Если положить

$$u(\vartheta) = \sin \vartheta y(k_0, m-1, \vartheta), \quad (8^*)$$

то получится, после аналогичных вычислений,

$$\begin{aligned} \sin \vartheta \cdot y(k, m-1, \vartheta) = & 2 \frac{\sqrt{k^2-m^2}}{4k^2-1} y(-k, m, \vartheta) - \\ & - \frac{\sqrt{(k-m-1)(k-m)}}{2k-1} y(k-1, m, \vartheta) + \\ & + \frac{\sqrt{(k+m+1)(k+m)}}{2k+1} y(k+1, m, \vartheta). \end{aligned} \quad (10)$$

Эта формула проверяется при помощи соотношений (12) § 6 гл. IV ч. II, обобщением которых она является.

Заметим, что соотношения (9) и (10) справедливы не только для функций y_1 и y_2 , но и для функций A и B , так как одни являются линейными комбинациями других с коэффициентами, не зависящими от k и m .

Изложенный здесь способ вывода рекуррентных соотношений, основанный на теореме замкнутости, является весьма общим и применим, в частности, к обыкновенным шаровым функциям и к обобщенным полиномам Лагерра, рассмотренным нами во второй части этой книги.

§ 5. Волновое уравнение Паули

В классической нерелятивистской механике функция Лагранжа для частицы с зарядом $(-e)$ и массой m , находящейся в электромагнитном поле с векторным потенциалом A_x, A_y, A_z

и скалярным потенциалом Φ , имеет вид

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - \frac{e}{c} (\dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z) + e\Phi. \quad (1)$$

Обобщенные «моменты», сопряженные с координатами x, y, z :

$$p_x = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}}, \quad p_y = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{y}}, \quad p_z = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{z}} \quad (2)$$

не совпадают с составляющими количества движения

$$P_x = m\dot{x}, \quad P_y = m\dot{y}, \quad P_z = m\dot{z}, \quad (3)$$

а связаны с ними соотношениями

$$p_x = P_x - \frac{e}{c} A_x, \quad p_y = P_y - \frac{e}{c} A_y, \quad p_z = P_z - \frac{e}{c} A_z. \quad (4)$$

Энергия частицы равна

$$E = \dot{x}p_x + \dot{y}p_y + \dot{z}p_z - \mathcal{L} = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - e\Phi. \quad (5)$$

Выразив энергию через обобщенные моменты, мы получим классическую функцию Гамильтона

$$H = \frac{1}{2m} \left[\left(p_x + \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left(p_y + \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left(p_z + \frac{e}{c} A_z \right)^2 \right] - e\Phi. \quad (6)$$

При отсутствии магнитного поля можно положить векторный потенциал равным нулю и предыдущее выражение приводится к виду

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - e\Phi \quad (7)$$

или

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z), \quad (8)$$

где

$$U = -e\Phi \quad (9)$$

есть потенциальная энергия частицы.

Как мы знаем, в теории Шредингера оператор энергии получается из классической Гамильтоновой функции заменой обобщенных моментов p_x, p_y, p_z операторами

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (10)$$

Введение новой степени свободы, связанной со спином, позволяет построить оператор

$$P = \sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z \quad (11)$$

и использовать его при построении оператора энергии.

Можно показать, что оператор P антикоммутирует с рассмотренным в § 1 оператором

$$\mathcal{M} = \sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z + \hbar \quad (12)$$

[формула (15) § 1], так что мы имеем

$$\mathcal{M}P + P\mathcal{M} = 0. \quad (13)$$

При доказательстве используются свойства (6) § 1 матриц σ_x , σ_y , σ_z , а также соотношения

$$\left. \begin{aligned} m_y p_z - p_z m_y &= p_y m_z - m_z p_y = i\hbar p_x, \\ m_z p_x - p_x m_z &= p_z m_x - m_x p_z = i\hbar p_y, \\ m_x p_y - p_y m_x &= p_x m_y - m_y p_x = i\hbar p_z. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Вычислений мы здесь приводить не будем, заметим только, что вычисления значительно упрощаются, если проводить их не в декартовых, а в сферических координатах. Это будет сделано в следующем параграфе.

Если считать, как это делается в теории Шредингера, что электрон обладает лишь теми степенями свободы, которые соответствуют движению материальной точки в пространстве координат x , y , z , то, вводя операторы в формулу (8), мы однозначно приходим к уже изученному нами Шредингеровскому выражению для оператора энергии. Введение же новой степени свободы электрона, связанной со спином, дает новые возможности для перехода от величин классической механики к квантовым операторам.

Используя свойства матриц σ_x , σ_y , σ_z и коммутативность операторов p_x , p_y , p_z , мы можем написать оператор энергии (8) в виде

$$H = \frac{1}{2m} (\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z)^2 + U(x, y, z), \quad (15)$$

так что введение оператора P , определяемого формулой (11), здесь ничего не вносит. Иначе обстоит дело при наличии магнитного поля, когда классическая функция Гамильтона имеет вид (6) и обобщенные моменты, канонически сопряженные с координатами, не совпадают с составляющими количества движения, а связаны с ними соотношениями (4), которые мы перепишем в виде

$$P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x, \quad P_y = p_y + \frac{e}{c} A_y, \quad P_z = p_z + \frac{e}{c} A_z. \quad (16)$$

Если мы будем рассматривать эти величины как операторы, то, они уже не будут коммутативны, а будут удовлетворять

перестановочным соотношениям

$$\left. \begin{aligned} \frac{i}{\hbar} (P_y P_z - P_z P_y) &= \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) = \frac{e}{c} \mathcal{H}_x, \\ \frac{i}{\hbar} (P_z P_x - P_x P_z) &= \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) = \frac{e}{c} \mathcal{H}_y, \\ \frac{i}{\hbar} (P_x P_y - P_y P_x) &= \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) = \frac{e}{c} \mathcal{H}_z. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

где $\mathcal{H}_x, \mathcal{H}_y, \mathcal{H}_z$ — составляющие магнитного поля. Поэтому при наличии магнитного поля переход от операторов p_x, p_y, p_z к операторам P_x, P_y, P_z дает различный результат в зависимости от того, произведен ли он в уравнении (8) или в уравнении (15). Если перейти от p_x, p_y, p_z к P_x, P_y, P_z в уравнении (8), мы вернемся к выражению (6), которое обозначим теперь через H^0 , так что

$$H^0 = \frac{1}{2m} \left[\left(p_x + \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left(p_y + \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left(p_z + \frac{e}{c} A_z \right)^2 \right] - e\Phi. \quad (18)$$

Если же сделать этот переход в уравнении (15) и использовать соотношения (6) § 1 для матриц $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ и перестановочные соотношения (17) этого параграфа для операторов количества движения, то мы получим оператор

$$H^* = H^0 + \mu^0 (\sigma_x \mathcal{H}_x + \sigma_y \mathcal{H}_y + \sigma_z \mathcal{H}_z), \quad (19)$$

где мы положили для краткости

$$\mu^0 = \frac{\hbar e}{2mc}. \quad (20)$$

Постоянную μ^0 можно рассматривать как величину магнитного момента электрона.

Оператор энергии (19) представляет обобщение соответствующего оператора теории Шредингера на случай наличия магнитного поля (без поправки на теорию относительности). Мы будем называть его оператором Паули, а волновое уравнение

$$H^* \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (21)$$

— волновым уравнением Паули.

§ 6. Преобразование оператора P к цилиндрическим и сферическим координатам и выражение его через оператор \mathcal{M}

Существенным шагом в переходе от уравнения Шредингера к уравнению Паули является введение оператора

$$P = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z, \quad (1)$$

зависящего от спина. Исследуем связь этого оператора с опе-

ратором спинно-орбитального скаляра момента количества движения \mathcal{M} . В § 5 мы уже установили антикоммутативность этих двух операторов [формула (13) § 5]. Для более подробного исследования удобнее всего преобразовать оба оператора к сферическим координатам. Для оператора \mathcal{M} такое преобразование уже сделано в § 2. Чтобы удобнее провести его для оператора P , мы разобьем его на два этапа: сперва преобразуем P к цилиндрическим координатам, а затем — к сферическим.

Поскольку вектор-потенциал A_x, A_y, A_z есть ковариантный вектор, величины

$$P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x, \quad P_y = p_y + \frac{e}{c} A_y, \quad P_z = p_z + \frac{e}{c} A_z \quad (2)$$

преобразуются по тем же формулам, как p_x, p_y, p_z ; поэтому при выполнении преобразования достаточно рассматривать случай, когда вектор-потенциал отсутствует, и ввести его уже в окончательных формулах.

Введем цилиндрические координаты ρ, φ по формулам

$$x = \rho \cos \varphi, \quad y = \rho \sin \varphi, \quad z = z. \quad (3)$$

Частные производные от функции ψ по старым и по новым координатам связаны соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \rho} - \frac{\sin \varphi}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial \psi}{\partial y} &= \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \frac{\cos \varphi}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} p_x &= \cos \varphi p_\rho - \frac{\sin \varphi}{\rho} p_\varphi, \\ p_y &= \sin \varphi p_\rho + \frac{\cos \varphi}{\rho} p_\varphi, \end{aligned} \right\} \quad (4^*)$$

тогда как p_z остается без изменения.

Величину P мы напишем в виде

$$P = \sigma_1 p_x + \sigma_2 p_y + \sigma_3 p_z, \quad (5)$$

разумея под $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ матрицы (12) § 1.

Подстановка выражений (4*) в (5) дает

$$P = (\sigma_1 \cos \varphi + \sigma_2 \sin \varphi) p_\rho + \frac{1}{\rho} (-\sigma_1 \sin \varphi + \sigma_2 \cos \varphi) p_\varphi + \sigma_3 p_z. \quad (6)$$

Это выражение может значительно упроститься после надлежащим образом выбранного канонического преобразования

$$\psi' = S\psi, \quad P' = SPS^+. \quad (7)$$

Такое преобразование уже было нами выполнено в § 2 при изучении операторов момента количества движения. Мы ввели там матрицы

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} + i\sigma_3 \sin \frac{\varphi}{2}, \quad S^+ = \cos \frac{\varphi}{2} - i\sigma_3 \sin \frac{\varphi}{2}, \quad (8)$$

при помощи которых коэффициенты при p_ρ , p_φ и p_z в выражении (6) могут быть представлены в виде

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 \cos \varphi + \sigma_2 \sin \varphi &= S^+ \sigma_1 S, \\ -\sigma_1 \sin \varphi + \sigma_2 \cos \varphi &= S^+ \sigma_2 S, \\ \sigma_3 &= S^+ \sigma_3 S \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

(последние формулы эквивалентны формулам (14) § 2). Применяя преобразование к оператору (6) и полагая

$$p'_\rho = S p_\rho S^+, \quad p'_\varphi = S p_\varphi S^+, \quad p'_z = S p_z S^+, \quad (10)$$

мы можем написать

$$P' = \sigma_1 p'_\rho + \frac{1}{\rho} \sigma_2 p'_\varphi + \sigma_3 p'_z. \quad (11)$$

Так как матрица S не содержит координат ρ и z , она коммутирует с p_φ и p_z , так что эти операторы остаются без изменения. Оператор же p'_φ уже был вычислен нами в § 2 [формула (16) § 2]. Используя этот результат, мы будем иметь

$$p'_\rho = p_\rho, \quad p'_\varphi = p_\varphi - \frac{\hbar}{2} \sigma_3, \quad p'_z = p_z \quad (12)$$

и, следовательно, преобразованный к цилиндрическим координатам оператор P будет иметь вид

$$P' = \sigma_1 p_\rho + \frac{1}{\rho} \sigma_2 \left(p_\varphi - \frac{\hbar}{2} \sigma_3 \right) + \sigma_3 p_z \quad (13)$$

или, после замены $\sigma_2 \sigma_3$ на $i\sigma_1$,

$$P' = \sigma_1 \left(p_\rho - \frac{i\hbar}{2\rho} \right) + \frac{1}{\rho} \sigma_2 p_\varphi + \sigma_3 p_z. \quad (14)$$

Чтобы принять во внимание вектор-потенциал, достаточно заменить в (14) p_ρ , p_φ , p_z на

$$P_\rho = p_\rho + \frac{e}{c} A_\rho, \quad P_\varphi = p_\varphi + \frac{e}{c} A_\varphi, \quad P_z = p_z + \frac{e}{c} A_z, \quad (15)$$

где A_ρ , A_φ , A_z суть обобщенные составляющие вектор-потенциала, вычисляемые по формуле

$$A_x dx + A_y dy + A_z dz = A_\rho d\rho + A_\varphi d\varphi + A_z dz. \quad (16)$$

Найдем теперь вид оператора P в сферических координатах. Переход от цилиндрических координат к сферическим

$$z = r \cos \vartheta, \quad \rho = r \sin \vartheta \quad (17)$$

совершается по формулам, аналогичным формулам перехода от прямоугольных координат к цилиндрическим. Подобно (4) и (4*), мы имеем теперь

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial z} &= \cos \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\sin \vartheta}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}, \\ \frac{\partial \psi}{\partial \rho} &= \sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} p_z &= \cos \vartheta \cdot p_r - \frac{\sin \vartheta}{2} p_{\vartheta}, \\ p_{\rho} &= \sin \vartheta \cdot p_r + \frac{\cos \vartheta}{2} p_{\vartheta}. \end{aligned} \right\} \quad (18^*)$$

Подставляя эти значения p_z и p_{ρ} в формулу (14), получаем для оператора P' выражение

$$\begin{aligned} P' &= (\sigma_1 \cos \vartheta - \sigma_3 \sin \vartheta) \frac{1}{2} p_{\vartheta} + \frac{\sigma_2}{r \sin \vartheta} p_{\varphi} + \\ &+ (\sigma_1 \sin \vartheta + \sigma_3 \cos \vartheta) p_r - \frac{i\hbar}{2} \frac{\sigma_1}{r \sin \vartheta}. \end{aligned} \quad (19)$$

Для упрощения этого выражения произведем каноническое преобразование, аналогичное преобразованию (7), а именно,

$$\psi'' = T\psi', \quad P'' = TP'T^+, \quad (20)$$

где матрицы T и T^+ равны

$$T = \cos \frac{\vartheta}{2} + i\sigma_2 \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad T^+ = \cos \frac{\vartheta}{2} - i\sigma_2 \sin \frac{\vartheta}{2}. \quad (21)$$

Матричные коэффициенты в первых трех членах выражения (19) можно представить в виде

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 \cos \vartheta - \sigma_3 \sin \vartheta &= T^+ \sigma_1 T, \\ \sigma_2 &= T^+ \sigma_2 T, \\ \sigma_1 \sin \vartheta + \sigma_3 \cos \vartheta &= T^+ \sigma_3 T, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

а коэффициент σ_1 в последнем члене в виде

$$\sigma_1 = T^+ (\sigma_1 \cos \vartheta + \sigma_3 \sin \vartheta) T. \quad (22^*)$$

Вычисляя преобразованный оператор P , получаем отсюда

$$P'' = \frac{\sigma_1}{r} p_{\vartheta}'' + \frac{\sigma_2}{r \sin \vartheta} p_{\varphi}'' + \sigma_3 p_r'' - \frac{i\hbar}{2r \sin \vartheta} (\sigma_1 \cos \vartheta + \sigma_3 \sin \vartheta), \quad (23)$$

где

$$p''_{\theta} = T p_{\theta} T^+, \quad p''_{\varphi} = T p_{\varphi} T^+, \quad p''_r = T p_r T^+. \quad (24)$$

Ввиду того, что матрица T содержит только координату θ , мы имеем

$$p''_{\varphi} = p_{\varphi}, \quad p''_r = p_r, \quad (25)$$

тогда как

$$p''_{\theta} = p_{\theta} - i\hbar T \frac{\partial T^+}{\partial \theta} = p_{\theta} - \frac{\hbar}{2} \sigma_2. \quad (25^*)$$

Подставляя (25) и (25*) в формулу (23), получаем следующее окончательное выражение для преобразованного оператора P :

$$P'' = \frac{\sigma_1}{r} \left(p_{\theta} - i \frac{\hbar}{2} \operatorname{ctg} \theta \right) + \frac{\sigma_2}{r \sin \theta} p_{\varphi} + \sigma_3 \left(p_r - \frac{i\hbar}{r} \right). \quad (26)$$

Заметим, что оператор P в цилиндрических и в сферических координатах принимает несколько более простой вид, если произвести подстановку

$$\psi^* = \sqrt{\rho} \psi' \quad \text{для цилиндрических координат,} \quad (27)$$

$$\psi^* = r \sqrt{\sin \theta} \psi'' \quad \text{для сферических координат.} \quad (28)$$

Подстановкам (27) и (28) соответствуют преобразования операторов вида

$$P^* = \sqrt{\rho} P' \frac{1}{\sqrt{\rho}} \quad (29)$$

и

$$P^* = r \sqrt{\sin \theta} P'' \frac{1}{r \sqrt{\sin \theta}}. \quad (30)$$

Выполняя эти преобразования, получаем для цилиндрических координат

$$P^* = \sigma_1 p_{\rho} + \frac{\sigma_2}{\rho} p_{\varphi} + \sigma_3 p_z \quad (31)$$

и для сферических координат

$$P^* = \frac{\sigma_1}{r} p_{\theta} + \frac{\sigma_2}{r \sin \theta} p_{\varphi} + \sigma_3 p_r. \quad (32)$$

Выражения для вероятности того, что в результате измерения координат электрона получатся значения, лежащие в данных пределах, также несколько упрощаются от подстановок (27) и (28), а именно, вероятность неравенств

$$\rho < \rho' < \rho + d\rho, \quad \varphi < \varphi' < \varphi + d\varphi, \quad z < z' < z + dz \quad (33)$$

будет

$$|\psi'|^2 \rho d\rho d\varphi dz = |\psi^*|^2 d\rho d\varphi dz, \quad (34)$$

а вероятность неравенств

$$\vartheta < \vartheta' < \vartheta + d\vartheta, \quad \varphi < \varphi' < \varphi + d\varphi, \quad r < r' < r + dr \quad (35)$$

будет (с новым значением ψ^*)

$$|\psi''|^2 r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr = |\psi^*|^2 d\vartheta d\varphi dr. \quad (36)$$

Выразим исследованный здесь оператор P через оператор спинно-орбитального скаляра момента количества движения \mathcal{M} . Исследование удобнее всего проводить в сферических координатах. Преобразования, которым были подвергнуты оба оператора, одинаковы: матрицы преобразования S и T одни и те же для обоих операторов (см. формулы (11) § 2 и (8) § 6 для S и формулы (18) § 2 и (21) § 6 для T). Поэтому мы можем работать с преобразованными операторами P^* и \mathcal{M}^* , которые имеют вид

$$\left. \begin{aligned} P^* &= \frac{\sigma_1}{r} p_\vartheta + \frac{\sigma_2}{r \sin \vartheta} p_\varphi + \sigma_3 p_r, \\ \mathcal{M}^* &= -\frac{\sigma_1}{\sin \vartheta} p_\varphi + \sigma_2 p_\vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Легко видеть, что

$$P^* = \sigma_3 \left(p_r + i \frac{\mathcal{M}^*}{r} \right). \quad (38)$$

Но по свойствам матриц σ_1 и σ_2 оператор \mathcal{M}^* антикоммутирует с σ_3 . Поэтому будет также справедливо равенство

$$P^* = \left(p_r - i \frac{\mathcal{M}^*}{r} \right) \sigma_3. \quad (39)$$

В последних формулах матрицу σ_3 можно толковать как радиальную составляющую спина. В самом деле, если мы положим

$$\sigma_r = \frac{1}{r} (x\sigma_1 + y\sigma_2 + z\sigma_3), \quad (40)$$

то мы будем иметь

$$T S \sigma_r S^+ T^+ = \sigma_3, \quad (41)$$

так что после примененных нами преобразований S и T матрица σ_r переходит в σ_3 . Поэтому формулам (38) и (39) соответствуют до преобразования соотношения

$$P = \sigma_r \left(p_r + i \frac{\mathcal{M}}{r} \right) = \left(p_r - i \frac{\mathcal{M}}{r} \right) \sigma_r, \quad (42)$$

которые можно проверить и непосредственно.

Согласно формуле (13) § 5, операторы P^* и \mathcal{M}^* (так же как и P и \mathcal{M}) антикоммутируют друг с другом. Это легко

проверить. В самом деле, умножая выражение (38) на \mathcal{M}^* слева, а (39) справа и складывая, получаем

$$\mathcal{M}^* P^* + P^* \mathcal{M}^* = p_r (\mathcal{M}^* \sigma_3 + \sigma_3 \mathcal{M}^*) = 0. \quad (43)$$

В заключение приведем здесь выражение для оператора P в криволинейных ортогональных координатах *). Если в координатах q_1, q_2, q_3 квадрат элемента дуги равен

$$ds^2 = h_1^2 dq_1^2 + h_2^2 dq_2^2 + h_3^2 dq_3^2, \quad (44)$$

то оператор P имеет вид

$$P = \frac{\sigma_1}{h_1} \left[p_1 - i \frac{\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial q_1} (\lg h_2 h_3) \right] + \\ + \frac{\sigma_2}{h_2} \left[p_2 - i \frac{\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial q_2} (\lg h_3 h_1) \right] + \frac{\sigma_3}{h_3} \left[p_3 - i \frac{\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial q_3} (\lg h_1 h_2) \right], \quad (45)$$

где через p_k обозначены операторы

$$p_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}. \quad (46)$$

При наличии электромагнитного поля нужно в этом выражении заменить p_k на

$$P_k = p_k + \frac{e}{c} A_k, \quad (47)$$

где A_k суть ковариантные составляющие вектор-потенциала, определяемые по формуле

$$A_x dx + A_y dy + A_z dz = A_1 dq_1 + A_2 dq_2 + A_3 dq_3. \quad (48)$$

Нетрудно проверить, что в частных случаях цилиндрических и сферических координат выражение (45) переходит соответственно в (14) и в (26).

§ 7. Электрон в магнитном поле

Рассмотрим оператор Паули для случая постоянного магнитного поля. Вычисления мы проведем для наглядности в прямоугольных декартовых координатах. Если магнитное поле достаточно слабо, то членами в операторе H^0 , содержащими квадрат

*) Эти выражения были даны для несколько более общего случая в работе автора «Волновое уравнение Дирака и геометрия Римана», ЖРФХО, т. 62, стр. 133 (1930).

векторного потенциала, мы можем пренебречь, в линейных же членах мы можем заменить A_x, A_y, A_z выражениями

$$\left. \begin{aligned} A_x &= \frac{1}{2} (z\mathcal{H}_y - y\mathcal{H}_z), \\ A_y &= \frac{1}{2} (x\mathcal{H}_z - z\mathcal{H}_x), \\ A_z &= \frac{1}{2} (y\mathcal{H}_x - x\mathcal{H}_y), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

которые дают

$$A_x p_x + A_y p_y + A_z p_z = \frac{1}{2} (m_x \mathcal{H}_x + m_y \mathcal{H}_y + m_z \mathcal{H}_z), \quad (2)$$

где m_x, m_y, m_z — составляющие орбитального момента количества движения электрона (см. (1) § 1).

Используя (2), мы получим для H^0 приближенное выражение

$$H^0 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - e\Phi + \frac{e}{2mc} (m_x \mathcal{H}_x + m_y \mathcal{H}_y + m_z \mathcal{H}_z). \quad (3)$$

Добавляя к H^0 , согласно (19) § 5, члены, зависящие от спина, мы будем иметь

$$\begin{aligned} H^* &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - e\Phi + \\ &+ \frac{e}{2mc} [(m_x + \hbar\sigma_x)\mathcal{H}_x + (m_y + \hbar\sigma_y)\mathcal{H}_y + (m_z + \hbar\sigma_z)\mathcal{H}_z]. \end{aligned} \quad (4)$$

В это выражение входит скалярное произведение магнитного поля на вектор магнитного момента электрона

$$\mu_x = \frac{e}{2mc} (m_x + \hbar\sigma_x), \quad \mu_y = \frac{e}{2mc} (m_y + \hbar\sigma_y), \quad \mu_z = \frac{e}{2mc} (m_z + \hbar\sigma_z). \quad (5)$$

Этот вектор складывается из двух частей: орбитальной и спиновой. Орбитальная часть пропорциональна орбитальному моменту количества движения электрона

$$m_x, \quad m_y, \quad m_z \quad (6)$$

и спиновая часть пропорциональна собственному (спиновому) моменту

$$\frac{1}{2} \hbar\sigma_x, \quad \frac{1}{2} \hbar\sigma_y, \quad \frac{1}{2} \hbar\sigma_z. \quad (7)$$

При этом множитель пропорциональности между магнитным и механическим моментом для спиновой части вдвое больше, чем для орбитальной. Этот факт иногда называют магнитной аномалией спина.

В задаче со сферической симметрией зависящая от магнитного поля поправочная часть оператора энергии (4) коммутирует

с главной частью (оператором (7) § 5). Поэтому поправка к уровню энергии на магнитное поле состоит просто в добавлении к нему собственного значения поправочного члена в (4). Если направить ось z вдоль магнитного поля, то добавка будет равна

$$\Delta E = \frac{e\hbar}{2mc} (m' \pm 1) \mathcal{H}_z, \quad (8)$$

где $\hbar m'$ есть собственное значение оператора m_z .

Однако происходящая от спина поправка к ΔE , состоящая в замене m' на $m' \pm 1$, не вносит новых уровней, поскольку m' есть целое число. Существенную роль играют здесь лишь поправки на теорию относительности.

В операторе энергии Паули H^* [формула (4)] эти поправки не учитываются. Учет их приводит к тому, что в поле со сферической симметрией уравнение для радиальных функций будет содержать не только квантовое число l теории Шредингера, но и квантовое число k , входящее в уравнение для шаровых функций со спином

$$\mathcal{M}\psi = k\hbar\psi \quad (9)$$

[формула (22) § 1] и связанное с l соотношением

$$k(k-1) = l(l+1) \quad (10)$$

[формула (20) § 1].

Мы знаем, что при $l = 0$ будет единственное значение $k = 1$, но при $l = 1, 2, \dots$ возможны два значения k , а именно, $k = l + 1$ и $k = -l$. В результате Шредингеровский уровень, соответствующий данному значению l (и определенному значению главного квантового числа n), распадается при $l \geq 1$ на два близких уровня, которые образуют дублет. Этот дублет принято называть релятивистским дублетом.

В уравнении для радиальных функций порядок величины релятивистского поправочного члена по отношению к главному (потенциальной энергии) может характеризоваться величиной γ^2 , где

$$\gamma = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} \quad (11)$$

есть безразмерная постоянная, которую принято называть постоянной тонкой структуры. Влияние же магнитного поля на уровни энергии характеризуется величиной (8).

Расщепление уровней энергии в магнитном поле носит название явления Зеемана (Zeeman).

Полная теория явления Зеемана для атома водорода будет изложена в конце этой книги на основе теории Дирака. Здесь же мы хотели бы только подчеркнуть тот факт, что поведение элек-

трона в магнитном поле убедительно доказывает наличие у него новой степени свободы, связанной со спином.

Существование этой новой степени свободы электрона играет особенно важную роль в квантовомеханической теории системы многих электронов (например, атома или молекулы), которую нельзя даже формулировать, не учитывая свойств симметрии волновой функции по отношению к перестановкам электронов. Эти свойства заключаются в требовании, чтобы волновая функция системы электронов, выраженная через совокупности переменных (x, y, z, σ) , относящихся к каждому электрону, меняла знак при перестановке двух таких совокупностей, относящихся к двум электронам. Требование это называется принципом Паули или принципом антисимметрии волновой функции. Существенно отметить, что в число переменных каждого электрона входит, кроме его координат, также и его спиновая переменная σ . Это показывает, что введение спиновой степени свободы электрона необходимо уже в нерелятивистской теории.

Многоэлектронной задаче квантовой механики будет посвящена следующая часть этой книги.

МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ ЗАДАЧА КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И СТРОЕНИЕ АТОМА

§ 1. Свойства симметрии волновой функции

В предыдущих главах мы рассматривали волновую функцию, описывающую состояние одного электрона. Для стационарных состояний волновая функция должна удовлетворять уравнению Шредингера. В задаче об определении состояний системы n электронов волновая функция должна также удовлетворять некоторому условию симметрии (точнее, антисимметрии) относительно перестановки координат и спиновых переменных электронов. Условие это называется принципом Паули. Кроме того, во многих задачах можно считать заданным полный спин (собственный момент количества движения) системы электронов; в таком случае волновая функция должна удовлетворять еще одному дополнительному условию.

Как мы знаем, волновая функция одного электрона зависит от трех пространственных координат x, y, z и от спиновой переменной σ , принимающей только два значения (например, $\sigma = +1$ и $\sigma = -1$). Обозначив буквой r совокупность трех пространственных координат, мы можем написать волновую функцию одного электрона в виде

$$\psi(x, y, z, \sigma) = \psi(r, \sigma). \quad (1)$$

Волновая функция системы n электронов будет зависеть от всех координат и всех спиновых переменных этих электронов. Мы будем иметь

$$\psi = \psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots; r_n, \sigma_n). \quad (2)$$

Часто бывает удобно обозначать одной буквой x_i совокупность всех переменных, относящихся к электрону номер i (т. е. совокупность его пространственных координат и спиновой переменной). Волновую функцию системы n электронов можно тогда писать в виде

$$\psi = \psi(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (3)$$

Согласно принципу Паули, волновая функция должна быть антисимметрична относительно переменных x_1, x_2, \dots, x_n , т. е. она

должна менять знак при перестановке любой пары этих переменных. Например,

$$\psi(x_2, x_1, x_3, \dots, x_n) = -\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n). \quad (4)$$

Переходим теперь к формулировке требования, чтобы система n электронов имела определенный результирующий спин. Напомним сперва основные свойства спина, уже изученные нами в предыдущей главе.

В случае одного электрона всякий оператор, действующий на спиновую переменную, может быть представлен как линейная комбинация трех операторов $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, определяемых равенствами

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x \psi(r, \sigma) &= \psi(r, -\sigma), \\ \sigma_y \psi(r, \sigma) &= -i\sigma \psi(r, -\sigma), \\ \sigma_z \psi(r, \sigma) &= \sigma \psi(r, \sigma). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Если рассматривать ψ как двухкомпонентную волновую функцию, первая компонента которой равна $\psi(r, +1)$, а вторая $\psi(r, -1)$, то действие операторов $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ будет то же, что и действие матриц Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Операторы

$$s_x = \frac{1}{2} \sigma_x, \quad s_y = \frac{1}{2} \sigma_y, \quad s_z = \frac{1}{2} \sigma_z \quad (7)$$

удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\left. \begin{aligned} s_y s_z - s_z s_y &= i s_x, \\ s_z s_x - s_x s_z &= i s_y, \\ s_x s_y - s_y s_x &= i s_z, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

которые характеризуют свойства момента количества движения (выраженного в единицах \hbar). Поэтому их можно толковать как операторы для составляющих собственного момента количества движения электрона. В случае многих электронов можно определить аналогично (5) операторы $\sigma_{lx}, \sigma_{ly}, \sigma_{lz}$, действующие на спиновую переменную электрона номер l . Мы будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{lx} \psi &= \psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots; r_l, -\sigma_l; \dots), \\ \sigma_{ly} \psi &= -i \sigma_l \psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots; r_l, -\sigma_l; \dots), \\ \sigma_{lz} \psi &= \sigma_l \psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots; r_l, \sigma_l; \dots). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Операторы для составляющих спинового момента количества

движения системы электронов, выраженные в единицах \hbar , могут быть определены аналогично (7), а именно,

$$\left. \begin{aligned} s_x &= \frac{1}{2} (\sigma_{1x} + \sigma_{2x} + \dots + \sigma_{nx}), \\ s_y &= \frac{1}{2} (\sigma_{1y} + \sigma_{2y} + \dots + \sigma_{ny}), \\ s_z &= \frac{1}{2} (\sigma_{1z} + \sigma_{2z} + \dots + \sigma_{nz}). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Эти операторы удовлетворяют тем же перестановочным соотношениям (8). Из перестановочных соотношений (8) можно вывести, что оператор

$$s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 \quad (11)$$

для квадрата собственного момента количества движения электронов будет коммутировать с каждым из операторов s_x , s_y , s_z и что его собственные значения будут равны $s(s+1)$, где s есть половина целого неотрицательного числа. Если число n электронов — четное, то s есть целое положительное число или нуль. Если же n — нечетное, то s есть полуцелое число (половина нечетного целого числа). В обоих случаях число $\frac{n}{2} - s = k$ будет неотрицательным целым числом. Это число k можно толковать как число пар электронов с компенсированным спином.

При заданном s собственные значения каждого из операторов s_x , s_y , s_z пробегают ряд чисел

$$-s, -s+1, \dots, s-1, s, \quad (12)$$

т. е. всего $2s+1$ значений.

Оператор (11) для s^2 может быть представлен в виде

$$s^2 = n - \frac{n^2}{4} + \sum_{i < j} P_{ij}, \quad (13)$$

где символ P_{ij} означает перестановку спиновых переменных σ_i и σ_j .

Требование, чтобы система n электронов имела определенный результирующий спин, может быть теперь записано в виде уравнения

$$s^2 \psi = s(s+1) \psi. \quad (14)$$

Построим функцию, удовлетворяющую этому уравнению. Положим $k = \frac{n}{2} - s$, и пусть $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ есть совокупность k различных чисел, взятых из ряда $1, 2, \dots, n$. Пусть, далее,

$$F_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_k} = F(\sigma_{\alpha_1} \sigma_{\alpha_2} \dots \sigma_{\alpha_k} | \sigma_{\alpha_{k+1}} \sigma_{\alpha_{k+2}} \dots \sigma_{\alpha_n}) \quad (15)$$

есть функция от спиновых переменных, симметричная как отно-

сительно аргументов $\sigma_{\alpha_1}, \sigma_{\alpha_2}, \dots, \sigma_{\alpha_k}$, стоящих до вертикальной черты, так и относительно аргументов $\sigma_{\alpha_{k+1}}, \sigma_{\alpha_{k+2}}, \dots, \sigma_{\alpha_n}$, стоящих после черты. Введем совокупность $\binom{n}{k}$ функций

$$\psi_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_k} = \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (16)$$

от координат всех электронов (эти функции уже не содержат спиновых переменных). Функции (16), так же как и функции (15), симметричны относительно значков $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$. Составим теперь сумму

$$\begin{aligned} & \psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots; r_n, \sigma_n) = \\ & = \sum_{(\alpha_1 \dots \alpha_k)} \psi_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_k}(r_1, r_2, \dots, r_n) F_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_k}(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n). \end{aligned} \quad (17)$$

На основании формулы (13) можно показать, что функция (17) будет удовлетворять уравнению (14) со значением s , равным $\frac{n}{2} - k$, если только координатные функции (16) связаны соотношениями

$$\sum_{\alpha} \psi_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_k} = 0, \quad (18)$$

где значок α пробегает все значения из ряда $1, 2, \dots, n$, за исключением значений $\alpha_2, \dots, \alpha_k$. Число соотношений (18) равно $\binom{n}{k-1}$.

Для того чтобы полученная собственная функция оператора s^2 представляла физически возможное состояние системы электронов с заданным спином, необходимо, чтобы она удовлетворяла также принципу Паули, т.е. была антисимметрична относительно переменных x_i . Этого можно достигнуть, выразив по формуле

$$\begin{aligned} & \psi_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_k}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \\ & = \varepsilon(P) \psi(r_{\alpha_1}, r_{\alpha_2}, \dots, r_{\alpha_k} | r_{\alpha_{k+1}}, r_{\alpha_{k+2}}, \dots, r_{\alpha_n}) \end{aligned} \quad (19)$$

все функции (16) через одну функцию

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, \dots, r_n) \quad (20)$$

от координат электронов. В формуле (19) через $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ обозначены числа $1, 2, \dots, n$, взятые в произвольном порядке, и через P — та перестановка

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \dots & \alpha_n \end{pmatrix}. \quad (21)$$

которая переводит 1 в α_1 , 2 в α_2 и т. д. Символом $\varepsilon(P)$ обозначено число, равное $+1$, если перестановка P четная, и равное -1 , если она нечетная.

Функция (20) должна удовлетворять следующим условиям симметрии:

1) ψ антисимметрична относительно первых k аргументов (стоящих в (20) слева от черты), например,

$$\begin{aligned}\psi(r_2, r_1, r_3, \dots, r_k | r_{k+1}, \dots, r_n) &= \\ &= -\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_k | r_{k+1}, \dots, r_n),\end{aligned}\quad (22)$$

2) ψ антисимметрична относительно последних $n - k$ аргументов (стоящих справа от черты), например,

$$\begin{aligned}\psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+2}, r_{k+1}, r_{k+3}, \dots, r_n) &= \\ &= -\psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, r_{k+3}, \dots, r_n),\end{aligned}\quad (23)$$

3) ψ обладает свойством циклической симметрии, которое выражается равенством

$$\begin{aligned}\psi(r_1, \dots, r_{k-1}, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, \dots, r_n) &= \\ &= \psi(r_1, \dots, r_{k-1}, r_{k+1} | r_k, r_{k+2}, \dots, r_n) + \dots \\ &\dots + \psi(r_1, \dots, r_{k-1}, r_{k+l} | r_{k+1}, \dots, r_{k+l-1}, r_k, r_{k+l+1}, \dots, r_n) + \dots \\ &\dots + \psi(r_1, \dots, r_{k-1}, r_n | r_{k+1}, \dots, r_{n-1}, r_k).\end{aligned}\quad (24)$$

Правая часть этого равенства состоит из $n - k$ членов, в которых аргумент r_k ставится последовательно на место каждого из $n - k$ аргументов справа от черты.

Свойство циклической симметрии является следствием соотношений (18). Каждое из этих $\binom{n}{k-1}$ соотношений приводит к одному из равенств вида (24). Проверить это можно непосредственным вычислением, учитывая свойства антисимметрии (22) и (23). Если обозначить через P циклическую перестановку аргументов $(r_k, r_{k+1}, \dots, r_n)$, т. е. такую перестановку, в которой каждый член цикла $(r_k, r_{k+1}, \dots, r_n)$ заменяется следующим членом, а последний член — первым членом, то равенство (24) может быть записано в виде

$$(1 + P + P^2 + \dots + P^{n-k})\psi = 0 \quad (25)$$

при $n - k$ четном и в виде

$$(1 - P + P^2 - \dots - P^{n-k})\psi = 0 \quad (26)$$

при $n - k$ нечетном.

В частном случае двух электронов состояние с нулевым спином ($n = 2$, $k = 1$) описывается симметричной функцией от

координат, а состояние со спином $s = 1$ ($n = 2$, $k = 0$) — антисимметричной функцией.

Весьма важным примером функции от n аргументов r_1, r_2, \dots, r_n , удовлетворяющей трем сформулированным выше условиям симметрии, является произведение двух определителей

$$\psi = \Psi^{(1)} \Psi^{(2)}, \quad (27)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Psi^{(1)} &= \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_k) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_k(r_1) & \dots & \psi_k(r_k) \end{vmatrix}, \\ \Psi^{(2)} &= \begin{vmatrix} \psi_1(r_{k+1}) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{n-k}(r_{k+1}) & \dots & \psi_{n-k}(r_n) \end{vmatrix}. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Эти определители составлены из функций

$$\psi_1(r), \psi_2(r), \dots, \psi_{n-k}(r), \quad (29)$$

зависящих от координат одного электрона, причем больший определитель содержит все $n - k$ функций (29), а меньший — только первые k из них.

Предыдущие рассуждения позволили нам выразить волновую функцию (2), которая зависит кроме координат еще от всех спиновых переменных, через Шредингеровскую волновую функцию (20), зависящую только от одних координат. При этом как принцип Паули, так и уравнение (14) для спинового момента количества движения были учтены вполне строго.

Несмотря на то, что Шредингеровская волновая функция не зависит от спиновых переменных, значение результирующего спина отражается на ее свойствах, так как от него зависит ее симметрия.

Этим объясняется тот факт, который на первый взгляд кажется парадоксом: ни уравнение Шредингера, ни волновая функция спиновых переменных не содержат, между тем уровни энергии зависят от значения результирующего спина. Парадокс разъясняется тем, что на волновую функцию, соответствующую уровню с данным спином, дополнительно накладываются условия симметрии, различные для различных значений результирующего спина.

§ 2. Оператор энергии и его симметрия

Волновая функция, описывающая стационарное состояние многоэлектронной системы, должна быть собственной функцией оператора энергии, который по аналогии с классической

механикой можно написать в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^n \Delta_k + \sum_{k=1}^n U(x_k, y_k, z_k) + \sum_{k>l=1}^n \frac{e^2}{\sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2}}. \quad (1)$$

Здесь Δ_k есть оператор Лапласа, действующий на координаты электрона номер k , а $U(x, y, z)$ — потенциальная энергия поля, внешнего по отношению к электронам (например, поля ядра для атома или нескольких ядер для молекулы), двойная сумма есть взаимная потенциальная энергия электронов. Оператор энергии (1) соответствует тому случаю, когда магнитное поле отсутствует; если бы система электронов находилась во внешнем магнитном поле, то оператор энергии содержал бы дополнительные члены, зависящие также и от спина.

Уровни энергии и стационарные состояния системы определяются из уравнения

$$H\psi = E\psi, \quad (2)$$

где H есть оператор (1). Мы уже указывали на то, что хотя оператор H не содержит спиновых переменных, тем не менее уровни энергии E зависят от квантового числа s (спинового момента количества движения). Объяснение этого обстоятельства заключается, как мы знаем, в том, что от значения s зависят свойства симметрии Шредингеровской волновой функции ψ .

В случае атома оператор H обладает сферической симметрией, т. е. его вид не меняется при любом повороте координатных осей в пространстве. Тогда можно подчинить Шредингеровскую (координатную) волновую функцию требованию, чтобы она была собственной функцией оператора для квадрата орбитального момента количества движения (квантовое число l) и для составляющей его по одной из осей (квантовое число m). Если эта функция, кроме того, обладает свойствами симметрии, соответствующими определенному значению s , то при помощи нее можно построить волновую функцию со спином s вида (2) § 1, которая будет удовлетворять принципу Паули и будет собственной функцией следующих пяти операторов: 1) оператора энергии, 2) квадрата орбитального момента количества движения, 3) квадрата спинного момента количества движения, 4) квадрата полного (орбитального плюс спинного) момента количества движения, 5) составляющей полного момента количества движения по одной из осей. Построение достигается при помощи векторной модели; мы на этом останавливаться не будем.

В случае двухатомной молекулы оператор энергии обладает не сферической, а лишь аксиальной симметрией (т.е. не меняется при повороте координатной системы вокруг оси, соединяющей оба ядра). Аксиальная симметрия также может быть использована для введения квантовых чисел и для частичного определения волновых функций.

Использование сферической или аксиальной симметрии системы позволяет вводить квантовые числа и тем самым классифицировать уровни энергии. Однако соображений симметрии недостаточно для определения самих уровней и стационарных состояний. Точное решение уравнения (2) представляет (за исключением случая одного электрона) непреодолимые математические трудности. Поэтому приобретает большое значение развитие приближенных методов. Наиболее важным из этих методов является метод согласованного поля, к изложению которого мы и переходим.

§ 3. Метод согласованного поля

Уравнение для собственных функций оператора энергии может быть получено из вариационного начала

$$\delta W = 0, \quad (1)$$

где W есть выражение

$$W = \frac{1}{N} \int \bar{\psi} H \psi dV, \quad N = \int \bar{\psi} \psi dV. \quad (2)$$

В этой формуле мы можем разумеать под ψ введенную нами в § 1 координатную функцию, не зависящую от спиновых переменных. Элементом объема dV конфигурационного пространства будет тогда произведение дифференциалов координат всех электронов

$$dV = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n. \quad (3)$$

Нормировочный интеграл N мы можем считать заданной постоянной.

Для доказательства нашего утверждения составим вариации интегралов, входящих в (2). В силу того, что H есть самосопряженный оператор, мы имеем

$$\delta \int \bar{\psi} H \psi dV = \int \delta \bar{\psi} H \psi dV + \text{сопряж.} \quad (4)$$

Кроме того,

$$\delta \int \bar{\psi} \psi dV = \int \delta \bar{\psi} \psi dV + \text{сопряж.} \quad (5)$$

Умножая второе равенство на постоянный вещественный множитель E , вычитая из первого и приравнявая результат нулю, получаем

$$\int \delta\bar{\psi} (H\psi - E\psi) dV + \text{сопряж.} = 0. \quad (6)$$

Это равенство должно выполняться при произвольной вариации вещественной и мнимой части ψ , что возможно только, если множитель при $\delta\bar{\psi}$ под интегралом равен нулю. Отсюда следует

$$H\psi = E\psi. \quad (7)$$

Это есть уравнение для собственных функций оператора энергии. Таким образом наше утверждение доказано.

Физический смысл величины W есть математическое ожидание энергии системы в состоянии ψ . Экстремальное значение W есть уровень энергии E . Чтобы получить наинизший уровень, соответствующий данному значению квантового числа s , мы должны при варьировании интеграла допускать к сравнению все функции ψ , обладающие нужными свойствами симметрии и удовлетворяющие некоторым общим условиям (существование производных, сходимость интегралов). Чтобы получить последующие уровни, мы должны, сверх того, потребовать, чтобы волновая функция была ортогональна ко всем функциям, соответствующим более низким уровням.

С целью упростить решение задачи мы можем наложить на волновую функцию некоторые дополнительные условия, например потребовать, чтобы она выражалась, согласно (27) и (28) § 1, в виде произведения двух определителей, составленных из одноэлектронных функций. В таком случае, вместо наинизшего уровня, мы получим несколько более высокое значение энергии, которое, однако, будет мало от него отличаться. Подобным же образом мы получим для следующих уровней близкие к ним значения.

Вычислим результат подстановки в W произведения определителей (28) § 2, причем будем предполагать функции $\psi_p(r)$ ортогональными между собой:

$$\int \bar{\psi}_p(r) \psi_q(r) d\tau = \delta_{pq}, \quad d\tau = dx dy dz, \quad (8)$$

что, очевидно, не нарушает общности. Для этого представим оператор энергии (1) § 2 в виде

$$H(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_{p=1}^n H(r_p) + \sum_{p>q=1}^n \frac{e^2}{|r_p - r_q|}, \quad (9)$$

где

$$H(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z). \quad (10)$$

Мы получим тогда

$$\begin{aligned}
 W = & \sum_{p=1}^k \int \bar{\psi}_p(r) H(r) \psi_p(r) d\tau + \sum_{p=1}^{n-k} \int \bar{\psi}_p(r) H(r) \psi_p(r) d\tau + \\
 & + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho^{(1)}(r, r) \rho^{(1)}(r', r') - |\rho^{(1)}(r, r')|^2}{|r - r'|} d\tau d\tau' + \\
 & + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho^{(2)}(r, r) \rho^{(2)}(r', r') - |\rho^{(2)}(r, r')|^2}{|r - r'|} d\tau d\tau' + \\
 & + e^2 \iint \frac{\rho^{(1)}(r, r) \rho^{(2)}(r', r')}{|r - r'|} d\tau d\tau'. \quad (11)
 \end{aligned}$$

В этой формуле мы обозначили через $\rho^{(1)}$ и $\rho^{(2)}$ следующие выражения:

$$\rho^{(1)}(r, r') = \sum_{p=1}^k \bar{\psi}_p(r) \psi_p(r'), \quad (12)$$

$$\rho^{(2)}(r, r') = \sum_{p=1}^{n-k} \bar{\psi}_p(r) \psi_p(r'). \quad (13)$$

Полученные формулы допускают наглядное толкование. Прежде всего выражение полной волновой функции системы через волновые функции $\psi_p(r)$ соответствует предположению, что мы можем каждому электрону системы приписать свою волновую функцию (мы можем условно сказать: свою орбиту). При этом электроны распадаются на два «роя»: к первому рою относятся электроны на «орбитах» $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$, а ко второму — электроны на орбитах $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{n-k}$. Оба роя отличаются друг от друга противоположным спином. На орбитах $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$ находятся по два электрона с разным спином, а на остальных орбитах $\psi_{k+1}, \dots, \psi_{n-k}$ по одному электрону с одинаковым спином. Спины электронов на первых k орбитах взаимно уничтожаются, а спины электронов на остальных $n - 2k$ орбитах складываются; так как абсолютная величина спина каждого электрона равна $\frac{1}{2}$, то полный спин системы получается равным $\frac{n}{2} - k = s$, как и следовало ожидать. Умноженная на заряд электрона e величина $\rho^{(1)}(r, r)$, равная

$$e\rho^{(1)}(r, r) = e \sum_{p=1}^k |\psi_p(r)|^2, \quad (14)$$

может быть истолкована как пространственная плотность заряда электронов первого роя; аналогичное толкование допускает величина $e\rho^{(2)}(r, r)$. Выражения же (12) и (13) с разными

аргументами r, r' не допускают классического толкования; их можно условно назвать «смешанной плотностью».

Переходим к толкованию выражения (11) для энергии системы электронов. Первая сумма представляет кинетическую и потенциальную энергию электронов первого роя в поле ядер; вторая сумма представляет то же самое для второго роя. Те члены в двойном интеграле, которые содержат плотность $\rho^{(1)}$ от одинаковых аргументов, представляют электростатическую энергию электронов первого роя. Член же со смешанной плотностью не допускает классического толкования, и наличие его в выражении для энергии представляет специфически квантовый эффект (так называемая энергия квантового обмена). Второй двойной интеграл имеет тот же смысл для электронов второго роя. Наконец, последний двойной интеграл представляет взаимную электростатическую энергию обоих роев электронов.

Приведенное толкование наших формул хотя и не строго, но отличается наглядностью, и потому полезно для понимания их физического смысла. Строгое же толкование выражения (11) сводится к тому, что это выражение представляет результат подстановки в варьируемый интеграл волновой функции, обладающей надлежащей симметрией.

Система уравнений для искомых функций $\psi_p(r)$ получается путем вариации выражения (11) при добавочных условиях (8). Эта система имеет вид

$$\begin{aligned} 2[H(r) + V(r)]\psi_p(r) - e^2 \int \frac{[\rho^{(1)}(r', r) + \rho^{(2)}(r', r)]}{|r - r'|} \psi_p(r') d\tau' = \\ = \sum_{q=1}^{n-k} \lambda_{qp} \psi_q(r) \quad (p = 1, 2, \dots, k), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} [H(r) + V(r)]\psi_p(r) - e^2 \int \frac{\rho^{(2)}(r', r)}{|r - r'|} \psi_p(r') d\tau' = \\ = \sum_{q=1}^{n-k} \lambda_{qp} \psi_q(r) \quad (p = k + 1, \dots, n - k). \end{aligned} \quad (16)$$

В этих формулах величина $V(r)$ имеет значение

$$V(r) = e^2 \int \frac{\rho^{(1)}(r', r') + \rho^{(2)}(r', r')}{|r - r'|} d\tau' \quad (17)$$

и может быть истолкована как умноженный на e потенциал всех электронов. Величины λ_{qp} суть лагранжевы множители, соответствующие условиям ортогональности (8), которые должны быть учтены при составлении вариации δW . Можно считать, что недиагональные элементы матрицы λ_{qp} отличны от нуля только,

если один из значков больше или равен $k + 1$, а другой меньше или равен k .

Заметим, что уравнение (16) для функции $\psi_p(r)$ фактически не содержит этой функции в своих коэффициентах, так что если считать все остальные функции, кроме $\psi_p(r)$, известными, то уравнение для $\psi_p(r)$ будет линейным.

Это свойство уравнения можно формулировать следующим образом. Положим

$$\rho_p^{(2)}(r, r') = \sum_{q=1}^{n-k} (1 - \delta_{pq}) \bar{\psi}_q(r) \psi_q(r') \quad (18)$$

и обозначим через $V_p(r)$ выражение, аналогичное (17), но вычисленное при помощи сумм (12) и (18) вместо (12) и (13). Тогда уравнение (16) сохранит свой вид, если в нем заменить V на V_p и $\rho^{(2)}$ на $\rho_p^{(2)}$.

Перейдем теперь к уравнению (15). Выпишем его для того случая, когда на каждой орбите имеется по два электрона, т. е. когда $s = 0$. Тогда n будет четным числом, $k = \frac{n}{2}$ и обе суммы (12) и (13) совпадут так, что мы можем отбросить верхний значок при ρ . Кроме того, в этом случае можно считать λ_{qp} диагональной матрицей и положить

$$\lambda_{qp} = 2E_p \delta_{qp}. \quad (19)$$

В результате будем иметь

$$[H(r) + V(r)] \psi_p(r) - e^2 \int \frac{\rho(r', r)}{|r - r'|} \psi_p(r') d\tau' = E_p \psi_p(r), \quad (20)$$

где

$$V(r) = 2e^2 \int \frac{\rho(r', r)}{|r - r'|} d\tau \quad (21)$$

и

$$\rho(r', r) = \sum_{q=1}^{\frac{n}{2}} \bar{\psi}_q(r') \psi_q(r). \quad (21^*)$$

Если теперь ввести новое определение $V_p(r)$

$$V_p(r) = 2e^2 \int \frac{\rho(r', r')}{|r - r'|} d\tau' - e^2 \int \frac{|\psi_p(r')|^2}{|r - r'|} d\tau' \quad (22)$$

и обозначить аналогично (18)

$$\rho_p(r', r) = \sum_{q=1}^{n-k} (1 - \delta_{pq}) \bar{\psi}_q(r') \psi_q(r),$$

то уравнение (20) перепишется в виде

$$[H(r) + V_p(r)] \psi_p(r) - e^2 \int \frac{\rho_p(r', r)}{|r - r'|} \psi_p(r') d\tau' = E_p \psi_p(r).$$

Если в нем отбросить интегральный член, то оно может быть истолковано как уравнение Шредингера для электрона в поле с потенциальной энергией

$$\Phi = U(r) + V_p(r), \quad (23)$$

где $U(r)$ есть входящая в (10) потенциальная энергия внешнего поля, а $V_p(r)$ — потенциальная энергия от всех прочих электронов, кроме данного. Действительно, $V_p(r)$, вычисленная по формуле (22), пропорциональна потенциалу, соответствующему плотности $\rho = |\psi_p|^2$. Интегральный же член в уравнении (20) не может быть истолкован классически. Он получил название поправки на энергию квантового обмена.

Уравнения (20) без интегрального члена (вернее, несколько менее точные уравнения) были впервые предложены английским математиком Хартри (Hartree), который, однако, не дал им удовлетворительного обоснования, ибо не пользовался при их выводе вариационным началом и не рассматривал волновой функции системы электронов, а исходил из только что приведенных наглядных соображений. Они были названы им уравнениями самосогласованного поля (в том смысле, что потенциал V , входящий в уравнения для волновых функций, сам выражается через них).

Полные уравнения с интегральными членами, учитывающие свойства симметрии волновой функции системы для данного спина, были получены нами из вариационного начала. Тем самым были обоснованы также и уравнения Хартри. Они получили в литературе название уравнений самосогласованного или согласованного поля с квантовым обменом.

Уравнения согласованного поля с квантовым обменом допускают и другую формулировку, указанную Дираком и отличающуюся от изложенной тем, что спинные переменные не исключаются с самого начала, а входят и в одноэлектронные волновые функции. Волновая функция (3, § 1) системы электронов приближенно выражается через один определитель вида

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_1(x_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(x_1) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix}, \quad (24)$$

содержащий одноэлектронные функции (1) § 1, для которых и получаются уравнения согласованного поля, аналогичные нашим. Преимущество этого способа заключается в сравнительной простоте выкладки (так как приходится иметь дело с одним определителем, а не с произведением двух определителей); недо-

статком же является то, что уравнение (14) § 1 для оператора спинового момента количества движения выполняется не тождественно, а лишь при надлежащем выборе одноэлектронных функций. В случае сферической симметрии можно выразить входящие в определитель (24) функции $\psi_i(x)$ через радиальные функции R_{nl} и шаровые функции со спином так, чтобы уравнения для радиальных функций совпали с получаемыми по нашему первоначальному способу.

Уравнения согласованного поля для волновых функций со спином могут быть выведены также из теории вторичного квантования.

§ 4. Уравнение для валентного электрона и оператор квантового обмена

Рассмотрим систему, состоящую из нечетного числа $n = 2k + 1$ электронов и обладающую спином, равным $1/2$, например атом с одним валентным электроном. Полная волновая функция такой системы, имеющая вид произведения двух определителей, будет содержать k волновых функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$, которые будут входить в оба определителя, и одну волновую функцию ψ , которая входит только в больший определитель. Мы можем сказать, что функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$ описывают $2k$ внутренних электронов с компенсированным спином (по два на каждой «орбите»), а функция ψ описывает валентный электрон.

Пользуясь формулой (11) § 3, мы можем написать энергию такой системы и в виде суммы

$$W = W_0 + W', \quad (1)$$

где

$$W_0 = 2 \sum_{p=1}^k \int \bar{\psi}_p(r) H(r) \psi_p(r) d\tau + \\ + e^2 \iint \frac{2\rho(r, r) \rho(r', r') - |\rho(r, r')|^2}{|r - r'|} d\tau d\tau' \quad (2)$$

есть энергия внутренних электронов и

$$W' = \int \bar{\psi}(r) H(r) \psi(r) d\tau + \\ + e^2 \iint \frac{2\rho(r', r') |\psi(r)|^2 - \rho(r', r) \bar{\psi}(r) \psi(r')}{|r - r'|} d\tau d\tau' \quad (3)$$

есть энергия валентного электрона в поле внутренних электронов. Под $\rho(r, r')$ мы разумеем здесь смешанную плотность

$$\rho(r, r') = \sum_{p=1}^k \bar{\psi}_p(r) \psi_p(r'). \quad (4)$$

Если мы будем варьировать величину W по всем волновым функциям одновременно, мы вновь получим уравнения согласованного поля (15) и (16) § 3.

Но мы можем несколько видоизменить задачу и определить сперва волновые функции внутренних электронов из условия минимума величины W_0 . После этого мы можем, считая $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$ заданными, определить волновую функцию внешнего электрона $\psi(r)$ из условия минимума величины W или W' (последние две величины отличаются друг от друга на постоянную W_0).

Наша видоизмененная задача физически соответствует тому, что мы сперва определяем стационарное состояние системы, содержащей одним электроном меньше (атомный остов), а затем, пренебрегая поляризацией атомного остова валентным электроном, находим состояние этого последнего.

Для волновых функций внутренних электронов мы получаем систему уравнений (20) § 3, а для валентного электрона — линейное интегродифференциальное уравнение

$$[H(r) + V(r)]\psi(r) - e^2 \int \frac{\rho(r', r) \psi(r')}{|r - r'|} d\tau' = E\psi(r), \quad (5)$$

где

$$V(r) = 2e^2 \int \frac{\rho(r', r')}{|r - r'|} d\tau'. \quad (6)$$

Волновая функция валентного электрона все время предполагается ортогональной к волновым функциям внутренних электронов

$$\int \bar{\psi}_p(r) \psi(r) d\tau = 0 \quad (p = 1, 2, \dots, k). \quad (7)$$

Нетрудно видеть, что $\rho(r, r')$ и $V(r)$, определенные в (4) и (6), совпадают с (21*) и (21) § 3, а уравнение (5) — с уравнением (20) § 3. Следовательно, уравнению для валентного электрона удовлетворяют также и все волновые функции внутренних электронов; все они являются собственными функциями одного и того же линейного интегродифференциального оператора, стоящего в левой части (5). Отсюда также следует, что условия ортогональности (6) выполняются сами собой (т. е. являются следствиями самого уравнения). Параметры же E_p , входящие в (20) § 3, являются собственными значениями того же оператора и могут быть истолкованы как уровни энергии внутренних электронов.

Введем линейный интегральный оператор \mathcal{A} , определив его равенством

$$\mathcal{A}\psi(r) = e^2 \int \frac{\rho(r', r)}{|r - r'|} \psi(r') d\tau'. \quad (8)$$

Припоминая значение (10) § 3 оператора $H(r)$, мы можем написать наше основное уравнение (5) в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + [U(r) + V(r)] \psi - \mathcal{A} \psi = E \psi. \quad (9)$$

Оператор $-\mathcal{A}$ входит слагаемым в выражение для энергии электрона. Его можно поэтому толковать как особый вид энергии, который принято называть энергией квантового обмена. Из вывода уравнения (13) § 3 следует, что наличие члена $\mathcal{A} \psi$ связано с учетом свойств симметрии волновой функции, а эти свойства, как и принцип Паули, связаны с неотличимостью электронов друг от друга и с невозможностью проследить за отдельным электроном, когда он вступает в тесное взаимодействие с другими электронами (невозможность наклеить на электрон ярлычок, чтобы опознать его после взаимодействия). Эта невозможность имеет место только в квантовой, но не в классической механике (где понятие траектории предполагается неограниченно применимым). Поэтому трудно придумать для оператора \mathcal{A} наглядное толкование и название. Принятое название «квантовый обмен» связано с представлением, что электроны при тесном взаимодействии как бы обмениваются местами.

§ 5. Применение метода согласованного поля к теории строения атома

Наиболее простой многоэлектронной системой является атом. Применение метода согласованного поля к расчету различных атомов облегчается тем, что еще до возникновения современной формы квантовой механики (теории Шредингера) Бором была дана схема строения электронных оболочек всех атомов, входящих в периодическую систему элементов Менделеева. На основании этой схемы оказывается возможным приписать каждому электрону в атоме определенные квантовые числа, аналогичные тем, какими характеризуются в задаче одного тела состояния отдельного электрона в поле со сферической симметрией. Схема Бора была разработана им на экспериментальной основе, а именно, на основании анализа спектров и химических свойств атомов. Свое теоретическое обоснование схема Бора получила с появлением квантовой механики Шредингера и с развитием приближенных методов квантовой механики, в особенности метода согласованного поля.

На языке квантовой механики возможность приписать каждому электрону в атоме определенные квантовые числа означает возможность приписать ему определенную волновую функцию. Это есть как раз то предположение, которое лежит в основе метода согласованного поля, где волновая функция всей

системы выражается через волновые функции отдельных электронов. Знание же квантовых чисел данного электрона позволяет определить общий характер волновой функции.

По схеме Бора электроны в атоме разбиваются на группы эквивалентных электронов. Каждая такая группа характеризуется двумя квантовыми числами: главным квантовым числом n и азимутальным квантовым числом l , причем $n = 1, 2, 3, \dots$ и $l = 0, 1, \dots, n - 1$. Внутри группы электроны могут быть охарактеризованы двумя другими квантовыми числами: магнитным квантовым числом m и спиновым квантовым числом m_s , причем m принимает значения $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$, а m_s принимает два значения $m_s = \pm \frac{1}{2}$. В изложенной выше теории (§ 3) мы учитываем два значения спинового квантового числа тем, что подразделяем электроны на два роя. Поэтому для характеристики волновой функции электрона с данными n и l нам достаточно указать значение магнитного квантового числа m .

Если обозначить через r, ϑ, φ сферические координаты с началом в ядре, то волновая функция электрона с квантовыми числами n, l, m будет иметь вид

$$\psi_{nlm} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (1)$$

где Y_{lm} — шаровая функция, нормированная так, что

$$\int |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 4\pi. \quad (2)$$

Необходимо отметить, что квантовые числа, которые служат для подразделения электронов внутри группы, имеют условный характер вследствие произвола в выборе полярной оси. Этот произвол не сказывается, однако, в том случае, когда группа эквивалентных электронов заполнена целиком, т.е. когда в ней представлены электроны со всеми возможными значениями m . В таком случае говорят, что мы имеем замкнутую электронную оболочку.

Напишем выражение для смешанной плотности электронов одного роя, входящих в замкнутую электронную оболочку. По определению (4) § 4, мы будем иметь

$$\rho_{nl}(r, r') = \sum_{m=-l}^{+l} \bar{\psi}_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) \psi_{nlm}(r', \vartheta', \varphi'). \quad (3)$$

Подставляя сюда значение ψ_{nlm} из (1) и пользуясь теоремой сложения для шаровых функций, мы будем иметь

$$\rho_{nl}(r, r') = \frac{2l+1}{4\pi} R_{nl}(r) R_{nl}(r') P_l(\cos \gamma), \quad (4)$$

где

$$\cos \gamma = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos (\varphi - \varphi'), \quad (5)$$

а P_l есть полином Лежандра. Так как γ есть угол между направлениями (ϑ, φ) и (ϑ', φ') , то он не зависит от выбора полярной оси. Формула (5) позволяет заключить, что замкнутая электронная оболочка обладает сферической симметрией.

Число электронов одного роя, входящих в замкнутую оболочку, равно $2l + 1$, и, следовательно, полное число электронов такой оболочки равно $4l + 2$.

Согласно схеме Бора, большинство электронов атома входит в состав замкнутых оболочек. Эти электроны можно назвать внутренними. Остальные электроны, которые можно назвать внешними, располагаются в незаполненных оболочках. За исключением редких земель и немногих других элементов, незаполненной остается только одна оболочка, а в этих исключительных случаях — две оболочки.

Наиболее простым является тот случай, когда вне заполненных оболочек остается только один (валентный) электрон. В качестве примера такого атома мы рассмотрим атом натрия.

При решении конкретных задач, относящихся к атому, удобно пользоваться введенными Хартри атомными единицами, в которых заряд, масса электрона и деленная на 2π постоянная Планка полагаются равными единице. Атомной единицей длины будет тогда 0,53 ангстрема, атомной единицей скорости $1/137$ скорости света, а атомной единицей энергии — удвоенный потенциал ионизации водорода, т. е. 27,2 электронвольта.

В атомных единицах оператор $H(r)$ для натрия будет равен

$$H(r) = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{11}{r}, \quad (6)$$

так как заряд ядра натрия равен 11 единицам. Внутренние электроны атома натрия располагаются в трех замкнутых оболочках. Соответствующие волновые функции мы можем положить равными

$$\psi_1 = \psi_{10,0}, \quad \psi_2 = \psi_{20,0}, \quad \psi_3 = \psi_{21,-1}, \quad \psi_4 = \psi_{21,0}, \quad \psi_5 = \psi_{21,1}, \quad (7)$$

где ψ_{nlm} имеют значение (1). Смешанная плотность всех трех оболочек будет иметь вид

$$\rho(r, r') = \frac{1}{4\pi} [R_{10}(r) R_{10}(r') + R_{20}(r) R_{20}(r') + 3R_{21}(r) R_{21}(r') \cos \gamma]. \quad (8)$$

Подставляя эти выражения в формулу (2) § 4 для W_0 , мы получим энергию ионизованного атома натрия. В полученном выражении для W_0 мы можем произвести интегрирование по углам, и тогда оно будет содержать только радиальные функции R_{10} , R_{20} и R_{21} . Дальнейшие вычисления можно вести двумя спосо-

бами: численно или аналитически. Для численного решения необходимо составить вариационные уравнения для радиальных функций; они будут иметь вид, аналогичный (20) § 3. Методика численного решения вариационных уравнений основана на способе последовательных приближений и позволяет составлять таблицы радиальных функций с желаемой степенью точности. Для успешного ее применения необходимо иметь хорошее начальное приближение, которое лучше всего получать аналитическим путем. Для этого нужно искать R_{10} , R_{20} , R_{21} в виде аналитических выражений, содержащих небольшое число параметров. Мы можем взять, например,

$$R_{10} = ae^{-ar}, \quad R_{20} = b \left[1 - \frac{1}{3}(\alpha + \beta)r \right], \quad R_{21} = cre^{-\gamma r}; \quad (9)$$

где a , b , c определяются из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = 1 \quad (10)$$

и выражаются через α , β , γ . Подставляя (9) в выражение для W_0 , мы получим W_0 как дробную рациональную функцию от α , β , γ . Приравняв нулю производные от W_0 по параметрам α , β , γ , мы приходим к уравнениям, из которых эти параметры и определяются. В нашем случае мы будем иметь

$$\alpha = 10,68, \quad \beta = 4,22, \quad \gamma = 3,49 \quad (11)$$

и наши аналитические радиальные функции будут иметь вид

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 69,804 e^{-10,68r}, \\ R_{20}(r) &= 13,602 (1 - 4,967r) e^{-4,22r}, \\ R_{21}(r) &= 26,276 r e^{-3,49r}. \end{aligned} \quad (12)$$

Беря эти функции в качестве исходного приближения, можно получить более точные их значения из вариационных уравнений. Функциям (12) соответствует значение энергии ионизованного атома натрия, равное $W_0 = -160,9$ атомной единицы, тогда как более точным функциям, полученным в результате численного решения уравнений, соответствует число $W_0 = -161,8$.

Найдя радиальные функции R_{10} , R_{20} и R_{21} , мы тем самым полностью определили в данном приближении структуру внутренних электронных оболочек атома натрия. После этого мы можем составить интегродифференциальное уравнение (5) § 4 для волновой функции валентного электрона. Эта функция будет иметь вид (1), где $R_{nl}(r)$ получается в результате численного интегрирования соответствующего уравнения, которое мы не будем здесь выписывать.

Решение уравнения (5) § 4 дает прежде всего оптические термы атома натрия. Кроме того, оно дает, правда довольно

грубо, и значения рентгеновских термов. Чтобы судить о получаемой степени точности, мы приведем следующую таблицу:

	E_{10}	E_{20}	E_{21}	E_{30}	E_{31}
Теория	—40,6	—3,00	—1,83	—0,1860	—0,1094
Эксперимент	—39,4	—2,16	—1,04	—0,1885	—0,1115

Все числа выражены в атомных единицах. Из таблицы видно, что оптические термы (E_{30} и E_{31}) получаются с довольно большой степенью точности. Так, погрешность в терме E_{31} составляет только 1,9%. Для сравнения укажем, что если отбросить в уравнении (5) § 4 интегральный член, то значение терма E_{31} получается равным —0,08895, что соответствует погрешности в 22,4%.

Кроме оптических термов наше интегродифференциальное уравнение дает и волновые функции валентного электрона для разных уровней, что позволяет вычислить и вероятности переходов. Подобные вычисления были произведены для атомов натрия и лития, причем получилось качественное согласие с опытом. В частности, в случае лития получился характерный для этого элемента немонотонный ход зависимости вероятности перехода $E_{n1} - E_{20}$ от квантового числа n .

Изложенные выше результаты показывают, что теория валентного электрона в атоме действительно может быть с большой точностью формулирована как задача одного тела в заданном поле, если только учитывать силы квантового обмена при помощи интегродифференциального уравнения (5) § 4.

Одно из применений нашего уравнения относится к вопросу о так называемом правиле сумм. Правило это относится к «силам осцилляторов», т. е. величинам, пропорциональным квадрату матричного элемента для координаты, соответствующего данному переходу, и разности уровней энергии для этого перехода. Согласно обычной формулировке этого правила, сумма сил осцилляторов, соответствующих всем оптическим переходам данной серии, должна равняться единице. Это правило строго соблюдается для атомов с одним электроном (ионы, подобные атому водорода). Что же касается других атомов с одним валентным электроном, то опыт показывает, что в ряде случаев (литий, таллий и др.) уже первые «осцилляторы» дают в сумме число, большее единицы. Наша теория дает этому обстоятельству объяснение, основанное на том, что уравнение (5) § 4 имеет замкнутую систему собственных функций, причем некоторые из них соответствуют рентгеновским уровням. Поэтому при составлении суммы сил осцилляторов необходимо учитывать

также и те фиктивные осцилляторы, которые относятся к переходам на занятые рентгеновские (более низкие) уровни. Так как для них входящая в выражение для «силы» разность уровней отрицательна, то и «сила» их будет отрицательной. Поэтому в выражение для полной суммы будет входить и несколько (конечное число) отрицательных членов. Отсюда ясно, что если вся сумма равна единице, то сумма положительных членов (которые соответствуют наблюдаемым оптическим переходам) будет больше единицы. Кроме того, нужно иметь в виду, что и вся сумма будет равна единице только, если в ее выражении пренебрегать некоторыми малыми поправками, связанными с квантовым обменом.

Основные применения наших уравнений к атомам с одним валентным электроном относятся к расчету уровней и интенсивностей. Кроме того, были сделаны попытки учесть некоторые релятивистские эффекты, а именно, расстояние между термами дублета (дублетное расщепление).

Вследствие трудностей, связанных с определением волновой функции валентного электрона на малых расстояниях от ядра, попытки эти не дали хорошего численного совпадения с опытом, а дали для дублетного расщепления термов натрия и лития только правильный порядок величины. (Заметим, что прежние попытки, основанные на более грубом приближении для волновой функции, не давали даже правильного порядка.) При этом выяснилась важная роль, которую играют в формуле для дублетного расщепления члены, дающие поправки на квантовый обмен. Не исключено, что эти члены позволяют объяснить наблюдаемое для некоторых атомов отрицательное значение величины дублетного расщепления. Представляется, однако, весьма вероятным, что для построения более точной теории дублетного расщепления рассмотрение валентного электрона в фиксированном поле внутренних электронов окажется недостаточным.

§ 6. Симметрия оператора энергии водородоподобного атома

В предыдущем параграфе мы, следуя Бору, характеризовали каждую атомную оболочку двумя квантовыми числами n и l . При данном n число l может принимать значения $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, всего n значений. Совокупность всех n электронных оболочек, принадлежащих данному n , образует одну «большую оболочку». Такая «большая» оболочка обладает в атоме особой устойчивостью. В одновалентных атомах лития, натрия и меди полностью заполнены соответственно одна, две и три «большие» оболочки. Большую оболочку удобно описывать при помощи волновых функций водородного типа, соответствующих некото-

рому эффективному заряду ядра, значение которого можно определить из вариационного начала.

Обозначим через Z истинный заряд ядра и через Z_n эффективный заряд для большой оболочки с квантовым числом n . Вместо эффективного заряда Z_n удобно рассматривать величину $p_n = Z_n/n$, представляющую среднее квадратичное количество движения электрона в большой оболочке номер n (в атомных единицах).

Описание атомных оболочек при помощи аналитических функций водородного типа позволяет находить простые аналитические выражения для различных функций, характеризующих свойства атома. Например, функция распределения количества движения электронов внутри n -й оболочки, нормированная согласно условию

$$4\pi \int_0^\infty \rho_n(p) p^2 dp = n^2, \quad (1)$$

оказывается равной

$$\rho_n(p) = \frac{8p_n^3 n^2}{\pi^2 (p_n^2 + p^2)^4}. \quad (2)$$

Помимо применений к теории строения электронных оболочек теория водородных функций, принадлежащих данному квантовому числу n , может иметь применение в теории явления Комптона на связанных электронах и в других аналогичных задачах, в которых приходится иметь дело с функциями, принадлежащими сплошному спектру. Для атома водорода мы имеем, в атомных единицах,

$$n = \frac{1}{\sqrt{-2E}}. \quad (3)$$

Для сплошного спектра энергия E положительна и выражение (3) получается чисто мнимым. Это, однако, не исключает применения теории водородных функций точечного спектра в тех случаях, когда получаемые при их помощи соотношения формулируются при помощи аналитических функций от n . В таких соотношениях можно формально переходить от точечного спектра к сплошному, придавая величине n чисто мнимые значения. Поэтому мы ограничимся в дальнейшем случае точечного спектра.

Чтобы написать уравнение Шредингера для водородоподобного атома в пространстве импульсов, нужно прежде всего найти, во что переходит в пространстве импульсов оператор умножения на $1/r$. Волновые функции в пространстве координат и в пространстве импульсов связаны соотношением

$$\Psi(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-\frac{i}{\hbar}(xp_x + yp_y + zp_z)} \Phi(x, y, z) dx dy dz. \quad (4)$$

Нам нужно найти вид оператора L , который переводит функцию ψ в функцию $L\psi$, представимую в виде

$$L\psi(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-\frac{i}{\hbar}(xp_x + yp_y + zp_z)} \frac{\varphi(x, y, z)}{r} dx dy dz. \quad (5)$$

Но мы имеем

$$\frac{1}{2\pi^2\hbar} \int e^{-\frac{i}{\hbar}(xp'_x + yp'_y + zp'_z)} \frac{(dp')}{|p - p'|^2} = e^{-\frac{i}{\hbar}(xp_x + yp_y + zp_z)} \cdot \frac{1}{r}, \quad (6)$$

где через $(dp') = dp'_x dp'_y dp'_z$ обозначен элемент объема в пространстве импульсов. Таким образом, оператор, который в пространстве координат имеет вид умножения на $1/r$, преобразуется в пространстве импульсов в интегральный оператор

$$L\psi(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{2\pi^2\hbar} \int \frac{\psi(p')}{|p - p'|^2} (dp'). \quad (7)$$

Поэтому уравнение Шредингера в поле с Кулоновой потенциальной энергией $-\frac{Ze^2}{r}$ будет в пространстве импульсов интегральным уравнением вида

$$\frac{1}{2m} p^2 \psi(p) = -\frac{Ze^2}{2\pi^2\hbar} \int \frac{\psi(p')}{|p - p'|^2} (dp'). \quad (8)$$

Так как мы рассматриваем точечный спектр, для которого энергия E отрицательна, то можно ввести средний квадратичный импульс

$$p_0 = \sqrt{-2mE}. \quad (9)$$

Деленные на p_0 составляющие вектора количества движения мы будем рассматривать как прямоугольные координаты на гиперплоскости, представляющей стереографическую проекцию шара радиуса единицы в четырехмерном евклидовом пространстве. Прямоугольные координаты некоторой точки на шаре будут

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{2p_0 p_x}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \sin \vartheta \cos \varphi, \\ \eta &= \frac{2p_0 p_y}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \sin \vartheta \sin \varphi, \\ \zeta &= \frac{2p_0 p_z}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \cos \vartheta, \\ \chi &= \frac{p_0^2 - p^2}{p_0^2 + p^2} = \cos \alpha, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

причем

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + \chi^2 = 1. \quad (11)$$

Углы α , ϑ и φ представляют сферические координаты на гиперсфере. Вместе с тем углы ϑ и φ являются обыкновенными сферическими углами, характеризующими направление количества движения. Элемент поверхности на гиперсфере равен

$$d\Omega = \sin^2 \alpha \, d\alpha \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi, \quad (12)$$

а полная поверхность гиперсферы равна $2\pi^2$. Введем вместо $\psi(\mathbf{p})$ функцию

$$\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\pi}{\sqrt{8}} p_0^{-5/2} (p_0^2 + \mathbf{p}^2)^2 \psi(\mathbf{p}), \quad (13)$$

для которой условие нормировки имеет вид

$$\frac{1}{2\pi^2} \int |\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = \int \frac{p^2 + p_0^2}{2p_0^2} |\psi(\mathbf{p})|^2 d\mathbf{p} = \int |\psi(\mathbf{p})|^2 d\mathbf{p} = 1. \quad (14)$$

Если мы положим для краткости

$$\lambda = \frac{Zme^2}{\hbar p_0} = \frac{Zme^2}{\hbar \sqrt{-2mE}} \quad (15)$$

и перейдем к новым переменным, то уравнение Шредингера (8) примет вид

$$\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\lambda}{2\pi^2} \int \frac{\Psi(\alpha', \vartheta', \varphi')}{4 \sin^2 \frac{\omega}{2}} d\Omega'. \quad (16)$$

Здесь $2 \sin \frac{\omega}{2}$ есть длина хорды, а ω — длина дуги большого круга, соединяющей точки $\alpha, \vartheta, \varphi$ и $\alpha', \vartheta', \varphi'$ на четырехмерном шаре, так что

$$4 \sin^2 \frac{\omega}{2} = (\xi - \xi')^2 + (\eta - \eta')^2 + (\zeta - \zeta')^2 + (\chi - \chi')^2. \quad (17)$$

Уравнение (16) представляет собой не что иное, как интегральное уравнение для шаровых функций четырехмерного шара. Собственными значениями будут целые числа $\lambda = n$ ($n = 1, 2, \dots$), а собственными функциями будут однородные гармонические полиномы степени $n - 1$ от ξ, η, ζ, χ , т. е. функции вида

$$\Psi = u(\xi, \eta, \zeta, \chi), \quad (18)$$

где $u(x_1, x_2, x_3, x_4)$ есть решение уравнения Лапласа в четырехмерном пространстве

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_4^2} = 0. \quad (19)$$

Как видно из (15), целое число n есть главное квантовое число.

Таким образом, теория атома водорода оказывается связанной с четырехмерной теорией потенциала. Связь эта позволяет легко вывести все свойства водородных функций и, в частности, установить для них теорему сложения, справедливую не только для целых действительных значений n (точечный спектр), но и для комплексных n (сплошной спектр).

Наиболее существенным следствием наличия такой связи является установление группы преобразований, допускаемых уравнением Шредингера для атома водорода. Очевидно, что уравнение (17) сохранит свой вид, если произвести над переменными ξ, η, ζ, χ ортогональную подстановку, т. е. если подвергнуть гиперсферу произвольному четырехмерному вращению. Отсюда следует, что и исходное уравнение Шредингера обладает не только обычной сферической симметрией, но и более высокой степенью симметрии, соответствующей четырехмерным вращениям. Этим объясняется тот давно известный факт, что уровни энергии для водорода зависят только от главного квантового числа n . Использование такой более широкой группы преобразований уравнения Шредингера и позволяет получить те результаты, о которых мы говорили в начале этого параграфа. На подробной формулировке этих результатов, а также на их выводе мы здесь останавливаться не можем.

ТЕОРИЯ ДИРАКА

Глава I

ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ ДИРАКА

§ 1. Квантовая механика и теория относительности

Теория Шредингера, а также теория Паули носят нерелятивистский характер. В этих теориях не принята во внимание невозможность движения материальной частицы и распространения каких-либо действий в пространстве со скоростью, превышающей скорость света. Релятивистское обобщение квантовой механики требует привлечения новых физических понятий и даже некоторого видоизменения интерпретации волнового уравнения. Это видоизменение связано с необходимостью введения помимо спина еще одной новой степени свободы электрона и с невозможностью ее истолковать, оставаясь в рамках задачи одного тела.

Однако формальная постановка задачи одного тела (электрона) в заданном внешнем электромагнитном поле — постановка, находящаяся в согласии с требованиями теории относительности, возможна. Эта формулировка была найдена Дираком, предложившим свое уравнение для электрона.

В § 13 гл. III первой части мы видели, что волновое уравнение, т. е. уравнение, определяющее закон изменения состояния электрона (функции ψ) во времени, должно иметь вид

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

где H есть оператор энергии. В тесной связи с волновым уравнением находятся квантовые уравнения движения, из которых нами было получено волновое уравнение (§ 13 гл. III ч. I) и которые в свою очередь выводятся из него (§ 4 гл. IV ч. I). Нам предстоит теперь, следуя идеям Дирака, обобщить волновое уравнение (1) на теорию относительности. Мы должны потребовать, чтобы оно было инвариантным по отношению к преобразованию Лоренца и чтобы из него получались классические уравнения движения теории относительности.

§ 2. Классические уравнения движения

Припомним, какой вид имеют классические уравнения движения теории относительности и соответствующие им Лагранжева и Гамильтонова функции.

В механике теории относительности количество движения P_x, P_y, P_z связано со скоростью $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ соотношениями

$$P_x = \frac{m\dot{x}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad P_y = \frac{m\dot{y}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad P_z = \frac{m\dot{z}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (1)$$

где

$$v^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 \quad (1^*)$$

и уравнения движения электрона с массой m и зарядом $-e$ в электромагнитном поле имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dP_x}{dt} &= -\frac{e}{c} (\dot{y}\mathcal{H}_z - \dot{z}\mathcal{H}_y) - e\mathcal{E}_x, \\ \frac{dP_y}{dt} &= -\frac{e}{c} (\dot{z}\mathcal{H}_x - \dot{x}\mathcal{H}_z) - e\mathcal{E}_y, \\ \frac{dP_z}{dt} &= -\frac{e}{c} (\dot{x}\mathcal{H}_y - \dot{y}\mathcal{H}_x) - e\mathcal{E}_z. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Из них легко выводится уравнение

$$\frac{dT}{dt} = -e(\dot{x}\mathcal{E}_x + \dot{y}\mathcal{E}_y + \dot{z}\mathcal{E}_z), \quad (3)$$

где T есть кинетическая энергия электрона

$$T = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (4)$$

Эти уравнения могут быть получены из функции Лагранжа

$$\mathcal{L} = -mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} - \frac{e}{c} (\dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z) + e\Phi, \quad (5)$$

где Φ — скалярный и $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$ — векторный потенциал. Обобщенный «момент», сопряженный с координатой x , равен

$$p_x = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = \frac{m\dot{x}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \frac{e}{c} A_x = P_x - \frac{e}{c} A_x \quad (6)$$

и аналогично для других координат; таким образом, «моменты» p_x, p_y, p_z не совпадают с составляющими количества движе-

ния P_x , P_y , P_z , а связаны с ними, как и в нерелятивистском случае, соотношениями

$$P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x, \quad P_y = p_y + \frac{e}{c} A_y, \quad P_z = p_z + \frac{e}{c} A_z \quad (7)$$

(см. формулу (16) § 5 ч. III). Энергия электрона равна

$$E = \dot{x}p_x + \dot{y}p_y + \dot{z}p_z - \mathcal{L} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - e\Phi. \quad (8)$$

Выражая ее через обобщенные моменты, получим классическую функцию Гамильтона

$$H_{\text{класс}} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2} - e\Phi. \quad (9)$$

§ 3. Вывод волнового уравнения

Нам нужно найти квантовый оператор, соответствующий Гамильтоновой функции (9) § 2. Мы начнем с простейшего случая свободного электрона, когда электромагнитное поле отсутствует и скалярный и векторный потенциалы равны нулю. В этом случае

$$H_{\text{класс}} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}. \quad (1)$$

Из-за характерной для теории относительности симметрии уравнений относительно координат и времени, раз волновое уравнение содержит линейно оператор дифференцирования по времени, то оно должно содержать также линейно операторы дифференцирования по координатам. Следовательно, квантовый оператор энергии должен быть линейным относительно операторов

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z},$$

т. е. он должен быть вида

$$H = \beta_1 p_x + \beta_2 p_y + \beta_3 p_z + \beta_4, \quad (2)$$

где β_k — неизвестные пока операторы, не содержащие p_x , p_y , p_z . Но эти операторы не должны содержать также и координат x , y , z , ибо для свободного электрона все точки пространства равноправны. Следовательно, они должны действовать над какими-то новыми переменными, от которых волновая функция теории Шредингера не зависела. Смысл этих новых переменных мы установим ниже. Мы увидим, что они представляют обобщение операторов, вводимых в теории Паули.

Чтобы установить свойства операторов β_k , мы потребуем, чтобы между квадратом энергии и квадратом количества движения свободного электрона в квантовой механике имело место то же соотношение, как и в классической, а именно,

$$H^2 = m^2 c^4 + c^2 (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (3)$$

Вычислим квадрат оператора (2), имея в виду, что β_k не содержат координат и, следовательно, коммутируют с p_x, p_y, p_z , но могут не коммутировать между собой. Мы получим

$$\begin{aligned} H^2 = & \beta_1^2 + \beta_1^2 p_x^2 + \beta_2^2 p_y^2 + \beta_3^2 p_z^2 + \\ & + (\beta_1 \beta_4 + \beta_4 \beta_1) p_x + (\beta_2 \beta_4 + \beta_4 \beta_2) p_y + (\beta_3 \beta_4 + \beta_4 \beta_3) p_z + \\ & + (\beta_2 \beta_3 + \beta_3 \beta_2) p_y p_z + (\beta_3 \beta_1 + \beta_1 \beta_3) p_z p_x + (\beta_1 \beta_2 + \beta_2 \beta_1) p_x p_y. \end{aligned} \quad (4)$$

Это выражение совпадает с предыдущим, если будут выполнены условия

$$\beta_1^2 = m^2 c^4, \quad \beta_1^2 = \beta_2^2 = \beta_3^2 = c^2, \quad \beta_i \beta_k + \beta_k \beta_i = 0 \quad (i \neq k). \quad (5)$$

Если мы при помощи соотношений

$$\beta_1 = c \alpha_1, \quad \beta_2 = c \alpha_2, \quad \beta_3 = c \alpha_3, \quad \beta_4 = m c^2 \alpha_4 \quad (6)$$

введем вместо β_k пропорциональные им операторы α_k , то оператор энергии H напишется в виде

$$H = c (\alpha_1 p_x + \alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) + m c^2 \alpha_4, \quad (7)$$

а новые операторы α_k должны будут удовлетворять условиям

$$\alpha_k^2 = 1, \quad \alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 0 \quad (i \neq k), \quad (8)$$

которые можно записать короче

$$\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 2 \delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3, 4). \quad (9)$$

§ 4. Матрицы Дирака

Как будет видно из дальнейшего, операторы α_k можно рассматривать как подстановки над четырьмя функциями $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ подобно тому, как матрицы Паули были подстановками над двумя функциями. Таким образом, объектом действия операторов α_k будет совокупность четырех функций, а самые операторы можно представить в виде матриц, составленных из коэффициентов подстановок.

Совокупность функций $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ мы часто будем обозначать одним символом ψ , а подстановку

$$\left. \begin{aligned} \psi'_1 &= \alpha_{11}\psi_1 + \alpha_{12}\psi_2 + \alpha_{13}\psi_3 + \alpha_{14}\psi_4, \\ \psi'_2 &= \alpha_{21}\psi_1 + \alpha_{22}\psi_2 + \alpha_{23}\psi_3 + \alpha_{24}\psi_4, \\ \psi'_3 &= \alpha_{31}\psi_1 + \alpha_{32}\psi_2 + \alpha_{33}\psi_3 + \alpha_{34}\psi_4, \\ \psi'_4 &= \alpha_{41}\psi_1 + \alpha_{42}\psi_2 + \alpha_{43}\psi_3 + \alpha_{44}\psi_4 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

будем писать сокращенно в виде

$$\psi' = \alpha\psi, \quad (2)$$

где, следовательно, α есть матрица

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & \alpha_{44} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Выразим операторы $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, удовлетворяющие соотношениям (9) § 3, через операторы, аналогичные матрицам, рассмотренным в главе, посвященной теории Паули.

Построим из матриц $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ шесть матриц: во-первых, три матрицы

$$\sigma_x = -i\alpha_2\alpha_3, \quad \sigma_y = -i\alpha_3\alpha_1, \quad \sigma_z = -i\alpha_1\alpha_2 \quad (4)$$

и, во-вторых, три матрицы

$$\rho_a = -i\alpha_1\alpha_2\alpha_3, \quad \rho_b = \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4, \quad \rho_c = \alpha_4. \quad (5)$$

Легко проверить, что матрицы $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ будут удовлетворять тем же соотношениям, как и матрицы Паули, а именно,

$$\left. \begin{aligned} \sigma_y\sigma_z &= -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x, \\ \sigma_z\sigma_x &= -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y, \\ \sigma_x\sigma_y &= -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Квадрат каждой из них будет равен единице:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1. \quad (7)$$

Подобным же соотношениям будут удовлетворять и матрицы ρ_a, ρ_b, ρ_c . Мы будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \rho_b\rho_c &= -\rho_c\rho_b = i\rho_a, \\ \rho_c\rho_a &= -\rho_a\rho_c = i\rho_b, \\ \rho_a\rho_b &= -\rho_b\rho_a = i\rho_c, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

а также

$$\rho_a^2 = \rho_b^2 = \rho_c^2 = 1. \quad (9)$$

Произведения матриц ρ на матрицы σ будут равны

$$\left. \begin{aligned} \rho_a \sigma_x &= \sigma_x \rho_a = \alpha_1, \\ \rho_a \sigma_y &= \sigma_y \rho_a = \alpha_2, \\ \rho_a \sigma_z &= \sigma_z \rho_a = \alpha_3, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

далее,

$$\left. \begin{aligned} \rho_b \sigma_x &= \sigma_x \rho_b = i\alpha_1\alpha_4, \\ \rho_b \sigma_y &= \sigma_y \rho_b = i\alpha_2\alpha_4, \\ \rho_b \sigma_z &= \sigma_z \rho_b = i\alpha_3\alpha_4 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

и, наконец,

$$\left. \begin{aligned} \rho_c \sigma_x &= \sigma_x \rho_c = -i\alpha_2\alpha_3\alpha_4, \\ \rho_c \sigma_y &= \sigma_y \rho_c = -i\alpha_3\alpha_1\alpha_4, \\ \rho_c \sigma_z &= \sigma_z \rho_c = -i\alpha_1\alpha_2\alpha_4. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Таким образом, каждая из матриц ρ коммутирует с каждой из матриц σ , и мы можем в известном смысле сказать, что матрицы ρ и σ относятся к разным степеням свободы электрона.

Пользуясь выражениями для матриц α_i через ρ и σ , мы можем написать оператор энергии (7) § 3 в виде

$$H = c\rho_a(\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z) + mc^2\rho_c. \quad (13)$$

Заметим, что к четырем матрицам $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, удовлетворяющим соотношениям (9) § 3, мы могли бы присоединить пятую, положив $\alpha_5 = \rho_b$; эта матрица будет антикоммутировать с оператором энергии (13).

Займемся теперь построением матриц с четырьмя строками и столбцами, обладающих формулированными выше общими свойствами. Для этого рассмотрим сперва три матрицы с двумя строками и столбцами, уже встречавшиеся нам в теории Паули. Обозначая их теперь через $\sigma_1^0, \sigma_2^0, \sigma_3^0$, мы будем иметь

$$\sigma_1^0 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2^0 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Предположим, что подстановки

$$\sigma_1^0 \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta \\ \xi \end{pmatrix}, \quad \sigma_2^0 \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\eta \\ i\xi \end{pmatrix}, \quad \sigma_3^0 \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi \\ -\eta \end{pmatrix} \quad (15)$$

производятся не над одной, а над двумя парами чисел $\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix}$

и $\begin{pmatrix} \xi^* \\ \eta^* \end{pmatrix}$ одновременно. Эти две пары чисел можно рассматривать

как одну четверку чисел $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$, причем сопоставление чисел ξ, η, ξ^*, η^* с числами $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ можно сделать различными способами.

Можно положить, например,

$$\psi_1 = \xi, \quad \psi_2 = \eta, \quad \psi_3 = \xi^*, \quad \psi_4 = \eta^* \quad (16)$$

или же

$$\psi_1 = \xi, \quad \psi_2 = \xi^*, \quad \psi_3 = \eta, \quad \psi_4 = \eta^*. \quad (17)$$

В первом случае матрицы, соответствующие нашим подстановкам, напишутся в виде

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (18)$$

а во втором случае в виде

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Очевидно, что подстановки $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, взятые в отдельности, и подстановки ρ_1, ρ_2, ρ_3 в отдельности удовлетворяют тем же соотношениям, что и подстановки (15) над двумя функциями, а именно,

$$\left. \begin{aligned} \sigma_2 \sigma_3 &= -\sigma_3 \sigma_2 = i \sigma_1, \\ \sigma_3 \sigma_1 &= -\sigma_1 \sigma_3 = i \sigma_2, \\ \sigma_1 \sigma_2 &= -\sigma_2 \sigma_1 = i \sigma_3, \\ \sigma_1^2 &= \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = 1, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$\left. \begin{aligned} \rho_2 \rho_3 &= -\rho_3 \rho_2 = i \rho_1, \\ \rho_3 \rho_1 &= -\rho_1 \rho_3 = i \rho_2, \\ \rho_1 \rho_2 &= -\rho_2 \rho_1 = i \rho_3, \\ \rho_1^2 &= \rho_2^2 = \rho_3^2 = 1. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

С другой стороны, можно проверить, что каждая из подстановок σ коммутирует с каждой из подстановок ρ , так что

$$\sigma_i \rho_k = \rho_k \sigma_i \quad (i, k = 1, 2, 3). \quad (22)$$

Каждая из матриц ρ и σ , а также их произведения (22) имеют два двукратных собственных значения $+1$ и -1 .

и в явной форме

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, & \alpha_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{pmatrix}, \\ \alpha_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, & \alpha_4 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

§ 5. Уравнение Дирака для свободного электрона

Мы можем теперь написать уравнение Дирака для свободного электрона в раскрытом виде. Если H есть оператор (7) § 3, то волновое уравнение

$$H\psi = [c(\alpha_1 p_x + \alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) + mc^2 \alpha_4] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (1)$$

напишется в виде системы четырех дифференциальных уравнений

$$\left. \begin{aligned} -i\hbar c \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial x} - i \frac{\partial \psi_2}{\partial y} + \frac{\partial \psi_1}{\partial z} \right) - mc^2 \psi_4 &= i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t}, \\ -i\hbar c \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial x} + i \frac{\partial \psi_1}{\partial y} - \frac{\partial \psi_2}{\partial z} \right) + mc^2 \psi_3 &= i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t}, \\ -i\hbar c \left(\frac{\partial \psi_4}{\partial x} + i \frac{\partial \psi_4}{\partial y} + \frac{\partial \psi_3}{\partial z} \right) + mc^2 \psi_2 &= i\hbar \frac{\partial \psi_3}{\partial t}, \\ -i\hbar c \left(\frac{\partial \psi_3}{\partial x} - i \frac{\partial \psi_3}{\partial y} - \frac{\partial \psi_4}{\partial z} \right) - mc^2 \psi_1 &= i\hbar \frac{\partial \psi_4}{\partial t}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Заметим, что удобнее исследовать уравнение Дирака, когда оно написано в символической форме (1), так что формулами вида (2) нам почти не придется пользоваться.

Мы рассмотрели два варианта выбора матриц. Первый из них, предложенный Дираком, соответствует формулам (23) § 4, а второй, предложенный нами, соответствует формулам (25) § 4.

Для некоторых целей удобно ввести такое представление матриц α_k , чтобы соответствующая система уравнений для четырехкомпонентной волновой функции свободного электрона имела вещественные коэффициенты. Для этого достаточно переставить в формулах (25) § 4 матрицы ρ_2 и ρ_3 и изменить знак при матрице ρ_1 . Мы будем тогда иметь вместо (25) § 4:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x^j &= \rho_2 \sigma_1, & \sigma_y^j &= \sigma_2, & \sigma_z^j &= \rho_2 \sigma_3, \\ \rho_a^0 &= \rho_2, & \rho_b^0 &= -\rho_1 \sigma_2, & \rho_c^0 &= \rho_3 \sigma_2. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Чтобы отличить новые матрицы от прежних, мы снабдили их значком ⁰*). Все матрицы (3) имеют чисто мнимые элементы.

Связь между новыми матрицами и прежними осуществляется каноническим преобразованием с матрицей

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} (\rho_2 + \rho_3), \quad (4)$$

которая является самосопряженной и унитарной, так что

$$T^{-1} = T^+ = T, \quad T^2 = 1. \quad (5)$$

В самом деле, мы имеем

$$T\rho_2T = \rho_3, \quad T\rho_3T = \rho_2, \quad T\rho_1T = -\rho_1. \quad (6)$$

Новые матрицы α_k (которые мы обозначим теперь через α_k^0) будут связаны с прежними матрицами каноническим преобразованием

$$\alpha_k^0 = T^+ \alpha_k T. \quad (7)$$

Они будут равны

$$\alpha_1^0 = \sigma_1, \quad \alpha_2^0 = \rho_2 \sigma_2, \quad \alpha_3^0 = \sigma_3, \quad \alpha_4^0 = \rho_3 \sigma_2. \quad (8)$$

Как показывает сравнение с (28) § 4, они отличаются от прежних перестановкой α_2 с α_4 . Элементы первых трех матриц α_k^0 будут вещественными, а элементы α_4^0 — чисто мнимыми.

Систему четырех дифференциальных уравнений (2) для волновой функции свободного электрона можно теперь написать в виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi_2^0}{\partial x} - \frac{\partial \psi_4^0}{\partial y} + \frac{\partial \psi_1^0}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_1^0}{\partial t} + \frac{mc}{\hbar} \psi_2^0 &= 0, \\ \frac{\partial \psi_1^0}{\partial x} + \frac{\partial \psi_3^0}{\partial y} - \frac{\partial \psi_2^0}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_2^0}{\partial t} - \frac{mc}{\hbar} \psi_1^0 &= 0, \\ \frac{\partial \psi_4^0}{\partial x} + \frac{\partial \psi_2^0}{\partial y} + \frac{\partial \psi_3^0}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_3^0}{\partial t} - \frac{mc}{\hbar} \psi_4^0 &= 0, \\ \frac{\partial \psi_3^0}{\partial x} - \frac{\partial \psi_1^0}{\partial y} - \frac{\partial \psi_4^0}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_4^0}{\partial t} + \frac{mc}{\hbar} \psi_3^0 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

В заключение напомним в явной форме связь между волновыми функциями ψ_k^0 , соответствующими выбору матриц α_k^0 по Дираку (согласно (24) § 4), с нашими волновыми функциями.

*) Так как речь идет теперь о четырехрядных матрицах, можно не опасаться смешения их с матрицами Паули (14) § 4.

Мы имеем соотношения

$$\left. \begin{aligned} \psi'_1 &= \frac{\psi_1 - \psi_4}{\sqrt{2}}, & \psi'_2 &= \frac{\psi_2 + \psi_3}{\sqrt{2}}, \\ \psi'_3 &= \frac{\psi_1 + \psi_4}{\sqrt{2}}, & \psi'_4 &= \frac{\psi_2 - \psi_3}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Унитарная матрица S , соответствующая преобразованию

$$\psi' = S\psi, \quad (11)$$

равна

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1 - i\rho_2}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1 + i\sigma_2}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1 - i\rho_3\sigma_2}{\sqrt{2}}. \quad (12)$$

Что касается связи между функциями ψ^0 и ψ , соответствующей преобразованию

$$\psi^0 = T\psi, \quad (13)$$

то она дается формулами

$$\left. \begin{aligned} \psi_1^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - i\psi_3), & \psi_2^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - i\psi_4), \\ \psi_3^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-\psi_3 + i\psi_1), & \psi_4^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-\psi_4 + i\psi_2). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Ввиду того, что $T^2 = 1$, такие же формулы дают выражения для ψ_i через ψ_i^0 . Мы имеем

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^0 - i\psi_3^0), & \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2^0 - i\psi_4^0), \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-\psi_3^0 + i\psi_1^0), & \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-\psi_4^0 + i\psi_2^0). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

§ 6. Преобразование Лоренца

Мы займемся теперь доказательством инвариантности волнового уравнения по отношению к преобразованию Лоренца и исследованием геометрических свойств функций $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$.

Положим

$$x = x_1, \quad y = x_2, \quad z = x_3, \quad ct = x_0 \quad (1)$$

и введем четыре числа

$$e_0 = 1, \quad e_1 = e_2 = e_3 = -1 \quad (2)$$

так, чтобы можно было написать квадрат четырехмерного расстояния (интервала) в виде

$$\pm ds^2 = c^2 dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2 = \sum_{k=0}^3 e_k dx_k^2. \quad (3)$$

Напишем преобразование Лоренца в виде

$$x'_i = \sum_{k=0}^3 e_k a_{ik} x_k, \quad (4)$$

где a_{ik} — вещественные числа, удовлетворяющие условиям

$$\sum_{i=0}^3 e_i a_{ik} a_{il} = e_k \delta_{kl}, \quad (5)$$

которые вытекают из того, что преобразование (4) должно оставлять ds^2 инвариантным. В силу этих условий решение уравнений (4) относительно x_i дает

$$x_i = \sum_{k=0}^3 e_k a_{ki} x'_k, \quad (6)$$

а отсюда в свою очередь вытекают уравнения

$$\sum_{i=0}^3 e_i a_{ki} a_{li} = e_k \delta_{kl}. \quad (7)$$

Умножая волновое уравнение (1) § 5 на $\frac{i}{\hbar c}$, напомним его в виде

$$\sum_{k=1}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4 \psi + \frac{\partial \psi}{\partial x_0} = 0, \quad (8)$$

или

$$\sum_{k=0}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4 \psi = 0, \quad (9)$$

если мы будем понимать под α_0 единичную матрицу.

Сделаем теперь замену переменных (6). Имеем

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_k} = \sum_{l=0}^3 e_k a_{lk} \frac{\partial \psi}{\partial x'_l}.$$

Поэтому

$$\sum_{l=0}^3 \sum_{k=0}^3 e_k a_{lk} \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x'_l} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4 \psi = 0. \quad (10)$$

Если нам удастся найти такую (вообще говоря, не унитарную) матрицу S , чтобы было

$$\alpha'_l = S^+ \alpha_l S = \sum_{k=0}^3 e_k a_{lk} \alpha_k \quad (l=0, 1, 2, 3), \quad (11)$$

$$S^+ \alpha_4 S = \alpha_4, \quad (12)$$

то уравнение (10) можно будет написать в виде

$$\sum_{l=0}^3 S^+ \alpha_l S \frac{\partial \psi}{\partial x'_l} + \frac{imc}{\hbar} S^+ \alpha_4 S \psi = 0, \quad (13)$$

а затем, полагая

$$\psi' = S\psi \quad (14)$$

и умножая (13) слева на $(S^+)^{-1}$ (т. е. производя над четырьмя уравнениями (13) подстановку, обратную S^+), мы получим

$$\sum_{k=0}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi'}{\partial x_k} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4 \psi' = 0, \quad (15)$$

т. е. уравнение того же вида, как исходное (9), с прежними матрицами α_k , но с новыми независимыми переменными x'_0, x'_1, x'_2, x'_3 и с новыми функциями $\psi'_1, \psi'_2, \psi'_3, \psi'_4$. Таким образом, будет доказано, что если сопровождать преобразование Лоренца подстановкой (14) над функциями ψ , то волновое уравнение сохранит свой вид. Другими словами, будет доказана инвариантность волнового уравнения по отношению к преобразованию Лоренца.

§ 7. Вид матрицы S для пространственного поворота осей и для преобразования Лоренца

Мы покажем, что матрица S с нужными свойствами действительно существует и, при нашем выборе матриц α_k , имеет вид

$$S = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \gamma & \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\alpha} & \bar{\beta} \\ 0 & 0 & \bar{\gamma} & \bar{\delta} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ — четыре комплексных параметра, связанных соотношением

$$\alpha\delta - \beta\gamma = 1 \quad (2)$$

и называемых обобщенными параметрами Кэйлей — Клейна (Cayley — Klein). Сопряженная (адьюнгированная) матрица S^+ будет иметь вид

$$S^+ = \begin{pmatrix} \bar{\alpha} & \bar{\gamma} & 0 & 0 \\ \bar{\beta} & \bar{\delta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & \gamma \\ 0 & 0 & \beta & \delta \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Прежде всего легко проверить непосредственным вычислением, произведя последовательно три подстановки: сперва S , затем α_i и, наконец, S^+ , что уравнение (12) § 6 выполняется тождественно в силу соотношений (2). Заметим, что, кроме того, выполняется равенство

$$S^+ \alpha_5 S = \alpha_5. \quad (4)$$

Чтобы убедиться, что для любого преобразования Лоренца можно выбрать параметры $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ так, чтобы выполнялись и уравнения (11) § 6, воспользуемся тем, что как преобразования Лоренца, так и подстановки S образуют группу, т. е. что несколько последовательных преобразований (подстановок) могут быть заменены одним преобразованием того же типа. Самое общее преобразование Лоренца может быть получено последовательным применением преобразований частного вида, например, поворотом координатной системы вокруг осей x, y, z и преобразования

$$z' = \frac{z - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad t' = \frac{t - \frac{v}{c^2} z}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (5)$$

Если мы для каждого из этих частных преобразований найдем соответствующую подстановку S , то подстановка S для общего случая получится последовательным применением этих частных подстановок.

Мы рассмотрим сперва вращение вокруг оси z , так как для этого случая матрица S имеет наиболее простой вид. Формулы для поворота осей напишутся

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= x_1 \cos \varphi - x_2 \sin \varphi, \\ x'_2 &= x_1 \sin \varphi + x_2 \cos \varphi, \\ x'_3 &= x_3, \\ x'_0 &= x_0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Покажем, что этому повороту соответствуют параметры

$$\alpha = e^{-i \frac{\varphi}{2}}, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 0, \quad \delta = e^{i \frac{\varphi}{2}}, \quad (7)$$

так что матрица S будет

$$S = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\varphi}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\frac{\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Ее можно написать в виде

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \rho_3 \sigma_3, \quad (9)$$

или, на основании (25) § 4,

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z. \quad (10)$$

Мы имеем

$$\begin{aligned} S^+ \alpha_1 S &= S^+ \rho_a \sigma_x S = \\ &= \rho_a \left(\cos \frac{\varphi}{2} + i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z \right) \sigma_x \left(\cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z \right) = \\ &= \rho_a (\cos \varphi + i \sin \varphi \sigma_z) \sigma_x = \rho_a (\sigma_x \cos \varphi - \sigma_y \sin \varphi), \end{aligned}$$

так что

$$\alpha'_1 = S^+ \alpha_1 S = \alpha_1 \cos \varphi - \alpha_2 \sin \varphi. \quad (11)$$

Аналогично доказываются равенства

$$\left. \begin{aligned} \alpha'_2 &= S^+ \alpha_2 S = \alpha_1 \sin \varphi + \alpha_2 \cos \varphi, \\ \alpha'_3 &= S^+ \alpha_3 S = \alpha_3, \\ \alpha'_0 &= S^+ \alpha_0 S = \alpha_0. \end{aligned} \right\} \quad (11^*)$$

Таким образом, преобразованные матрицы α'_k выражаются через первоначальные α_k так же, как преобразованные координаты x'_k через первоначальные x_k , т. е., другими словами, выполняются соотношения (11) § 6.

Рассмотрим теперь поворот вокруг оси $x = x_1$:

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= x_1, \\ x'_2 &= x_2 \cos \varphi - x_3 \sin \varphi, \\ x'_3 &= x_2 \sin \varphi + x_3 \cos \varphi, \\ x'_0 &= x_0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Здесь

$$\alpha = \cos \frac{\varphi}{2}, \quad \beta = -i \sin \frac{\varphi}{2}, \quad \gamma = -i \sin \frac{\varphi}{2}, \quad \delta = \cos \frac{\varphi}{2} \quad (13)$$

и матрица S будет иметь вид

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \rho_3 \sigma_1, \quad (14)$$

или

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_x. \quad (14^*)$$

Соотношения (11) § 6 доказываются аналогично предыдущему случаю.

Наконец, для поворота вокруг оси $y = x_2$:

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= x_1 \cos \varphi + x_3 \sin \varphi, \\ x'_2 &= x_2, \\ x'_3 &= -x_1 \sin \varphi + x_3 \cos \varphi, \\ x'_0 &= x_0, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

значения параметров будут

$$\alpha = \cos \frac{\varphi}{2}, \quad \beta = -\sin \frac{\varphi}{2}, \quad \gamma = \sin \frac{\varphi}{2}, \quad \delta = \cos \frac{\varphi}{2} \quad (16)$$

и матрица S , составленная при помощи этих параметров, будет равна

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_2, \quad (17)$$

или

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_y. \quad (17^*)$$

Во всех трех случаях повороту вокруг оси x_k на угол φ в положительном направлении соответствует унитарная матрица

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_{x_k}, \quad (18)$$

причем этот результат не зависит от выбора матриц α_k . Обобщая это, мы можем утверждать, что пространственному повороту на угол ω вокруг оси с направляющими косинусами l, m, n соответствует матрица

$$S = \cos \frac{\omega}{2} - i \sin \frac{\omega}{2} (l\sigma_x + m\sigma_y + n\sigma_z). \quad (19)$$

Рассмотрим теперь собственное преобразование Лоренца (5), которое напомним в виде

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= x_1, & x'_2 &= x_2, \\ x'_3 &= \frac{x_3 - \frac{v}{c} x_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, & x'_0 &= \frac{x_0 - \frac{v}{c} x_3}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Положим

$$\frac{v}{c} = \text{th } u, \quad (21)$$

так что

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \text{ch } u, \quad \frac{\frac{v}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \text{sh } u. \quad (21^*)$$

В этом случае параметры будут

$$\alpha = e^{-\frac{1}{2}u}, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 0, \quad \delta = e^{\frac{1}{2}u}, \quad (22)$$

и матрица S , которая здесь уже не будет унитарной, но при нашем выборе матриц α_k по-прежнему будет вида (1), напишется

$$S = \text{ch } \frac{u}{2} - \text{sh } \frac{u}{2} \sigma_3, \quad (23)$$

или

$$S = \text{ch } \frac{u}{2} - \text{sh } \frac{u}{2} \alpha_3. \quad (24)$$

Легко проверить, что и теперь соотношения (11) § 6 выполняются.

Для преобразования Лоренца, соответствующего движению со скоростью $v = c \text{ th } u$ вдоль оси x_k , матрица S будет

$$S = \text{ch } \frac{u}{2} - \text{sh } \frac{u}{2} \alpha_k, \quad (25)$$

а для преобразования, соответствующего движению по направлению с косинусами l, m, n , матрица S напишется

$$S = \text{ch } \frac{u}{2} - \text{sh } \frac{u}{2} (la_1 + ma_2 + na_3). \quad (26)$$

Таким образом, во всех случаях можно найти матрицу S вида (1), удовлетворяющую условиям (11) § 6. Тем самым доказана инвариантность волнового уравнения по отношению к преобразованию Лоренца.

Заметим, что параметры Кэйля — Клейна, а значит и матрица S , определяются для данного поворота лишь с точностью до знака. В наших формулах знак матрицы S выбран так, чтобы бесконечно малому повороту, или преобразованию Лоренца с бесконечно малой скоростью, соответствовала матрица, бесконечно мало отличающаяся от $S = +1$.

§ 8. Вектор тока

Мы видели, что каждому преобразованию Лоренца соответствует определенное (с точностью до знака) преобразование функций $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$. Эти функции представляют, таким образом, своеобразную геометрическую величину, подобную вектору или тензору, которую можно назвать «тензором половинного ранга» или «полувектором». Название это оправдывается тем, что некоторые квадратичные комбинации ψ преобразуются как четырехмерный вектор. В самом деле, положим

$$A_k = \bar{\psi} \alpha_k \psi \quad (k=0, 1, 2, 3, 4, 5), \quad (1)$$

или подробнее (при нашем выборе α_k)

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= \bar{\psi}_1 \psi_1 + \bar{\psi}_2 \psi_2 + \bar{\psi}_3 \psi_3 + \bar{\psi}_4 \psi_4, \\ A_1 &= \bar{\psi}_1 \psi_2 + \bar{\psi}_2 \psi_1 + \bar{\psi}_3 \psi_4 + \bar{\psi}_4 \psi_3, \\ A_2 &= -i \bar{\psi}_1 \psi_2 + i \bar{\psi}_2 \psi_1 + i \bar{\psi}_3 \psi_4 - i \bar{\psi}_4 \psi_3, \\ A_3 &= \bar{\psi}_1 \psi_1 - \bar{\psi}_2 \psi_2 + \bar{\psi}_3 \psi_3 - \bar{\psi}_4 \psi_4, \\ A_4 &= -\bar{\psi}_1 \psi_4 + \bar{\psi}_2 \psi_3 + \bar{\psi}_3 \psi_2 - \bar{\psi}_4 \psi_1, \\ A_5 &= -i \bar{\psi}_1 \psi_4 + i \bar{\psi}_2 \psi_3 - i \bar{\psi}_3 \psi_2 + i \bar{\psi}_4 \psi_1. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Формулы (11) § 6 дают тогда

$$A'_l = \bar{\psi}' \alpha_l \psi' = \bar{\psi} S^+ \alpha_l S \psi = \bar{\psi} \alpha'_l \psi = \sum_{k=0}^3 e_k a_{kl} A_k \quad (l=0, 1, 2, 3), \quad (3)$$

а эти равенства показывают, что A_0, A_1, A_2, A_3 преобразуются как составляющие четырехмерного вектора. Формулы же (12) § 6 и (4) § 7 дают

$$A'_4 = A_4, \quad A'_5 = A_5, \quad (4)$$

а это значит, что величины A_4 и A_5 суть четырехмерные инварианты. Величины A_k связаны соотношением

$$A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2 + A_5^2 = A_0^2. \quad (5)$$

Покажем, что если величины A_k составлены из функций ψ , удовлетворяющих волновому уравнению, то имеет место равенство

$$\frac{\partial A_1}{\partial x} + \frac{\partial A_2}{\partial y} + \frac{\partial A_3}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial A_0}{\partial t} = 0. \quad (6)$$

Для этого выпишем уравнение (9) § 6 и сопряженное с ним

$$\sum_{k=0}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4 \psi = 0, \quad (7)$$

$$\sum_{k=0}^3 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} \alpha_k - i \frac{mc}{\hbar} \bar{\psi} \alpha_4 = 0. \quad (7^*)$$

Умножим первое из этих уравнений слева на $\bar{\psi}$, а второе справа на ψ и результаты сложим. Вторые члены в уравнениях сократятся, и мы получим

$$\sum_{k=0}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{\psi} \alpha_k \psi) = 0, \quad (8)$$

т. е. уравнение (6).

Интегрируя (6) по некоторому объему V , ограниченному поверхностью σ , получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V A_0 d\tau = -c \int [A_1 \cos(n, x) + A_2 \cos(n, y) + A_3 \cos(n, z)] d\tau. \quad (9)$$

Физическое значение A_0 есть плотность вероятности. Эта величина играет роль $\bar{\psi}\psi$ теории Шредингера. Из сравнения (6) и (9) с формулами (9) и (7) § 2 гл. III ч. II вытекает, что вектор cA_k играет роль вектора \mathbf{S} теории Шредингера и представляет аналог плотности потока электронов. Классической плотности электричества ρ и вектору тока $\rho\mathbf{v}$ соответствуют, таким образом, квантовые аналоги

$$\rho \rightarrow -e\bar{\psi}\psi = -eA_0, \quad (10)$$

$$\rho v_k \rightarrow -eS_k = -e c \bar{\psi} \alpha_k \psi = -e c A_k \quad (k = 1, 2, 3). \quad (11)$$

§ 9. Уравнение Дирака при наличии поля. Уравнения движения

Выведенное в предыдущих параграфах волновое уравнение для свободного электрона имело вид

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

где оператор энергии H был равен

$$H = c(\alpha_1 p_x + \alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) + mc^2 \alpha_4. \quad (2)$$

Нам нужно обобщить это уравнение на случай наличия электромагнитного поля. Классическая Гамильтонова функция для поля (9) § 2 получается из функции без поля, если к этой по-

следней прибавить потенциальную энергию — $e\varphi$ и заменить «моменты» p_x, p_y, p_z составляющими количества движения P_x, P_y, P_z по формулам (7) § 2. Подобную замену мы делали уже в теории Паули. Попробуем сделать такую замену и в нашем релятивистском квантовом операторе (2) и положим

$$H = c[\alpha_1 P_x + \alpha_2 P_y + \alpha_3 P_z] + mc^2 \alpha_4 - e\varphi, \quad (3)$$

где

$$P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x, \quad P_y = p_y + \frac{e}{c} A_y, \quad P_z = p_z + \frac{e}{c} A_z \quad (4)$$

и под p_x, p_y, p_z мы по-прежнему разумеем операторы

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.$$

Главным обоснованием такого перехода от уравнения без поля к уравнению для электрона в электромагнитном поле являются следующие соображения. Непосредственно наблюдаемыми физическими величинами являются электрическое и магнитное поля \mathcal{E} и \mathcal{H} . Потенциалы же являются вспомогательными математическими величинами, определяемыми лишь с точностью до преобразования

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \text{grad } f, \quad \varphi' = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}, \quad (5)$$

которое оставляет поле без изменения. Мы должны поэтому потребовать, чтобы все физические следствия, вытекающие из волнового уравнения, оставались без изменения при замене \mathbf{A} и φ на \mathbf{A}' и φ' . Это требование будет выполняться в том случае, если такой замене будет соответствовать унитарное преобразование операторов и волновых функций. Покажем, что последнее действительно будет иметь место, если оператор энергии будет иметь вид (3).

Обозначим через H' оператор вида (3), в котором \mathbf{A} и φ заменены на \mathbf{A}' и φ' по формуле (5). На основании равенств вида

$$\left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} \left(\mathcal{A}_x + \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right] \psi' = e^{-\frac{ief}{\hbar c}} \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} \mathcal{A}_x \right] e^{\frac{ief}{\hbar c}} \psi' \quad (6)$$

нетрудно показать, что если ψ удовлетворяет уравнению (1), то функция

$$\psi' = e^{-\frac{ief}{\hbar c}} \psi \quad (7)$$

будет решением уравнения

$$H' \psi' - i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} = 0. \quad (8)$$

Таким образом, прибавке градиента к вектор-потенциалу соответствует введение фазового множителя в волновую функцию, т. е. частный вид унитарного преобразования.

Очевидно, что волновое уравнение (1) с оператором энергии (3) остается инвариантным по отношению к преобразованиям Лоренца, так как вектор-потенциал преобразуется по тому же закону, как градиент, а скалярный потенциал, как $-\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}$. Кроме того, как нетрудно проверить, по-прежнему будет иметь место равенство (6) § 8.

Формальной проверкой нового волнового уравнения могут служить уравнения движения. Припоминая формулу (22) § 13 гл. III ч. I, для полной производной некоторого оператора L по времени

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH), \quad (9)$$

подставим в нее вместо L последовательно x, y, z, P_x, P_y, P_z и посмотрим, получатся ли у нас классические уравнения движения, подобно тому, как они получались из теории Шредингера. Полагая

$$L = x, y, z,$$

получаем

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = c\alpha_1, \quad \dot{y} = \frac{dy}{dt} = c\alpha_2, \quad \dot{z} = \frac{dz}{dt} = c\alpha_3. \quad (10)$$

Таковы операторы для составляющих скорости электрона. Они не коммутируют между собой, и квадрат каждого из них равен c^2 , т. е. квадрату скорости света. Собственные значения каждого из них равны $\pm c$. Таким образом, выходит, что каждая из составляющих скорости электрона может, будучи измеренной, принимать только значения $\pm c$. Вопрос о том, имеет ли этот парадоксальный результат физический смысл, остается открытым. Автор склонен видеть в нем недочет теории Дирака.

Положим теперь

$$L = P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x$$

и вычислим $\frac{dP_x}{dt}$. Для этого находим сперва

$$\left. \begin{aligned} \frac{i}{\hbar} (P_y P_z - P_z P_y) &= \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) = \frac{e}{c} \mathcal{H}_x, \\ \frac{i}{\hbar} (P_z P_x - P_x P_z) &= \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) = \frac{e}{c} \mathcal{H}_y, \\ \frac{i}{\hbar} (P_x P_y - P_y P_x) &= \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) = \frac{e}{c} \mathcal{H}_z. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

На основании этого имеем

$$\begin{aligned} \frac{dP_x}{dt} &= \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{ic}{\hbar} [\alpha_2 (P_y P_x - P_x P_y) + \alpha_3 (P_z P_x - P_x P_z)] - \\ &\quad - \frac{ie}{\hbar} (\varphi P_x - P_x \varphi) = e \left(\frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) - e\alpha_2 \mathcal{H}_z + e\alpha_3 \mathcal{H}_y, \end{aligned}$$

или

$$\frac{dP_x}{dt} = -e(\alpha_2 \mathcal{H}_z - \alpha_3 \mathcal{H}_y) - e\mathcal{E}_x. \quad (12)$$

Введем теперь операторы \dot{x} , \dot{y} , \dot{z} по формуле (10) и присоединим к (12) уравнения для $\frac{dP_y}{dt}$ и $\frac{dP_z}{dt}$. Мы получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{dP_x}{dt} &= -\frac{e}{c}(\dot{y}\mathcal{H}_z - \dot{z}\mathcal{H}_y) - e\mathcal{E}_x = F_x, \\ \frac{dP_y}{dt} &= -\frac{e}{c}(\dot{z}\mathcal{H}_x - \dot{x}\mathcal{H}_z) - e\mathcal{E}_y = F_y, \\ \frac{dP_z}{dt} &= -\frac{e}{c}(\dot{x}\mathcal{H}_y - \dot{y}\mathcal{H}_x) - e\mathcal{E}_z = F_z. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Эти уравнения в точности совпадают с классическими уравнениями (2) § 2.

§ 10. Момент количества движения и вектор спина в теории Дирака

Рассмотрим теперь производные по времени от операторов σ_x , σ_y , σ_z , представляющих обобщение операторов Паули. Для вычисления их удобно выразить по формулам (5) и (10) § 4 матрицы α_k в операторе энергии (3) § 9 через ρ и σ и писать этот оператор в виде

$$H = c\rho_a(\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z) + mc^2\rho_c - e\Phi. \quad (1)$$

Помня, что операторы σ коммутируют с операторами ρ , находим по общей формуле (9) § 9 для производной по времени

$$\frac{d\sigma_x}{dt} = \frac{ic\rho_a}{\hbar}[(\sigma_y\sigma_x - \sigma_x\sigma_y)P_y + (\sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z)P_z].$$

Отсюда, на основании свойств (6) § 4 матриц σ , получаем

$$\frac{d\sigma_x}{dt} = \frac{2c}{\hbar}\rho_a(\sigma_z P_y - \sigma_y P_z). \quad (2)$$

Это и два аналогичных соотношения переписываем, на основании выражений (10) § 4 для матриц α_k через ρ и σ и уравнений движения (10) § 9, в виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{\hbar}{2} \frac{d\sigma_x}{dt} &= -\dot{y}P_z + \dot{z}P_y, \\ \frac{\hbar}{2} \frac{d\sigma_y}{dt} &= -\dot{z}P_x + \dot{x}P_z, \\ \frac{\hbar}{2} \frac{d\sigma_z}{dt} &= -\dot{x}P_y + \dot{y}P_x. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

В классической механике P_x, P_y, P_z пропорциональны $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ и правые части уравнений (3) обратились бы в нуль; левые части также были бы равны нулю, так как переходу к классической механике соответствует $\hbar = 0$. Заметим, что порядок множителей в правых частях (3) безразличен.

Правую часть первого уравнения (3) можно написать в виде

$$-\dot{y}P_z + \dot{z}P_y = -\frac{d}{dt}(yP_z - zP_y) + y\frac{dP_z}{dt} - z\frac{dP_y}{dt}.$$

Если заменить здесь \dot{P}_y и \dot{P}_z их выражениями из уравнений движения (13) § 9, то уравнения (3) дадут

$$\frac{d}{dt}\left(yP_z - zP_y + \frac{\hbar}{2}\sigma_x\right) = yF_z - zF_y \quad (4)$$

и аналогично

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(zP_x - xP_z + \frac{\hbar}{2}\sigma_y\right) &= zF_x - xF_z, \\ \frac{d}{dt}\left(xP_y - yP_x + \frac{\hbar}{2}\sigma_z\right) &= xF_y - yF_x. \end{aligned} \right\} \quad (4^*)$$

Эти уравнения можно толковать как аналог закону классической механики, согласно которому производная по времени от момента количества движения равна моменту действующих сил. Момент количества движения имеет здесь вид

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M}_x &= yP_z - zP_y + \frac{\hbar}{2}\sigma_x, \\ \mathcal{M}_y &= zP_x - xP_z + \frac{\hbar}{2}\sigma_y, \\ \mathcal{M}_z &= xP_y - yP_x + \frac{\hbar}{2}\sigma_z. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Эти выражения представляют обобщение тех, которые были подробно изучены нами в разделах этой книги, посвященных теории Паули. Они переходят в выражения Паули, если положить вектор-потенциал равным нулю (так что $P_x = p_x, P_y = p_y, P_z = p_z$) и взять для операторов $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ представление в виде двухрядных матриц Паули.

Рассмотрим соответствующее обобщение оператора

$$P = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z, \quad (6)$$

уже изученного нами при изложении теории Паули. Составим производную от оператора P по времени, соответствующую оператору энергии (1). Оператор энергии можно выразить через P следующим образом:

$$\hat{H} = c\rho_a P + mc^2\rho_c - e\Phi. \quad (7)$$

Отсюда видно, что единственным членом в H , не коммутирующим с P , будет член, содержащий скалярный потенциал. Поэтому

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{ie}{\hbar} (P\Phi - \Phi P) = \\ &= \frac{e}{c} \left(\sigma_x \frac{\partial A_x}{\partial t} + \sigma_y \frac{\partial A_y}{\partial t} + \sigma_z \frac{\partial A_z}{\partial t} \right) + e \left(\sigma_x \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \sigma_y \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \sigma_z \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right), \end{aligned}$$

или

$$\frac{dP}{dt} = -e (\sigma_x \mathcal{E}_x + \sigma_y \mathcal{E}_y + \sigma_z \mathcal{E}_z). \quad (8)$$

Таким образом, производная от P по времени пропорциональна скалярному произведению электрического поля на вектор спина σ , и, когда электрическое поле равно нулю, оператор P будет интегралом уравнений движения. Заметим, что такое же уравнение движения для оператора P получилось бы и в теории Паули, где оператор входит в выражение для оператора энергии не линейно, а квадратично.

В теории Паули мы встречались с оператором

$$\mathcal{M} = \sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z + \hbar. \quad (9)$$

Мы показали там, что этот оператор антикоммутирует с оператором P . Поэтому оператор \mathcal{M} не будет интегралом уравнений движения теории Дирака даже для свободного электрона. Но в силу того, что матрица ρ_c антикоммутирует с матрицей ρ_a , входящей в первый член выражения (7) для H и коммутирует с остальными членами, оператор $\mathcal{M}_D = \rho_c \mathcal{M}$ будет, при отсутствии поля, коммутировать со всеми членами оператора H и тем самым будет интегралом уравнений движения.

При отсутствии поля оператор \mathcal{M} может быть написан в виде

$$\mathcal{M} = \sigma_x \mathcal{M}_x + \sigma_y \mathcal{M}_y + \sigma_z \mathcal{M}_z - \frac{\hbar}{2}, \quad (10)$$

где \mathcal{M}_x , \mathcal{M}_y , \mathcal{M}_z имеют значения (5). Будем разумеать под \mathcal{M} выражение (10) также и в том случае, когда входящие в формулы (5) операторы количества движения P_x , P_y , P_z содержат вектор-потенциал. Составим для этого (общего) случая выражение для полной производной по времени от оператора $\mathcal{M}_D = \rho_c \mathcal{M}$. Мы будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{M}_D}{dt} &= \frac{d}{dt} (\rho_c \mathcal{M}) = \\ &= -e \rho_c [\sigma_x (y \mathcal{E}_z - z \mathcal{E}_y) + \sigma_y (z \mathcal{E}_x - x \mathcal{E}_z) + \sigma_z (x \mathcal{E}_y - y \mathcal{E}_x)] + \\ &+ e \rho_b [\sigma_x (y \mathcal{H}_z - z \mathcal{H}_y) + \sigma_y (z \mathcal{H}_x - x \mathcal{H}_z) + \sigma_z (x \mathcal{H}_y - y \mathcal{H}_x)]. \quad (11) \end{aligned}$$

Правая часть этого выражения обращается в нуль не только при отсутствии поля, но и в том важном для физических приложений случае, когда магнитное поле равно нулю, а электрическое поле направлено по радиус-вектору (центральное поле). Задача об электро́не в поле с центральной симметрией будет рассмотрена в следующей главе.

§ 11. Кинетическая энергия электрона

Если мы в выражении (3) § 9 или (1) § 10 для оператора полной энергии электрона отбросим член с потенциальной энергией, мы получим оператор

$$T = c(\alpha_1 P_x + \alpha_2 P_y + \alpha_3 P_z) + mc^2 \alpha_4, \quad (1)$$

или

$$T = c\rho_\alpha (\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z) + mc^2 \rho_c, \quad (2)$$

который можно толковать как оператор для кинетической энергии, представляющий аналог классической величины

$$T = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = c \sqrt{m^2 c^2 + p^2}, \quad (3)$$

где v — скорость, а p — количество движения электрона. Это толкование подтверждается, во-первых, аналогией между квантовым и классическим выражением для производной от T по времени и, во-вторых тем, что собственные значения оператора T по абсолютной величине больше mc^2 . Еще ближе будет аналогия, если мы будем сопоставлять классическим величинам не самый оператор T , а усредненное значение Гейзенберговой матрицы для этого оператора, которое мы найдем в следующем параграфе.

Составим прежде всего выражение для производной от оператора T по времени. Мы имеем по общей формуле

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HT - TH), \quad (4)$$

причем

$$H = T - e\Phi. \quad (5)$$

Но T зависит явно от времени только через посредство вектор-потенциала, входящего в операторы P_x , P_y , P_z . С другой стороны, единственный член в H , который не коммутирует с T , есть $-e\Phi$. Поэтому будет

$$\frac{dT}{dt} = e \left(\alpha_1 \frac{\partial A_x}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial A_y}{\partial t} + \alpha_3 \frac{\partial A_z}{\partial t} \right) + ec \left(\alpha_1 \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right), \quad (6)$$

или

$$\frac{dT}{dt} = -ec(\alpha_1 \mathcal{E}_x + \alpha_2 \mathcal{E}_y + \alpha_3 \mathcal{E}_z). \quad (6^*)$$

Но в § 9 мы видели, что, согласно уравнению Дирака,

$$\dot{x} = c\alpha_1, \quad \dot{y} = c\alpha_2, \quad \dot{z} = c\alpha_3. \quad (7)$$

Поэтому формулу (6*) можно написать в виде

$$\frac{dT}{dt} = -e(\dot{x}\mathcal{E}_x + \dot{y}\mathcal{E}_y + \dot{z}\mathcal{E}_z). \quad (8)$$

Формально это выражение в точности совпадает с уравнением (3) § 2.

Чтобы убедиться, что собственные значения оператора T по абсолютной величине больше mc^2 , составим его квадрат. Мы получим, пользуясь формулой (2) и свойствами матриц ρ ,

$$T^2 = m^2c^4 + c^2P^2. \quad (9)$$

Второй член представляет умноженный на c^2 квадрат самосопряженного оператора

$$P = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z, \quad (10)$$

уже изученного нами в теории Паули (ч. III). Если мы обозначим его собственные значения (которые будут вещественны) через P' , то собственные значения T^2 будут

$$T'^2 = c^2(m^2c^2 + P'^2), \quad (11)$$

так что

$$T' = \pm c\sqrt{m^2c^2 + P'^2} \quad (12)$$

и, следовательно,

$$|T'| \geq mc^2. \quad (13)$$

В формуле (12) мы написали перед выражением с квадратным корнем двойной знак. Покажем, что в самом деле теория дает для кинетической энергии собственные значения обоих знаков. Напишем уравнение для собственных функций оператора T :

$$T\psi = c\rho_a(\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z)\psi + mc^2\rho_c\psi = T'\psi. \quad (14)$$

Если функция ψ есть решение этого уравнения для собственного значения T' , то функция

$$\psi^* = \rho_b\psi \quad (15)$$

будет решением для собственного значения $-T'$. В самом деле, в силу того, что матрица ρ_b коммутирует с матрицами σ_x , σ_y , σ_z и антикоммутирует с ρ_a и ρ_c , мы будем иметь

$$T\psi^* = T\rho_b\psi = -\rho_b T\psi = -\rho_b T'\psi = -T'\rho_b\psi,$$

т. е.

$$T\psi^* = -T'\psi^*, \quad (16)$$

что и доказывает наше утверждение.

§ 12. Вторая внутренняя степень свободы электрона

Возможность отрицательных значений кинетической энергии представляет существенную трудность теории. Эта трудность тесно связана с отмеченным выше парадоксом, который заключается в том, что собственные значения операторов скорости равны $\pm c$. И то и другое представляет проявление второй внутренней степени свободы электрона, описываемой операторами ρ_a , ρ_b , ρ_c (первой внутренней степенью свободы мы считаем ту, которая описывается вектором спина с составляющими σ_x , σ_y , σ_z). Эта вторая внутренняя степень свободы имеет релятивистское происхождение. Физическое значение ее состоит, по видимому, в том, что уравнение Дирака в известном смысле описывает не только электроны, но и позитроны — частицы с той же массой, как электроны, но с зарядом, равным по величине и противоположным по знаку заряду электрона.

При таком понимании уравнения Дирака оказывается невозможным полностью сохранить обычную интерпретацию волновой функции как величины, описывающей состояние одной частицы. Обычная интерпретация остается в известном смысле применимой к тем величинам (и прежде всего к тем элементам Гейзенберговских матриц), которые не связаны с переходами из состояний с положительной энергией в состояния с отрицательной энергией (или с обратными переходами). Чтобы выделить эти величины, нужно построить для соответствующих операторов Гейзенберговы матрицы и отбросить в них те элементы, которые относятся к переходам между значениями энергии противоположных знаков (между значениями порядка $+mc^2$ и порядка $-mc^2$). Поскольку эти элементы матрицы содержат быстропеременные множители типа $e^{\pm i\omega t}$, где частота ω порядка $\frac{2mc^2}{\hbar}$, такая операция приближенно соответствует усреднению за промежутки времени, большой по сравнению с $1/\omega$, но малый по сравнению с обратной величиной частот, соответствующих обычным переходам. Проиллюстрируем эти соображения на простом примере.

Построим Гейзенберговы матрицы для операторов ρ_a , ρ_b , ρ_c , входящих в оператор энергии

$$H = c\rho_a(\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z) + mc^2\rho_c - e\Phi. \quad (1)$$

Согласно формуле (8) § 4, эти операторы удовлетворяют

соотношениям

$$\left. \begin{aligned} \rho_a^2 &= 1, \quad \rho_b^2 = 1, \quad \rho_c^2 = 1, \\ \rho_b \rho_c &= i \rho_a, \quad \rho_c \rho_a = i \rho_b, \quad \rho_a \rho_b = i \rho_c. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Пользуясь обозначением

$$P = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z, \quad (3)$$

напишем оператор энергии в виде

$$H = c \rho_a P + mc^2 \rho_c - e \Phi. \quad (4)$$

Принимая формулу (8) § 10

$$\frac{dP}{dt} = -e(\sigma_x \mathcal{E}_x + \sigma_y \mathcal{E}_y + \sigma_z \mathcal{E}_z), \quad (5)$$

мы можем утверждать, что при отсутствии электрического поля величина P является константой движения.

Для построения Гейзенберговских матриц операторов ρ_a , ρ_b , ρ_c составим для них уравнения движения. Полагая для краткости

$$\omega = \frac{2mc^2}{\hbar}, \quad (6)$$

мы получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\rho_a}{dt} &= -\omega \rho_b, \\ \frac{d\rho_b}{dt} &= \omega \rho_a - \omega \frac{P}{mc} \rho_c, \\ \frac{d\rho_c}{dt} &= \omega \frac{P}{mc} \rho_b. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением случая, когда электрическое поле отсутствует. Поскольку в этом случае P есть константа движения, мы можем в уравнениях (7) разуть под P не оператор (3), а эту константу. Тогда эти уравнения будут иметь постоянные коэффициенты и решаются весьма просто.

Введем вместо ρ_a , ρ_b , ρ_c три матрицы

$$\left. \begin{aligned} \tau_a &= \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{P^2}{m^2 c^2}}} \left(\rho_a - \frac{P}{mc} \rho_c \right), \\ \tau_b &= \rho_b, \\ \tau_c &= \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{P^2}{m^2 c^2}}} \left(\frac{P}{mc} \rho_a + \rho_c \right). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Эти матрицы удовлетворяют таким же соотношениям (2), как

и матрицы ρ_a, ρ_b, ρ_c , а именно,

$$\left. \begin{aligned} \tau_a^2 &= 1, \quad \tau_b^2 = 1, \quad \tau_c^2 = 1, \\ \tau_b \tau_c &= i \tau_a, \quad \tau_c \tau_a = i \tau_b, \quad \tau_a \tau_b = i \tau_c. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Матрицы ρ выражаются через матрицы τ по формулам

$$\left. \begin{aligned} \rho_a &= \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{P^2}{m^2 c^2}}} \left(\tau_a + \frac{P}{mc} \tau_c \right), \\ \rho_b &= \tau_b, \\ \rho_c &= \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{P^2}{m^2 c^2}}} \left(-\frac{P}{mc} \tau_a + \tau_c \right), \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

коэффициенты которых отличаются от коэффициентов в формулах (8) только знаком при P .

Уравнения движения для матриц τ будут иметь вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\tau_a}{dt} &= -v \tau_b, \\ \frac{d\tau_b}{dt} &= v \tau_a, \\ \frac{d\tau_c}{dt} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где для краткости положено

$$v = \omega \sqrt{1 + \frac{P^2}{m^2 c^2}} = \frac{2c}{\hbar} \sqrt{m^2 c^2 + P^2}. \quad (12)$$

Уравнения (11) с условиями (9) легко решить. Мы будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \tau_a &= -\tau_1 \sin vt - \tau_2 \cos vt, \\ \tau_b &= \tau_1 \cos vt - \tau_2 \sin vt, \\ \tau_c &= \tau_3, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где τ_1, τ_2, τ_3 — постоянные матрицы, удовлетворяющие соотношениям

$$\left. \begin{aligned} \tau_1^2 &= 1, \quad \tau_2^2 = 1, \quad \tau_3^2 = 1, \\ \tau_2 \tau_3 &= i \tau_1, \quad \tau_3 \tau_1 = i \tau_2, \quad \tau_1 \tau_2 = i \tau_3, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

аналогичным формулам (9).

Применим к найденным Гейзенберговым матрицам операцию усреднения, о которой мы говорили в начале этого параграфа. Мы будем иметь

$$\bar{\tau}_a = 0, \quad \bar{\tau}_b = 0, \quad \bar{\tau}_c = \tau_3. \quad (15)$$

Таким образом, усредненные значения Гейзенберговских матриц для операторов ρ получаются равными

$$\bar{\rho}_a = \frac{P}{\sqrt{m^2 c^2 + P^2}} \tau_3, \quad \bar{\rho}_b = 0, \quad \bar{\rho}_c = \frac{mc}{\sqrt{m^2 c^2 + P^2}} \tau_3. \quad (16)$$

Подставляя эти значения в оператор энергии (4), будем иметь

$$H = c \tau_3 \sqrt{m^2 c^2 + P^2} - e \Phi. \quad (17)$$

Если учесть, что τ_3 — постоянная, квадрат которой равен единице, то это выражение полностью соответствует классическому выражению (3) § 11 для кинетической энергии.

§ 13. Уравнения второго порядка

Из волнового уравнения Дирака, представляющего систему четырех дифференциальных уравнений первого порядка для четырех функций, можно исключить две функции и составить систему двух уравнений второго порядка для двух функций каждое. Из этой системы можно затем, путем предельного перехода $c \rightarrow \infty$, получить нерелятивистское волновое уравнение для электрона в магнитном поле. Это приводит нас к теории Паули, рассмотренной в части III этой книги.

Так как вывод уравнения Паули из уравнения Дирака представляет интерес и сам по себе, мы приведем его здесь, хотя результат известен нам заранее.

Чтобы получить из волнового уравнения Дирака систему двух уравнений второго порядка, напомним волновое уравнение в виде

$$T\psi = e\Phi\psi + i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (1)$$

где T есть рассмотренный в § 11 оператор кинетической энергии электрона. Применим к обеим частям этого равенства оператор T еще раз; мы получим после некоторых преобразований

$$\begin{aligned} T^2 \psi = & \left[-i\hbar \frac{\partial T}{\partial t} + e(T\Phi - \Phi T) \right] + i\hbar e \frac{\partial \Phi}{\partial t} \psi + \\ & + e^2 \Phi^2 \psi + 2i\hbar e \Phi \frac{\partial \psi}{\partial t} - \hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Выражение в квадратных скобках в правой части представляет, как легко видеть, умноженную на $-i\hbar$ полную производную оператора T по времени, которую мы уже вычисляли (формула (5) § 11). Выражение для T^2 мы также вычисляли, но мы должны его несколько преобразовать. Вычисляя оператор P^2 во

втором члене (9) § 11, получим, на основании формул (11) § 9 и свойств матриц σ ,

$$T^2 = m^2 c^4 + c^2 (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \hbar e c (\sigma_x \mathcal{H}_x + \sigma_y \mathcal{H}_y + \sigma_z \mathcal{H}_z). \quad (3)$$

Если раскрыть выражения вида

$$P_x^2 = \left(p_x + \frac{e}{c} A_x \right)^2 = p_x^2 + \frac{2e}{c} A_x p_x - \frac{i\hbar e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{e^2}{c^2} A_x^2$$

и воспользоваться для краткости векториальными обозначениями, получим отсюда

$$T^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2 + 2ec (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) - i\hbar e c \operatorname{div} \mathbf{A} + e^2 A^2 + \hbar e c (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{H}). \quad (4)$$

Подставим это выражение в (2) и воспользуемся формулой (8) § 11 и соотношением

$$\operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0. \quad (5)$$

Мы получим

$$\begin{aligned} [m^2 c^4 + c^2 p^2 + 2ec (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + e^2 (A^2 - \Phi^2) + \hbar e c (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{H}) + i\hbar e (\mathbf{x} \cdot \mathcal{E})] \psi = \\ = 2i\hbar e \Phi \frac{\partial \psi}{\partial t} - \hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Это уравнение можно также написать в виде

$$\begin{aligned} -\Delta \psi + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \frac{2ie}{\hbar c} \left(\mathbf{A} \cdot \operatorname{grad} \psi + \frac{\Phi}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi + \\ + \frac{e^2}{\hbar^2 c^2} (A^2 - \Phi^2) \psi + \frac{e}{\hbar c} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{H}) \psi + \frac{ie}{\hbar c^2} (\mathbf{x} \cdot \mathcal{E}) \psi = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Написанное выражение представляет собой четыре уравнения для четырех функций $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$. При нашем выборе матриц α_k в первые два уравнения входят только первые две функции ψ_1 и ψ_2 , а в последние два — только ψ_3 и ψ_4 , так что уравнения (7) распадаются на две отдельные системы.

Выражение (7) отличается от релятивистского обобщения уравнения Шредингера, предложенного разными авторами до введения понятия электронного спина и до теории Дирака, двумя последними членами, содержащими матрицы σ и \mathbf{x} .

Посмотрим, какое уравнение получается из (6) или (7), если пренебречь поправкой на теорию относительности, т. е. произвести предельный переход $c \rightarrow \infty$ в предположении, что энергия частицы близка к энергии покоя mc^2 .

Для этого положим

$$\psi = \psi^* e^{-\frac{imc^2}{\hbar} t} \quad (8)$$

и будем считать, что ψ^* меняется со временем весьма медленно по сравнению с ψ .

Для стационарных состояний это предположение соответствует тому, что в выражении

$$\psi = \psi^0 e^{-\frac{i}{\hbar} W t} \quad (9)$$

мы полагаем

$$W = mc^2 + E \quad (10)$$

и считаем, что E весьма мало по сравнению с mc^2 . Подставляя выражение (8) в уравнение (6) и деля на $2mc^2$, мы получим без пренебрежений

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\Phi + \frac{\hbar e}{2mc} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{H}) \right] \psi^* - i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \\ = \frac{1}{2mc^2} \left[-i\hbar e (\dot{\mathbf{x}} \cdot \mathcal{E}) + \left(e\Phi + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 \right] \psi^*. \end{aligned} \quad (11)$$

Переходя здесь к пределу $c \rightarrow \infty$, мы должны помнить, что множитель $1/c$ в членах, содержащих магнитные величины \mathbf{A} и \mathcal{H} , происходит от употребления электростатических единиц, т. е. является константой. Ввиду этого мы должны в левой части (11) сохранить все члены, тогда как правую часть можно заменить нулем. Таким образом, приближенное уравнение будет

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\Phi + \frac{\hbar e}{2mc} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{H}) \right] \psi^* = i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t}. \quad (12)$$

Оператор в левой части уравнения (12)

$$H^* = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\Phi + \frac{\hbar e}{2mc} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{H}) \quad (13)$$

будет самосопряженным. Если разуместь здесь под $\boldsymbol{\sigma}$ совокупность двухрядных матриц Паули, то оператор H^* совпадет с оператором Паули, рассмотренным в § 5 третьей части этой книги, а волновое уравнение (12) совпадет с уравнением Паули. Введение четырехрядных матриц ничего не изменит по существу, так как уравнение (12) для четырехкомпонентных функций приведет тогда к двум эквивалентным системам уравнений для двухкомпонентных функций.

То обстоятельство, что уравнение Паули получается из уравнения Дирака как приближение, является его дополнительным обоснованием.

В заключение напомним волновое уравнение (12) в раскрытом виде. Обозначая, согласно формуле (18) § 5 ч. III, через H^0 оператор

$$H^0 = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\Phi, \quad (14)$$

не содержащий матриц, мы будем иметь

$$H^* = H^0 + \mu^0 (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{H}), \quad (15)$$

где

$$\mu^0 = \frac{\hbar e}{2mc} \quad (16)$$

есть величина магнитного момента электрона.

Разумея под σ двухрядные матрицы Паули, введенные в § 1 ч. III,

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (17)$$

и под ψ^* двухкомпонентную волновую функцию (первые две компоненты четырехкомпонентной функции Дирака), мы можем, при нашем выборе матриц σ_x , σ_y , σ_z (формулы (26) § 4 этой главы), написать уравнение (12) в виде

$$\left. \begin{aligned} H^0 \psi_1^* + \mu^0 [\mathcal{H}_z \psi_1^* + (\mathcal{H}_x - i\mathcal{H}_y) \psi_2^*] - i\hbar \frac{\partial \psi_1^*}{\partial t} &= 0, \\ H^0 \psi_2^* + \mu^0 [(\mathcal{H}_x + i\mathcal{H}_y) \psi_1^* - \mathcal{H}_z \psi_2^*] - i\hbar \frac{\partial \psi_2^*}{\partial t} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Аналогичный вид будут иметь уравнения для последних двух компонент (ψ_3^* и ψ_4^*). Они будут отличаться от (18) изменением знака в членах, происходящих от σ_1 и σ_3 (иначе говоря, в членах, пропорциональных \mathcal{H}_x и \mathcal{H}_z). При выборе матриц по Дираку (формула (18) § 4) уравнения для последних двух компонент будут простым повторением уравнений для первых двух.

Г л а в а II

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА К НЕКОТОРЫМ ФИЗИЧЕСКИМ ЗАДАЧАМ

§ 1. Свободный электрон

Волновое уравнение для свободного электрона имеет вид

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

где, согласно (7) § 3 и (13) § 4 гл. I,

$$H = c(\alpha_1 p_x + \alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) + mc^2 \alpha_4, \quad (2)$$

или

$$H = c\rho_a(\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z) + mc^2 \rho_c. \quad (3)$$

Так как для свободного электрона имеет место закон сохранения энергии, мы можем к волновому уравнению присоединить уравнение для собственных функций оператора энергии

$$H\psi = W\psi. \quad (4)$$

Далее, операторы p_x , p_y , p_z коммутативны с H и поэтому являются интегралами уравнений движения. Так как они коммутативны и между собой, мы можем считать составляющие количества движения заданными числами p'_x , p'_y , p'_z и подчинить функцию ψ добавочным условиям

$$\left. \begin{aligned} p_x \psi &= -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = p'_x \psi, \\ p_y \psi &= -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial y} = p'_y \psi, \\ p_z \psi &= -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial z} = p'_z \psi. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Математически это равносильно тому, что мы зависимость всех четырех функций ψ_i от координат и времени предполагаем

в виде

$$\psi = \psi^0 e^{\frac{i}{\hbar} (x p'_x + y p'_y + z p'_z - W t)}, \quad (6)$$

т. е. рассматриваем плоскую волну.

Еще одним интегралом является оператор

$$P = \sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z, \quad (7)$$

который коммутирует как с H , так и с p_x , p_y , p_z . Мы можем, следовательно, подчинить ψ также условию

$$P\psi = P'\psi. \quad (8)$$

С оператором P мы уже встречались в теории Паули, но там нам не приходилось вычислять его собственных функций, поскольку в уравнение Паули входит только его квадрат, который при отсутствии поля равен

$$P^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2. \quad (9)$$

Поэтому, когда p'_x , p'_y , p'_z заданы, величина P' может принимать только два значения

$$P' = +\sqrt{p_x'^2 + p_y'^2 + p_z'^2} \quad \text{и} \quad P' = -\sqrt{p_x'^2 + p_y'^2 + p_z'^2}. \quad (10)$$

Оператор H , выраженный через P , будет иметь вид

$$H = c\sigma_a P + mc^2\sigma_c. \quad (11)$$

Так как

$$H^2 = m^2c^4 + c^2P^2, \quad (12)$$

собственные значения W оператора H будут

$$W = +\sqrt{m^2c^4 + c^2P^2} \quad \text{и} \quad W = -\sqrt{m^2c^4 + c^2P^2}. \quad (13)$$

Таким образом, при заданном значении количества движения мы имеем всего четыре решения

$$\left. \begin{array}{ll} \text{первое} & W = +|W|, \quad P = +|P|, \\ \text{второе} & W = +|W|, \quad P = -|P|, \\ \text{третье} & W = -|W|, \quad P = +|P|, \\ \text{четвертое} & W = -|W|, \quad P = -|P|. \end{array} \right\} \quad (14)$$

Первые два соответствуют положительной кинетической энергии, из них первое — магнитному моменту или вектору спина, совпадающему по направлению с направлением движения, и второе — направленному противоположно движению. Последние два соответствуют отрицательной энергии и не имеют физического смысла в рамках обычной квантовой механики, оперирующей с сохраняющимся числом заряженных частиц;

в существовании таких решений мы уже убедились в общем случае в § 11 гл. I.

Найдем теперь собственные функции, описывающие эти четыре состояния.

Мы имеем систему алгебраических уравнений (4) и (8), которые напомним (отбросив везде штрихи) в виде

$$\begin{cases} (\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z) \psi = P\psi, \\ (c p_a P + m c^2 p_c) \psi = W\psi. \end{cases} \quad (15)$$

$$\begin{cases} (c p_a P + m c^2 p_c) \psi = W\psi. \end{cases} \quad (16)$$

Эти уравнения служат для определения четырехкомпонентной функции ψ . Но уравнение (15) сохраняет смысл и для двухкомпонентной функции теории Паули.

Если мы, согласно формулам § 1 ч. III, будем понимать под σ_x , σ_y , σ_z матрицы Паули

$$\sigma_x = \sigma_1, \quad \sigma_y = \sigma_2, \quad \sigma_z = \sigma_3, \quad (17)$$

то уравнения (15) напишутся

$$\left. \begin{aligned} (p_x - i p_y) \psi_2 + p_z \psi_1 &= P \psi_1, \\ (p_x + i p_y) \psi_1 - p_z \psi_2 &= P \psi_2. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Вследствие соотношения (9) определитель этой системы уравнений равен нулю. Мы можем положить

$$\psi_1 = \lambda(P + p_z), \quad \psi_2 = \lambda(p_x + i p_y), \quad (19)$$

где λ — постоянная.

Если же мы будем рассматривать (15) как уравнение для четырехкомпонентной функции и возьмем, в соответствии с формулами (26) § 4 гл. I, в качестве σ_x , σ_y , σ_z матрицы

$$\sigma_x = s_1, \quad \sigma_y = s_2, \quad \sigma_z = s_3, \quad (20)$$

где

$$s_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad s_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \quad s_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (21)$$

то уравнения (18) для функций ψ_1 и ψ_2 сохраняют свой вид, но к ним присоединятся два аналогичных уравнения для функций ψ_3 и ψ_4 , а именно,

$$\left. \begin{aligned} -(p_x + i p_y) \psi_4 - p_z \psi_3 &= P \psi_3, \\ -(p_x - i p_y) \psi_3 + p_z \psi_4 &= P \psi_4. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Решение этих уравнений мы можем написать в виде

$$\psi_3 = \mu(p_x + i p_y), \quad \psi_4 = -\mu(P + p_z). \quad (23)$$

Таким образом, решение уравнения (15) для четырехкомпонентной функции ψ содержит две произвольные постоянные λ и μ . Отношение их можно определить из уравнения (16).

При нашем выборе матриц мы имеем, согласно (27) § 4 гл. I,

$$\rho_a = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \rho_b = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \rho_c = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (24)$$

и уравнение (16) в раскрытом виде напишется

$$\left. \begin{aligned} cP\psi_1 - mc^2\psi_4 &= W\psi_1, \\ cP\psi_2 + mc^2\psi_3 &= W\psi_2, \\ -cP\psi_3 + mc^2\psi_2 &= W\psi_3, \\ -cP\psi_4 - mc^2\psi_1 &= W\psi_4. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Выражая по формулам (19) и (23) компоненты волновой функции через λ и μ , получим отсюда два уравнения

$$\left. \begin{aligned} (W - cP)\lambda - mc^2\mu &= 0, \\ -mc^2\lambda + (W + cP)\mu &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

которые повторяются в (25) по два раза. Эти уравнения дают

$$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{W + cP}{mc^2} = \frac{mc^2}{W - cP}. \quad (27)$$

Отсюда следует, что отношение λ/μ вещественно и его знак совпадает со знаком энергии W . Из формул (27) следует также

$$\frac{\lambda^2 + \mu^2}{2\lambda\mu} = \frac{W}{mc^2}, \quad \frac{\lambda^2 - \mu^2}{2\lambda\mu} = \frac{P}{mc}. \quad (28)$$

Подставляя найденные значения (19) и (23) компонент волновой функции в выражения для вектора тока, приведенные в § 8 гл. I, и пользуясь соотношениями (28), мы будем иметь

$$A_4 = 4\lambda\mu P(P + p_z), \quad A_5 = 0 \quad (29)$$

и для пространственно-временных составляющих вектора тока

$$A_0 = \frac{W}{mc^2} A_4, \quad A_1 = \frac{p_x}{mc} A_4, \quad A_2 = \frac{p_y}{mc} A_4, \quad A_3 = \frac{p_z}{mc} A_4. \quad (30)$$

При $W > 0$ можно нормировать функции ψ так, чтобы было $A_4 = mc^2$, а при $W < 0$ так, чтобы было $A_4 = -mc^2$. Тогда будет при $W > 0$

$$A_0 = W, \quad A_1 = cp_x, \quad A_2 = cp_y, \quad A_3 = cp_z \quad (31)$$

и при $W < 0$

$$A_0 = -W, \quad A_1 = -cp_x, \quad A_2 = -cp_y, \quad A_3 = -cp_z. \quad (33)$$

Таким образом, пространственные компоненты вектора тока пропорциональны количеству движения, а отношения их к временной компоненте соответствуют отношению скорости частицы и скорости света.

В заключение заметим, что в нерелятивистском предельном случае, когда энергия W близка к $+mc^2$, величины λ и μ близки друг к другу, вследствие чего имеют место приближенные равенства

$$\psi_1 \approx -\psi_4, \quad \psi_2 \approx \psi_3 \quad (W > 0). \quad (33)$$

Если же $|p| \ll mc$, но энергия отрицательна, то будет

$$\psi_1 \approx \psi_4, \quad \psi_2 \approx -\psi_3 \quad (W < 0). \quad (34)$$

§ 2. Электрон в однородном магнитном поле

Влияние однородного магнитного поля на уровни энергии электрона было рассмотрено нами в нерелятивистском приближении в конце части III, посвященной теории Паули. Здесь мы рассмотрим более простую задачу, предположив, что никакие силы, кроме однородного магнитного поля, на электрон не действуют, но будем решать ее на основе теории Дирака уже без дальнейших пренебрежений.

Положим, поле направлено по оси z и по абсолютной величине равно $|\mathcal{H}|$. Вектор-потенциал мы можем положить равным

$$A_x = -\frac{1}{2}|\mathcal{H}|y, \quad A_y = \frac{1}{2}|\mathcal{H}|x, \quad A_z = 0, \quad (1)$$

что соответствует в цилиндрических (полярных) координатах

$$x = \rho \cos \varphi, \quad y = \rho \sin \varphi \quad (2)$$

значениям

$$A_\varphi = \frac{1}{2}|\mathcal{H}|\rho^2, \quad A_\rho = 0, \quad A_z = 0. \quad (1^*)$$

Задачу нашу мы сформулируем в декартовых координатах и перейдем к цилиндрическим (полярным) только в конце вычислений.

Оператор энергии будет иметь вид

$$H = c\alpha(\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z) + mc^2\alpha_0, \quad (3)$$

где

$$P_x = p_x - \frac{e}{2c}|\mathcal{H}|y, \quad P_y = p_y + \frac{e}{2c}|\mathcal{H}|x, \quad P_z = p_z. \quad (4)$$

Здесь, как и в случае свободного электрона, интегралом уравнений движения является оператор

$$P = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z, \quad (5)$$

который входит в выражение для оператора H . Другим интегралом будет оператор p_z , который коммутирует с P .

Мы можем поэтому рассматривать совокупную систему уравнений

$$\begin{cases} H\psi = W\psi, & (6) \end{cases}$$

$$\begin{cases} P\psi = P'\psi, & (7) \end{cases}$$

$$\begin{cases} p_z\psi = p'_z\psi. & (8) \end{cases}$$

Как и в случае свободного электрона, каждому собственному значению оператора P будут соответствовать два значения W , а именно,

$$W = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 P'^2}. \quad (9)$$

Задача приводится к нахождению собственных функций оператора P ; т. е. к решению уравнения (7). При нашем выборе матриц первые два уравнения (7) могут быть написаны в виде

$$(\sigma_1 P_x + \sigma_2 P_y + \sigma_3 P_z) \psi = P' \psi, \quad (10)$$

где σ_k — двухрядные матрицы Паули. Найдя ψ_1 и ψ_2 из этих уравнений, мы можем получить затем ψ_3 и ψ_4 из уравнения (16) § 1.

Применяя к (10) оператор P еще раз и пользуясь перестановочными соотношениями между операторами P_x , P_y , P_z (приведенными в § 5 ч. III и в § 9 гл. I ч. V), получим

$$(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 + \frac{\hbar e}{c} \sigma_3 |\mathcal{H}|) \psi = P'^2 \psi. \quad (11)$$

Если мы разделим это уравнение на $2m$, то получим в левой части оператор, входящий в оператор энергии Паули (19) § 5 ч. III и совпадающий с ним, если электрическое поле равно нулю.

В уравнение (11) входит уже только одна матрица σ_3 , которая притом будет диагональной. Поэтому уравнение (11) распадается на два, причем каждое из них будет содержать только одну функцию ψ . Имея в виду (3) и (8), мы можем написать их в виде

$$\begin{aligned} \left[p_x^2 + p_y^2 + \frac{e|\mathcal{H}|}{c} (xp_y - yp_x + \hbar) + \frac{e^2|\mathcal{H}|^2}{4c^2} (x^2 + y^2) \right] \psi_1 = \\ = (P'^2 - p_z'^2) \psi_1, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \left[p_x^2 + p_y^2 + \frac{e|\mathcal{H}|}{c} (xp_y - yp_x - \hbar) + \frac{e^2|\mathcal{H}|^2}{4c^2} (x^2 + y^2) \right] \psi_2 = \\ = (P'^2 - p_z'^2) \psi_2. \end{aligned} \quad (12^*)$$

Эти уравнения отличаются друг от друга только знаком у члена, содержащего \hbar . Выразим в них операторы p_x и p_y через производные и положим для краткости

$$\frac{e|\mathcal{H}|}{2\hbar c} = b, \quad \frac{1}{4\hbar^2 b} (P'^2 - p_z'^2) = l. \quad (13)$$

Мы получим

$$-\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial y^2} - 2ib \left(x \frac{\partial \psi_1}{\partial y} - y \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right) + \\ + b^2 (x^2 + y^2) \psi_1 = 2b(2l - 1) \psi_1, \quad (14)$$

$$-\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} - 2ib \left(x \frac{\partial \psi_2}{\partial y} - y \frac{\partial \psi_2}{\partial x} \right) + \\ + b^2 (x^2 + y^2) \psi_2 = 2b(2l + 1) \psi_2. \quad (14^*)$$

В полярных координатах (2) эти уравнения принимают вид

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi_1}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \varphi^2} + 2ib \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} - b^2 \rho^2 \psi_1 + 2b(2l - 1) \psi_1 = 0, \quad (15)$$

$$\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi_2}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \varphi^2} + 2ib \frac{\partial \psi_2}{\partial \varphi} - b^2 \rho^2 \psi_2 + 2b(2l + 1) \psi_2 = 0. \quad (15^*)$$

К этим уравнениям мы могли бы прийти и более прямым путем, исходя из оператора P , преобразованного по формулам § 6 ч. III к цилиндрическим координатам.

Уравнения (15) и (15*) легко решаются разделением переменных. При этом достаточно рассмотреть уравнение для одной из функций ψ_1 или ψ_2 , так как в силу (7) эти функции связаны соотношениями

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial x} - i \frac{\partial \psi_2}{\partial y} + b(x - iy) \psi_2 = \frac{i}{\hbar} (P' - p_z') \psi_1, \quad (16)$$

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial x} + i \frac{\partial \psi_1}{\partial y} - b(x + iy) \psi_1 = \frac{i}{\hbar} (P' + p_z') \psi_2, \quad (16^*)$$

которые являются обобщением уравнений (18) § 1 на случай наличия магнитного поля.

Уравнения (14) и (14*) получаются из (16) и (16*) в результате исключения одной из функций ψ_1 и ψ_2 .

Положим

$$\psi_2 = \lambda e^{-im\varphi} f, \quad (17)$$

где λ есть постоянный множитель, m есть целое число, а f зависит только от ρ , и введем новую независимую переменную

$$\xi = b\rho^2. \quad (18)$$

Вытекающее из (15*) уравнение для f будет

$$-\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df}{d\xi}\right) + \left(\frac{\xi}{4} + \frac{m^2}{4\xi}\right)f = \left(l + \frac{m+1}{2}\right)f. \quad (19)$$

Это уравнение только обозначениями отличается от уравнения для функций, связанных с обобщенными полиномами Лагерра, которое было рассмотрено в гл. V ч. II, посвященной теории Шредингера [уравнение (3*) § 3 гл. V ч. II]. Мы видели, что собственные значения оператора в левой части (19) суть

$$l + \frac{m+1}{2} = \frac{|m|+1}{2} + p \quad (p=0, 1, 2, \dots),$$

так что l будет целым неотрицательным числом

$$l=0, 1, 2, \dots \quad (20)$$

При данном l число m может принимать значения

$$m=-l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, 2, \dots \quad (21)$$

В качестве собственных функций мы можем взять при $m > 0$

$$f_{lm}(\xi) = e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^{\frac{m}{2}} Q_l^m(\xi), \quad (22)$$

при $m < 0$

$$f_{lm}(\xi) = (-1)^m e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^{-\frac{m}{2}} Q_{l+m}^{-m}(\xi), \quad (22*)$$

где Q суть обобщенные полиномы Лагерра, подробно исследованные нами в § 4 гл. V ч. II. С этим значением $f_{lm}(\xi)$ мы можем положить

$$\psi_2 = \lambda e^{-im\varphi} f_{lm}(\xi). \quad (23)$$

Функция ψ_1 выражается через ψ_2 по формуле (16), которую в полярных координатах можно написать в виде

$$\psi_1 = -\frac{i\hbar}{p' - p'_z} \cdot \frac{e^{-i\varphi}}{\rho} \left(\rho \frac{\partial \psi_2}{\partial \rho} - i \frac{\partial \psi_2}{\partial \varphi} + b\rho^2 \psi_2 \right). \quad (24)$$

Подставляя сюда выражение (23) для ψ_2 , будем иметь

$$\psi_1 = -\lambda \frac{i\hbar \sqrt{b}}{p' - p'_z} e^{-i(m+1)\varphi} \frac{1}{\sqrt{\xi}} \left[2\xi \frac{df_{lm}}{d\xi} + (\xi - m)f \right]. \quad (25)$$

На основании свойств полиномов $Q_p^s(x)$:

$$\frac{dQ_p^s(x)}{dx} = -pQ_{p-1}^{s+1}(x), \quad [(9) \text{ § 4 гл. V ч. II}]$$

$$x \frac{dQ_p^s(x)}{dx} + sQ_p^s(x) = (p+s)Q_p^{s-1}(x), \quad [(12) \text{ § 4 гл. V ч. II}]$$

нетрудно показать, что как для положительных, так и для отрицательных значений m имеет место равенство

$$\frac{1}{\sqrt{\xi}} \left[2\xi \frac{df_{lm}}{d\xi} + (\xi - m) f_{lm} \right] = -2l f_{l-1, m+1}. \quad (26)$$

Подставляя (26) в (25), будем иметь

$$\psi_1 = \lambda \frac{i\hbar \sqrt{b}}{P - p_z} \cdot 2le^{-i(m+1)\varphi} f_{l-1, m+1}(\xi). \quad (27)$$

Равенства (27) и (23) перепишем для краткости в виде

$$\psi_1 = \lambda \psi_1^0, \quad \psi_2 = \lambda \psi_2^0, \quad (28)$$

где ψ_1^0 и ψ_2^0 суть определенные выше функции.

Уравнения (10) для двухкомпонентной функции ψ представляют первые два уравнения системы

$$(s_1 P_x + s_2 P_y + s_3 P_z) \psi = P' \psi \quad (29)$$

для четырехкомпонентных функций. В уравнениях (10) $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ суть двухрядные матрицы Паули, а в уравнениях (29) s_1, s_2, s_3 суть четырехрядные матрицы (21) § 1. Структура этих четырехрядных матриц такова, что первые два уравнения системы (29) совпадают, как мы только что говорили, с уравнениями (10), а последние два получаются из них заменой ψ_1 на $-\psi_4$ и ψ_2 на ψ_3 . Поэтому если функции (28) удовлетворяют первым двум уравнениям системы (29), то вместе с функциями

$$\psi_3 = \mu \psi_2^0, \quad \psi_4 = -\psi_1^0 \quad (30)$$

они будут удовлетворять всем уравнениям этой системы. Это имеет место независимо от вида операторов P_x, P_y, P_z , в частности, и для рассмотренного нами в § 1 случая свободного электрона, причем уравнения (19) и (23) § 1 соответствуют уравнениям (28) и (30) § 2.

Ввиду такого соответствия можно не повторять выкладок § 1, а только напомнить формулу (13) § 1, связывающую собственные значения W и P' :

$$W = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 P'^2}, \quad (31)$$

и вытекающее из (13) § 2 выражение для P' :

$$P' = \pm \sqrt{P_z'^2 + 4\hbar^2 b l}. \quad (32)$$

В заключение заметим, что зависимость функций (23) и (27) от угла φ показывает, что они являются собственными функциями оператора

$$\mathcal{M}_z = x p_y - y p_x + \frac{\hbar}{2} \sigma_z = p_\varphi + \frac{\hbar}{2} \sigma_3 \quad (33)$$

для собственного значения

$$\mathcal{M}'_z = -\left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar. \quad (34)$$

Оператор \mathcal{M}_z коммутирует со всеми тремя операторами H , P и p_z , входящими в уравнения (6), (7) и (8). Этот факт выражает аксиальную симметрию рассматриваемой задачи.

§ 3. Интегралы уравнений движения в задаче со сферической симметрией

Рассмотрим задачу об описании состояния электрона в поле с центральной симметрией по теории Дирака. Та же задача была разобрана нами по теории Шредингера в гл. IV и V ч. II; кроме того, в части III, посвященной теории Паули, мы изучили свойства момента количества движения электрона, обладающего спином. Теперь мы познакомимся с теми отличиями, которые вносятся теорией Дирака; эта теория объясняет наличие дублетов и дает полную картину расщепления уровней энергии в магнитном поле.

Подобно тому как это делается в классической механике, удобно сперва рассматривать задачу в прямоугольных декартовых координатах, а затем уже переходить к сферическим.

В прямоугольных координатах оператор энергии для нашего случая имеет вид

$$H = c p_a (\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z) + m c^2 p_c + U(r), \quad (1)$$

или

$$H = c p_a P + m c^2 p_c + U(r), \quad (2)$$

где

$$P = \sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z \quad (3)$$

есть оператор, введенный нами при рассмотрении волнового уравнения Паули [формула (11) § 5 ч. III]. Различие здесь только в том, что в теории Дирака операторы для составляющих спина σ_x , σ_y , σ_z представлены четырехрядными матрицами, а в теории Паули — двухрядными.

В теории Паули были введены операторы

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M}_x &= m_x + \frac{1}{2} \hbar \sigma_x, \\ \mathcal{M}_y &= m_y + \frac{1}{2} \hbar \sigma_y, \\ \mathcal{M}_z &= m_z + \frac{1}{2} \hbar \sigma_z \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

для составляющих полного (т. е. орбитального плюс спинowego) момента количества движения. Эти операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M}_y \mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z \mathcal{M}_y &= i\hbar \mathcal{M}_x, \\ \mathcal{M}_z \mathcal{M}_x - \mathcal{M}_x \mathcal{M}_z &= i\hbar \mathcal{M}_y, \\ \mathcal{M}_x \mathcal{M}_y - \mathcal{M}_y \mathcal{M}_x &= i\hbar \mathcal{M}_z, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

а составленный из них оператор

$$\mathcal{M} = \sigma_x \mathcal{M}_x + \sigma_y \mathcal{M}_y + \sigma_z \mathcal{M}_z - \frac{1}{2} \hbar, \quad (6)$$

который можно представить в виде

$$\mathcal{M} = \sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z + \hbar, \quad (7)$$

коммутирует с каждым из операторов \mathcal{M}_x , \mathcal{M}_y , \mathcal{M}_z . Кроме того, как показано в § 5, ч. III, оператор \mathcal{M} антикоммутирует с оператором P , определяемым формулой (3):

$$\mathcal{M}P + P\mathcal{M} = 0. \quad (8)$$

В оператор энергии (2) теории Дирака входит оператор P , умноженный на матрицу ρ_a , и, кроме того, входят два члена, коммутирующие с ρ_c . Так как матрицы ρ_a и ρ_c антикоммутируют, то отсюда непосредственно следует, что оператор

$$\mathcal{M}_D = \rho_c \mathcal{M} = \mathcal{M} \rho_c \quad (9)$$

будет коммутировать с $\rho_a P$, а тем самым и со всеми членами оператора энергии H , так что мы имеем

$$H\mathcal{M}_D - \mathcal{M}_D H = 0, \quad (10)$$

а значит и

$$\frac{d}{dt} (\mathcal{M}_D) = 0. \quad (11)$$

Таким образом, для поля со сферической симметрией величина, соответствующая оператору \mathcal{M}_D , будет постоянной. Для произвольного поля производная по времени от этой величины была вычислена нами в § 10 гл. I (формула (11) § 10).

Мы убедились, что в задаче со сферической симметрией три оператора: H , $\mathcal{M}_D = \rho_c \mathcal{M}$ и \mathcal{M}_z коммутируют между собой; поэтому мы можем рассматривать совокупную систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} H\psi &= \mathcal{M}\psi, \\ \mathcal{M}_D \psi &= k\hbar\psi, \\ \mathcal{M}_z \psi &= \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar\psi. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Последние два уравнения тесно связаны с уравнениями для шаровых функций со спином, которые мы изучали в части III этой книги.

Мы обозначили здесь целое число, пропорциональное собственному значению оператора \mathcal{M}_D , той же буквой k как целое число, пропорциональное собственному значению оператора \mathcal{M} теории Паули (формула (22) § 1 ч. III). Это не может вызвать недоразумений, поскольку число k принимает в обоих случаях одни и те же значения и физический смысл операторов \mathcal{M} и \mathcal{M}_D в соответствующих теориях аналогичен.

§ 4. Обобщенные шаровые функции

Для нахождения общих собственных функций операторов $\mathcal{M}_D = \rho_0 \mathcal{M}$ и \mathcal{M}_z необходимо преобразовать их к сферическим координатам. Это преобразование мы будем сопровождать каноническим преобразованием четырехкомпонентной волновой функции, аналогичным тому, какое применялось в § 2 ч. III к двухкомпонентной волновой функции теории Паули.

Четырехрядные матрицы σ_x , σ_y , σ_z , соответствующие нашему выбору матриц Дирака, мы будем обозначать*) через s_1 , s_2 , s_3 . Согласно формулам (26) § 4 гл. I ч. V, мы имеем

$$s_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad s_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \quad s_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Чтобы выразить операторы \mathcal{M}_z и \mathcal{M} в сферических координатах, мы можем воспользоваться формулами, выведенными в § 2 ч. III на основе теории Паули, с той только разницей, что мы должны заменить фигурирующие в них матрицы σ_1 , σ_2 , σ_3 на s_1 , s_2 , s_3 . Выпишем главнейшие из этих формул вновь (в новых обозначениях).

В сферических координатах r , ϑ , φ , связанных с прямоугольными x , y , z обычными соотношениями

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta, \quad (2)$$

операторы \mathcal{M}_z и \mathcal{M} имеют вид

$$\mathcal{M}_z = p_\varphi + \frac{\hbar}{2} s_3, \quad (3)$$

$$\mathcal{M} = (-s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi) p_\vartheta + (-s_1 \operatorname{ctg} \vartheta \cos \varphi - s_2 \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi + s_3) p_\varphi + \hbar, \quad (4)$$

*) Смещения этих матриц с введенными в части IV операторами s_x , s_y , s_z для составляющих спинового момента количества движения системы электронов можно не опасаться.

где, как обычно, p_r , p_ϑ , p_φ означают операторы

$$p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}, \quad p_\vartheta = i\hbar \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \quad p_\varphi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5)$$

(впрочем, оператор p_r в выражения для \mathcal{M}_z и \mathcal{M} не входит).

Произведем каноническое преобразование операторов и функций по формулам, аналогичным (7) и (8) § 6 ч. III, а именно,

$$\mathcal{L}' = S\mathcal{L}S^+, \quad \psi' = S\psi, \quad (6)$$

где

$$S = \cos \frac{\varphi}{2} + is_3 \sin \frac{\varphi}{2}, \quad S^+ = \cos \frac{\varphi}{2} - is_3 \sin \frac{\varphi}{2}. \quad (7)$$

После преобразования мы будем иметь

$$\mathcal{M}'_z = p_\varphi, \quad (8)$$

$$\mathcal{M}' = -s_1 \operatorname{ctg} \vartheta p_\varphi + s_2 \left(p_\vartheta - \frac{i\hbar}{2} \operatorname{ctg} \vartheta \right) + s_3 p_\varphi + \frac{\hbar}{2}. \quad (9)$$

Применим затем преобразование, аналогичное (21) § 6 ч. III, а именно,

$$\mathcal{M}'' = T\mathcal{M}'T^+, \quad \psi'' = T\psi', \quad (10)$$

где

$$T = \cos \frac{\vartheta}{2} + is_2 \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad T^+ = \cos \frac{\vartheta}{2} - is_2 \sin \frac{\vartheta}{2}. \quad (11)$$

Мы получим, как и в теории Паули,

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M}''_z &= \mathcal{M}'_z = p_\varphi, \\ \mathcal{M}'' &= -\frac{s_1}{\sin \vartheta} p_\varphi + s_2 \left(p_\vartheta - \frac{i\hbar}{2} \operatorname{ctg} \vartheta \right). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Наконец, полагая

$$\mathcal{M}^* = \sqrt{\sin \vartheta} \mathcal{M}'' \frac{1}{\sqrt{\sin \vartheta}}, \quad \psi^* = \sqrt{\sin \vartheta} \psi'', \quad (13)$$

будем иметь

$$\mathcal{M}^* = -\frac{s_1}{\sin \vartheta} p_\varphi + s_2 p_\vartheta, \quad \mathcal{M}^*_z = p_\varphi. \quad (14)$$

Согласно (7) и (11), матрицы канонического преобразования S и T содержат только операторы s_1 , s_2 , s_3 , но не содержат ρ_a , ρ_b , ρ_c . Поэтому вид этих последних операторов при преобразовании не меняется. В частности, мы имеем, согласно формуле (27) § 4 гл. I,

$$\rho_c^* = \rho_c = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

После умножения на ρ_c уравнение для собственных функций оператора $\mathcal{M}_D = \rho_c \mathcal{M}^*$ можно написать в виде

$$\mathcal{M}^* \psi^* = k \hbar \rho_c \psi^*. \quad (16)$$

Соответствующая уравнению (16) система уравнений для четырех компонент функции ψ^* будет иметь вид

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\rho_\varphi}{\sin \vartheta} \psi_2^* - i \rho_\vartheta \psi_2^* &= -k \hbar \psi_4^*, \\ -\frac{\rho_\varphi}{\sin \vartheta} \psi_1^* + i \rho_\vartheta \psi_1^* &= k \hbar \psi_3^*, \\ \frac{\rho_\varphi}{\sin \vartheta} \psi_4^* - i \rho_\vartheta \psi_4^* &= k \hbar \psi_2^*, \\ \frac{\rho_\varphi}{\sin \vartheta} \psi_3^* + i \rho_\vartheta \psi_3^* &= -k \hbar \psi_1^*. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Если выразить операторы ρ_φ и ρ_ϑ через производные и изменить знак в обеих частях некоторых из этих уравнений, мы можем написать их в виде двух одинаковых систем уравнений для двух функций каждая, а именно,

$$\left. \begin{aligned} \frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi_3^*}{\partial \varphi} - \frac{\partial \psi_3^*}{\partial \vartheta} &= k \psi_1, \\ \frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi_1^*}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi_1^*}{\partial \vartheta} &= k \psi_3 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

и

$$\left. \begin{aligned} \frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi_2^*}{\partial \varphi} - \frac{\partial \psi_2^*}{\partial \vartheta} &= -k \psi_4, \\ \frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi_4^*}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi_4^*}{\partial \vartheta} &= -k \psi_2. \end{aligned} \right\} \quad (18^*)$$

Уравнения (18*) отличаются от (18) только знаком при k .

Такие уравнения уже встречались нам в теории Паули при рассмотрении шаровых функций со спином (§ 3 ч. III). Мы их писали там в виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial Z}{\partial \varphi} - \frac{\partial Z}{\partial \vartheta} &= k Y, \\ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial Y}{\partial \varphi} + \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} &= k Z. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Решением наших уравнений (18) и (18*) будут функции

$$\left. \begin{aligned} \psi_1^* &= f(r) Y(\vartheta, \varphi), \\ \psi_2^* &= g(r) Z(\vartheta, \varphi), \\ \psi_3^* &= f(r) Z(\vartheta, \varphi), \\ \psi_4^* &= -g(r) Y(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

где функции $f(r)$ и $g(r)$ уже от ϑ и φ не зависят. Зависимость их от r определяется уравнением для собственных функций оператора энергии.

§ 5. Уравнение для радиальных функций

Обратимся теперь к оператору энергии. После преобразования к сферическим координатам его можно написать в виде

$$H^* = c p_a P^* + m c^2 \rho_c + U(r). \quad (1)$$

Оператор P^* для четырехкомпонентных функций получается из соответствующего оператора для двухкомпонентных функций заменой матриц Паули $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ на четырехрядные матрицы s_1, s_2, s_3 . На основании формулы (37) § 6 ч. III мы имеем

$$P^* = \frac{s_1}{r} p_\vartheta + \frac{s_2}{r \sin \vartheta} p_\varphi + s_3 p_r. \quad (2)$$

Этот оператор связан с изученным в § 4 оператором

$$\mathcal{M}^* = -\frac{s_1}{\sin \vartheta} p_\varphi + s_2 p_\vartheta \quad (3)$$

таким же соотношением, как и в теории Паули (формула (38) § 6 ч. III), а именно,

$$P^* = s_3 \left(p_r + i \frac{\mathcal{M}^*}{r} \right). \quad (4)$$

Мы предполагаем, что четырехкомпонентная функция ψ^* есть собственная функция оператора

$$\mathcal{M}_D^* = \rho_c \mathcal{M}^*, \quad (5)$$

который (в отличие от \mathcal{M}^*) коммутирует с оператором энергии. Поэтому мы можем воспользоваться формулой (16) § 4 и положить

$$\mathcal{M}^* \psi^* = k \hbar \rho_c \psi^*. \quad (6)$$

В силу соотношения (4), будет

$$P^* \psi^* = s_3 \left(p_r + \frac{i k \hbar}{r} \rho_c \right) \psi^* \quad (7)$$

и, следовательно,

$$\rho_a P^* \psi^* = s_3 \left(\rho_a p_r + \rho_b \frac{k\hbar}{r} \right) \psi^*. \quad (8)$$

Таким образом, уравнение для собственных функций оператора энергии напишется

$$H^* \psi^* = \left\{ c \rho_a s_3 p_r + c \rho_b s_3 \frac{k\hbar}{r} + mc^2 \rho_c + U(r) \right\} \psi^* = W \psi^*. \quad (9)$$

В это уравнение входят матрицы

$$\tau_a = \rho_a s_3, \quad \tau_b = \rho_b s_3, \quad \tau_c = \rho_c, \quad (10)$$

которые удовлетворяют тем же соотношениям

$$\tau_a \tau_b = i \tau_c, \quad \tau_b \tau_c = i \tau_a, \quad \tau_c \tau_a = i \tau_b, \quad (11)$$

как и матрицы ρ_a , ρ_b , ρ_c . Для удобства дальнейших вычислений выпишем матрицы τ_a , τ_b , τ_c в явной форме. Мы имеем

$$\tau_a = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tau_b = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tau_c = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (12)$$

Перепишем уравнение (9) в виде

$$H^* \psi^* = \left\{ c \tau_a p_r + c \tau_b \frac{k\hbar}{r} + mc^2 \tau_c + U(r) \right\} \psi^* = W \psi^*. \quad (13)$$

Пользуясь выражениями (12) для матриц τ_a , τ_b , τ_c , мы можем написать уравнения (13) в раскрытом виде. После перенесения члена с потенциальной энергией в правую часть мы получим

$$\left. \begin{aligned} c p_2 \psi_1^* - i c \frac{k\hbar}{r} \psi_4^* - mc^2 \psi_4^* &= (W - U) \psi_1^*, \\ -c p_2 \psi_2^* - i c \frac{k\hbar}{r} \psi_3^* + mc^2 \psi_3^* &= (W - U) \psi_2^*, \\ c p_2 \psi_3^* + i c \frac{k\hbar}{r} \psi_2^* + mc^2 \psi_2^* &= (W - U) \psi_3^*, \\ -c p_2 \psi_4^* + i c \frac{k\hbar}{r} \psi_1^* - mc^2 \psi_1^* &= (W - U) \psi_4^*. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Подставляя сюда значения ψ_i^* из формулы (20) § 4 и заменяя оператор p_r его выражением через производную, мы получим для радиальных функций $f(r)$ и $g(r)$ систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} -i\hbar \frac{df}{dr} + i c \frac{k\hbar}{r} g + mc^2 g &= (W - U) f, \\ i\hbar \frac{dg}{dr} - i c \frac{k\hbar}{r} f + mc^2 f &= (W - U) g, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

повторенную два раза.

§ 6. Сравнение с уравнением Шредингера

В уравнениях (15) § 5 можно избавиться от комплексных коэффициентов, положив

$$\frac{f+g}{\sqrt{2}} = f_1, \quad \frac{f-g}{i\sqrt{2}} = f_2, \quad (1)$$

откуда

$$f_1 + if_2 = \sqrt{2}f, \quad f_1 - if_2 = \sqrt{2}g. \quad (2)$$

Складывая и вычитая оба уравнения (15) § 5, получим для новых функций f_1 и f_2 систему из двух уравнений первого порядка с вещественными коэффициентами

$$\left. \begin{aligned} \frac{df_1}{dr} - \frac{k}{r} f_1 &= \frac{-mc^2 - W + U}{\hbar c} f_2, \\ \frac{df_2}{dr} + \frac{k}{r} f_2 &= \frac{-mc^2 + W - U}{\hbar c} f_1. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Когда энергия W близка к $+mc^2$, коэффициент при f_2 в первом уравнении гораздо больше коэффициента при f_1 во втором уравнении; поэтому f_2 весьма мало по сравнению с f_1 :

$$|f_2| \ll |f_1|, \quad (4)$$

а следовательно, функции f и g в уравнении (15) § 5 почти равны друг другу (и почти вещественны). Для сравнения системы уравнений (3) с уравнением Шредингера положим

$$W = mc^2 + E \quad (5)$$

и будем считать величины $\frac{E}{mc^2}$ и $\frac{E-U}{mc^2}$ весьма малыми по сравнению с единицей. Если мы ими пренебрежем, мы получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{df_1^0}{dr} - \frac{k}{r} f_1^0 &= -\frac{2mc}{\hbar} f_2^0, \\ \frac{df_2^0}{dr} + \frac{k}{r} f_2^0 &= \frac{E-U}{\hbar c} f_1^0, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где f_1^0 и f_2^0 — приближенные значения функций f_1 и f_2 . Исключая из этих уравнений f_2^0 , получим для f_1^0 уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f_1^0}{dr^2} + \frac{\hbar^2 (k-1)k}{2mr^2} f_1^0 + U f_1^0 = E f_1^0. \quad (7)$$

Если мы положим здесь

$$f_1^0 = rR(r), \quad (8)$$

то уравнение для $R(r)$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{k(k-1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0 \quad (9)$$

в точности совпадает с уравнением Шредингера для радиальной функции (16) § 3 гл. IV ч. II, если только Шредингеровское квантовое число l связано с нашим квантовым числом k соотношением

$$k(k-1) = l(l+1), \quad (10)$$

которое совпадает с (17) § 3 ч. III. Таким образом, введенное в § 3 ч. III число l (т. е. порядок обыкновенных шаровых функций, через которые выражаются шаровые функции со спином) есть не что иное, как азимутальное квантовое число теории Шредингера.

Из уравнений (3) можно исключить f_2 и не делая пренебрежений; при этом получается

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f_1}{dr^2} - \frac{k(k-1)}{r^2} f_1 + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) f_1 = \\ = - \frac{1}{2mc^2 + E - U} \frac{dU}{dr} \left(\frac{df_1}{dr} - \frac{k}{r} f_1 \right) - \frac{(E - U)^2}{\hbar^2 c^2} f_1. \end{aligned} \quad (11)$$

В правой части стоят малые члены, представляющие поправку на теорию относительности и на спин. Для двух значений

$$k = l + 1 \quad \text{и} \quad k = -l, \quad (12)$$

для которых левая часть (11) одна и та же, значения этой поправки различны. Разность поправок к уровням энергии (диагональных элементов матрицы для поправочных членов) дает приближенное значение расстояния между термами, а именно,

$$\Delta E = E(k) - E(-k+1) = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (2k-1) \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} [f_1^0(r)]^2 dr, \quad (13)$$

где $f_1^0(r)$ — решение уравнения (7), нормированное так, чтобы было

$$\int_0^\infty [f_1^0(r)]^2 dr = 1. \quad (14)$$

Отметим здесь одно преобразование уравнения (11). Если мы положим

$$f_1 = \sqrt{1 + \frac{E - U}{2mc^2}} \varphi, \quad (15)$$

то уравнение для φ будет

$$\begin{aligned} \frac{d^2\varphi}{dr^2} - \frac{k(k-1)}{r^2} \varphi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \varphi = \\ = \frac{1}{2mc^2 + E - U} \left(\frac{1}{2} \frac{d^2U}{dr^2} + \frac{k}{r} \frac{dU}{dr} \right) \varphi - \frac{(E - U)^2}{\hbar^2 c^2} \varphi + \\ + \frac{3}{4(2mc^2 + E - U)^2} \left(\frac{dU}{dr} \right)^2 \varphi. \quad (16) \end{aligned}$$

Это уравнение уже не содержит первой производной от неизвестной функции. Если считать, что $\left| r \frac{dU}{dr} \right| \ll mc^2$, то последний член в правой части (16) можно отбросить. В первом члене правой части можно пренебречь величиной $E - U$ по сравнению с $2mc^2$.

§ 7. Общее исследование уравнений для радиальных функций

Обратимся теперь к исследованию уравнений (3) § 6. Эти уравнения имеют две особые точки:

$$r=0 \quad \text{и} \quad r=\infty.$$

Начнем с исследования вблизи $r=0$. Положим, что при малых r потенциальная энергия $U(r)$ разлагается в ряд вида

$$U(r) = -\frac{A_1}{r} + A' + A''r + \dots \quad (1)$$

Коэффициент $-A_1$ равен, как мы уже отметили в § 7 гл. IV ч. II, произведению заряда ядра Ne на заряд электрона $-e$, так что $A_1 = Ne^2$.

Отбрасывая в коэффициентах правых частей уравнений (3) § 6 все члены, кроме тех, которые обращаются в бесконечность при $r=0$, получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{df_1}{dr} - \frac{k}{r} f_1 &= -\frac{A_1}{\hbar c} \cdot \frac{1}{r} f_2 + \dots, \\ \frac{df_2}{dr} + \frac{k}{r} f_2 &= \frac{A_1}{\hbar c} \cdot \frac{1}{r} f_1 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Положим, что вблизи $r=0$

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= a_1 r^e + a'_1 r^{e+1} + \dots, \\ f_2 &= a_2 r^e + a'_2 r^{e+1} + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

и подставим эти выражения в уравнения (2). Приравнявая коэффициенты при r^{e-1} , получим систему линейных однородных

уравнений

$$\left. \begin{aligned} a_1(\varepsilon - k) + \frac{A_1}{\hbar c} a_2 &= 0, \\ -\frac{A_1}{\hbar c} a_1 + (\varepsilon + k) a_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

для определения a_1 и a_2 . Эти уравнения имеют решение, если определитель из коэффициентов при неизвестных равен нулю

$$\varepsilon^2 - k^2 + \frac{A_1^2}{\hbar^2 c^2} = 0. \quad (5)$$

Отсюда получается для показателя ε значение

$$\varepsilon = \pm \sqrt{k^2 - \frac{A_1^2}{\hbar^2 c^2}} = \pm \varepsilon_0, \quad (6)$$

где ε_0 есть положительная величина

$$\varepsilon_0 = \sqrt{k^2 - N^2 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2}. \quad (6^*)$$

Постоянная $\frac{e^2}{\hbar c}$ есть отвлеченное число, равное приблизительно $\frac{1}{137}$.

Поэтому при всех допустимых значениях N и k величина, стоящая под корнем в (6), будет положительна. Постоянная

$$\gamma = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} \quad (7)$$

носит название Зоммерфельдовской (Sommerfeld) постоянной тонкой структуры.

Таким образом, вблизи $r=0$ общее решение уравнений (3) § 6 имеет вид

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= ar^{\varepsilon_0} (1 + \dots) + br^{-\varepsilon_0} \left[\frac{A_1}{\hbar c (\varepsilon_0 + k)} + \dots \right], \\ f_2 &= ar^{\varepsilon_0} \left[\frac{A_1}{\hbar c (\varepsilon_0 + k)} + \dots \right] + br^{-\varepsilon_0} (1 + \dots). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Чтобы функции f_1 и f_2 обращались в нуль при $r=0$, необходимо, чтобы постоянная b равнялась нулю.

Если $k^2=1$, то $\varepsilon_0 = \sqrt{1 - \left(\frac{N}{137} \right)^2} < 1$. Поэтому, хотя f_1 и f_2 , а следовательно, и ψ^* будут обращаться в нуль при $r=0$, но первоначальная функция $\psi = \frac{\psi^*}{r \sqrt{\sin \vartheta}}$ будет (для $|k|=1$) обращаться при $r \rightarrow 0$ в бесконечность, как

$$r^{\varepsilon_0-1} = r^{\sqrt{1 - (N/137)^2} - 1}. \quad (9)$$

В этом можно видеть некоторый недостаток теории. Это обстоятельство связано, быть может, с тем, что нельзя экстраполировать Кулонов закон притяжения на расстояния столь малые, что

$$\frac{Ne^2}{r} > mc^2, \quad (10)$$

т. е.

$$r < N \cdot 3 \cdot 10^{-13} \text{ см.} \quad (11)$$

Займемся теперь исследованием уравнения для больших значений r . Положим, как и в § 7 гл. IV ч. II, что на больших расстояниях потенциальная энергия имеет вид

$$U(r) = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^2} + \dots \quad (12)$$

Будем искать решения уравнений (3) § 6 в виде

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= e^{ar} (a_1 r^\beta + b_1 r^{\beta-1} + \dots), \\ f_2 &= e^{ar} (a_2 r^\beta + b_2 r^{\beta-1} + \dots). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Подставим эти выражения в уравнения и приравняем коэффициенты в членах порядка $e^{ar} r^\beta$ и $e^{ar} r^{\beta-1}$. Мы получим

$$\left. \begin{aligned} a_1 \alpha + a_2 \frac{mc^2 + W}{\hbar c} &= 0, \\ a_1 \frac{mc^2 - W}{\hbar c} + a_2 \alpha &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

$$\left. \begin{aligned} b_1 \alpha + b_2 \frac{mc^2 + W}{\hbar c} &= -a_1 (\beta - k) - a_2 \frac{A}{\hbar c}, \\ b_1 \frac{mc^2 - W}{\hbar c} + b_2 \alpha &= a_1 \frac{A}{\hbar c} - a_2 (\beta + k). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Приравнявая нулю определитель в уравнениях (14), получаем для постоянной α значения

$$\alpha = \pm \frac{1}{\hbar c} \sqrt{m^2 c^4 - W^2}. \quad (16)$$

Левые части уравнений (15) имеют те же коэффициенты, что и уравнения (14). Пользуясь тем, что определитель из этих коэффициентов равен нулю, мы можем исключить из уравнений (15) b_1 и b_2 , если умножим первое уравнение на $-\alpha$, второе на $\frac{mc^2 + W}{\hbar c}$ и сложим. Мы получим

$$a_1 \alpha (\beta - k) + a_2 \alpha \frac{A}{\hbar c} + a_1 \frac{mc^2 + W}{\hbar c} \frac{A}{\hbar c} - a_2 \frac{mc^2 + W}{\hbar c} (\beta + k) = 0,$$

откуда, выражая $a_2 \alpha$ и $a_2 \frac{mc^2 + W}{\hbar c}$ при помощи (14) через a_1 ,

будем иметь после упрощений

$$2a_1\alpha\beta + 2a_1 \frac{W}{\hbar c} \cdot \frac{A}{\hbar c} = 0.$$

Это уравнение дает для β значение

$$\beta = - \frac{AW}{a\hbar^2 c^2}. \quad (17)$$

Постоянных b_1 и b_2 мы определять не будем.

Сообразно двум знакам у α общий интеграл будет иметь вид

$$\begin{aligned} f_1 = C_1 \frac{mc^2 + W}{\hbar c} e^{ar} r^\beta \left(1 + \frac{a'_1}{r} + \dots \right) + \\ + C_2 \frac{mc^2 + W}{\hbar c} e^{-ar} r^{-\beta} \left(1 + \frac{b'_1}{r} + \dots \right), \end{aligned} \quad (18)$$

или

$$\begin{aligned} f_2 = -C_1 \alpha e^{ar} r^\beta \left(1 + \frac{a'_2}{r} + \dots \right) + \\ + C_2 \alpha e^{-ar} r^{-\beta} \left(1 + \frac{b'_2}{r} + \dots \right). \end{aligned} \quad (18^*)$$

Если мы предположим

$$|W| > mc^2, \quad (19)$$

то величины α и β будут часто мнимыми и функции f_1 и f_2 будут при $r \rightarrow \infty$ оставаться конечными при любом выборе постоянных C_1 и C_2 . Но эти постоянные мы можем выбрать так, чтобы f_1 и f_2 обращались в нуль при $r = 0$. Следовательно, мы можем утверждать, что область (19) принадлежит сплошному спектру. Точечного спектра в этой области быть не может, так как при α чисто мнимом f_1 и f_2 не обладают интегрируемым квадратом.

Если же

$$-mc^2 < W < mc^2, \quad (20)$$

то величина α будет вещественной: мы будем считать ее положительной. Поэтому функции f_1 и f_2 либо быстро возрастают (если $C_1 \neq 0$), либо быстро убывают (если $C_1 = 0$) на бесконечности, так что в этом промежутке сплошного спектра быть не может, и либо существует точечный спектр, либо вообще нет собственных значений.

Если, наконец,

$$W = \pm mc^2, \quad (21)$$

то величина α равна нулю, а β обращается в бесконечность, так что выражения (18) становятся неприменимыми. Асимптотиче-

ские решения наших уравнений нужно искать в виде, аналогичном (11) § 7 гл. IV ч. II. Если мы положим

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{8mA}{\hbar^2}}, \quad (22)$$

мы получим, путем рассуждений, аналогичных только что изложенным, для случая $W = -mc^2$

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= -C_1 \frac{\hbar \alpha_0}{4mc} e^{\alpha_0 \sqrt{r}} r^{-\frac{1}{4}} + \dots + C_2 \frac{\hbar \alpha_0}{4mc} e^{-\alpha_0 \sqrt{r}} r^{-\frac{1}{4}} + \dots, \\ f_2 &= C_1 e^{\alpha_0 \sqrt{r}} r^{\frac{1}{4}} + \dots + C_2 e^{-\alpha_0 \sqrt{r}} r^{\frac{1}{4}} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

и для случая $W = +mc^2$

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= C_1 e^{i\alpha_0 \sqrt{r}} r^{\frac{1}{4}} + \dots + C_2 e^{-i\alpha_0 \sqrt{r}} r^{\frac{1}{4}} + \dots, \\ f_2 &= -C_1 \frac{i\hbar \alpha_0}{4mc} e^{i\alpha_0 \sqrt{r}} r^{-\frac{1}{4}} + \dots + C_2 \frac{i\hbar \alpha_0}{4mc} e^{-i\alpha_0 \sqrt{r}} r^{-\frac{1}{4}} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Когда мы имеем на больших расстояниях притяжение, то $A > 0$ и величина α_0 вещественна. В этом случае точка $W = +mc^2$ принадлежит к сплошному спектру энергии, а точка $W = -mc^2$ нет. В случае же отталкивания $A < 0$ и α_0 чисто мнимо; тогда к сплошному спектру относится точка $W = -mc^2$, а не $W = +mc^2$.

Таким образом, мы установили, что областью сплошного спектра будет в случае притяжения

$$W < -mc^2, \quad W \geq +mc^2 \quad (A > 0) \quad (25)$$

и в случае отталкивания

$$W \leq -mc^2, \quad W > mc^2 \quad (A < 0), \quad (25^*)$$

тогда как точечный спектр возможен только, если

$$|W| < mc^2. \quad (26)$$

Из уравнений (3) § 6 для радиальных функций мы можем вывести некоторые общие следствия относительно расположения уровней энергии точечного спектра.

Умножая первое уравнение (3) § 6 на f_2 и второе на f_1 и складывая, получим

$$\frac{d}{dr} (f_1 f_2) = -\frac{1}{\hbar c} [(mc^2 + W - U) f_2^2 + (mc^2 - W + U) f_1^2]. \quad (27)$$

Интегрируя это выражение от 0 до ∞ и учитывая поведение функций точечного спектра на пределах, получим слева нуль,

тогда как правая часть дает

$$\int_0^{\infty} U(f_1^2 - f_2^2) dr = - \int_0^{\infty} [(mc^2 + W)f_2^2 + (mc^2 - W)f_1^2] dr. \quad (28)$$

Но мы знаем, что для точечного спектра W лежит между $-mc^2$ и $+mc^2$, поэтому правая часть отрицательна, и мы имеем неравенство

$$\int_0^{\infty} U(f_1^2 - f_2^2) dr < 0. \quad (29)$$

Отсюда следует, что при U отрицательном (притяжение) f_1^2 в среднем больше f_2^2 . Как мы видели в § 6 формула (4), это будет в том случае, когда W близко к $+mc^2$, т. е. когда $W > 0$. Следовательно, в случае притяжения отрицательных уровней энергии, принадлежащих точечному спектру, не существует.

В случае же отталкивания ($U > 0$) не существует положительных уровней энергии, но могут оказаться отрицательные. Эти отрицательные уровни (как и состояния с отрицательной кинетической энергией, о которых мы говорили в § 12 гл. 1) не могут иметь прямого физического смысла.

§ 8. Квантовые числа

Согласно результатам нашего исследования, стационарное состояние электрона в центральном поле может быть характеризовано параметром энергии и квантовыми числами k и m , из которых первое связано с полным моментом количества движения, а второе — с составляющей его по оси z . Для точечного спектра энергия W будет зависеть от некоторого третьего (главного или радиального) квантового числа, которое вводится при решении уравнения для радиальных функций, и, кроме того, от числа k , которое входит в эти уравнения как параметр. Таким образом, здесь, как и в теории Шредингера, состояние электрона для точечного спектра описывается тремя квантовыми числами, причем энергия зависит от двух из них.

Как мы показали в § 6, главные члены уравнения второго порядка, аналогичного уравнению Шредингера, содержат квадратичное выражение $k(k-1)$, тогда как число k в отдельности входит лишь в поправочный член. При этом $k(k-1)$ входит в уравнение так же, как $l(l+1)$ в уравнении теории Шредингера, так что можно положить

$$k(k-1) = l(l+1), \quad (1)$$

откуда

$$\left| k - \frac{1}{2} \right| = l + \frac{1}{2}. \quad (2)$$

Поэтому те два уровня энергии, которые соответствуют одному и тому же главному квантовому числу n и одному и тому же l (или $\left| k - \frac{1}{2} \right|$), но двум разным значениям k :

$$k = l + 1, \quad k = -l, \quad (3)$$

будут весьма близки друг к другу, они будут образовывать дублет. Исключение представляет случай $l = 0$. Так как k не может принимать значения нуль, то остается только один уровень, для которого $k = +1$.

Расстояние между термами дублета было вычислено нами в § 6 [формула (13)].

Таким образом, теория Дирака дает требуемое опытом удвоение (по сравнению с теорией Шредингера) уровней энергии, причем уровень, для которого $l = 0$, получается простым, как этого и требует опыт. В этом удвоении проявляется одна из двух дополнительных (внутренних) степеней свободы электрона, о которых мы говорили в § 12 гл. I.

Два уровня дублета принято отличать друг от друга значениями некоторого нового квантового числа, которое обозначается буквой j . Квантовое число j , так же как и l , однозначно выражается через k , а именно,

$$j = \left| k \right| - \frac{1}{2}. \quad (4)$$

Таким образом, j может принимать положительные значения, равные целому числу с половиной.

Так как число значений магнитного квантового числа m при данном k равно $2|k|$, число j дает кратность уровня, которая будет равна

$$2|k| = 2j + 1. \quad (5)$$

Из сравнения (4) с (2) следует, что j отличается от l на $\pm 1/2$, а именно,

$$\left. \begin{aligned} j &= l + \frac{1}{2} & \text{при } k > 0, \\ j &= l - \frac{1}{2} & \text{при } k < 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Зная l и j , можно по этой формуле получить знак k , а следовательно, и самое k .

В спектроскопии принято обозначать термы с различными значениями $l = 0, 1, 2, \dots$ буквами S, P, D, \dots , причем значение j приписывается у этих букв в качестве нижнего значка.

Сопоставление квантовых чисел различным термам можно представить в виде следующей таблицы:

$$\begin{array}{lll}
 k = +1, & l = 0, & j = 1/2, \quad S, \\
 k = -1, & l = 1, & j = 1/2, \quad P_{1/2}, \\
 k = +2, & l = 1, & j = 3/2, \quad P_{3/2}, \\
 k = -2, & l = 2, & j = 3/2, \quad D_{3/2}, \\
 k = +3, & l = 2, & j = 5/2, \quad D_{5/2}, \\
 . & . & .
 \end{array}$$

Вопрос о том, между какими термами возможны переходы, решается на основании правила отбора.

§ 9. Гейзенберговы матрицы и правило отбора

Волновую функцию, соответствующую квантовым числам n , k , m (где n — главное квантовое число), мы будем обозначать буквой ψ или какой-нибудь другой буквой без штриха, а волновую функцию с квантовыми числами n' , k' , m' — символом ψ' или соответствующей буквой со штрихом (звездочку *, которой мы отмечали в § 4 волновые функции в сферических координатах, мы здесь отбрасываем).

Если функция ψ нормирована так, чтобы было

$$\iiint \bar{\psi} \psi \, dr \, d\vartheta \, d\varphi = 1, \quad (1)$$

то элемент Гейзенберговой матрицы для какой-нибудь из координат, например x , будет равен

$$\begin{aligned}
 \langle n, k, m | x | n', k', m' \rangle &= \iiint x \bar{\psi} \psi' \, dr \, d\vartheta \, d\varphi = \\
 &= \iiint x (\bar{\psi}_1 \psi'_1 + \bar{\psi}_2 \psi'_2 + \bar{\psi}_3 \psi'_3 + \bar{\psi}_4 \psi'_4) \, dr \, d\vartheta \, d\varphi. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Если подставить в (1) вместо ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 их выражения (20) § 4, условие нормировки напишется

$$\iiint (\bar{f}f + \bar{g}g) (\bar{Y}Y + \bar{Z}Z) \, dr \, d\vartheta \, d\varphi = 1. \quad (3)$$

Это условие будет выполнено, если

$$\int_0^\infty (\bar{f}f + \bar{g}g) \, dr = 1 \quad (4)$$

и

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} (\bar{Y}Y + \bar{Z}Z) \, d\vartheta \, d\varphi = 1. \quad (5)$$

Подстановка же выражений (20) § 4 в формулу (2) дает

$$(n, k, m | x | n', k', m') = \iiint x (\bar{f}f' + \bar{g}g') (\bar{Y}Y' + \bar{Z}Z') dr d\theta d\varphi. \quad (6)$$

Аналогичные выражения получаются для координат y и z .

Как и в теории Шредингера, тройные интегралы вида (6) разбиваются на произведения простых интегралов, и если мы положим

$$r_D(n, k; n', k') = \int_0^1 r (\bar{f}f' + \bar{g}g') dr, \quad (7)$$

то элементы Гейзенберговских матриц для координат x, y, z будут равны произведению величины (7) соответственно на

$$(k, m | \sin \theta \cos \varphi | k', m') = \iint \sin \theta \cos \varphi (\bar{Y}Y' + \bar{Z}Z') d\theta d\varphi, \quad (8)$$

$$(k, m | \sin \theta \sin \varphi | k', m') = \iint \sin \theta \sin \varphi (\bar{Y}Y' + \bar{Z}Z') d\theta d\varphi, \quad (9)$$

$$(k, m | \cos \theta | k', m') = \iint \cos \theta (\bar{Y}Y' + \bar{Z}Z') d\theta d\varphi. \quad (10)$$

Для вычисления этих интегралов выразим Y и Z по формулам (4) и (13) § 3 ч. III через y_1 и y_2 . Мы будем иметь

$$\bar{Y}Y' + \bar{Z}Z' = \frac{1}{4\pi} e^{i(m'-m)\varphi} (y_1 y_1' + y_2 y_2') \sin \theta. \quad (11)$$

Вычислим сперва интеграл (10). Очевидно, что он будет отличен от нуля только, если $m' = m$; в этом же случае он будет равен

$$(k, m | \cos \theta | k', m) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos \theta (y_1 y_1' + y_2 y_2') \sin \theta d\theta, \quad (12)$$

или, если мы воспользуемся обозначениями § 4 ч. III,

$$(k, m | \cos \theta | k', m) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos \theta \cdot y(k, m, \theta) y(k', m, \theta) \sin \theta d\theta. \quad (12^*)$$

Выражая здесь произведение $\cos \theta y(k, m, \theta)$ по формуле (9) § 4 ч. III

$$\cos \theta \cdot y(k, m, \theta) =$$

$$= -\frac{2m+1}{4k^2-1} y(-k, m, \theta) + \frac{\sqrt{(k-m)(k+m+1)}}{|2k+1|} y(k+1, m, \theta) + \\ + \frac{\sqrt{(k+m)(k-m-1)}}{|2k-1|} y(k-1, m, \theta), \quad (13)$$

мы можем, на основании ортогональности функций y , заклю-

чить, что интеграл (12) может быть отличен от нуля только в трех случаях:

$$k' = -k, \quad k' = k + 1, \quad k' = k - 1. \quad (14)$$

В этих же случаях он равен соответственным коэффициентам в формуле (13), а именно,

$$(k, m | \cos \vartheta | -k, m) = -\frac{2m+1}{4k^2-1}, \quad (15)$$

$$(k, m | \cos \vartheta | k+1, m) = \frac{\sqrt{(k-m)(k+m+1)}}{|2k+1|}, \quad (15^*)$$

$$(k, m | \cos \vartheta | k-1, m) = \frac{\sqrt{(k+m)(k-m-1)}}{|2k-1|}. \quad (15^{**})$$

Аналогично вычисляются два первых интеграла (8) и (9). Для вычисления удобно составить, подобно тому, как это мы делали в § 9 гл. IV ч. II, их линейную комбинацию

$$\begin{aligned} (k, m | \sin \vartheta e^{i\varphi} | k', m') &= \\ &= \frac{1}{4\pi} \iint e^{i(m'-m+1)\varphi} \sin^2 \vartheta \cdot y(k, m, \vartheta) y(k', m', \vartheta') d\vartheta d\varphi, \end{aligned} \quad (16)$$

которая будет, очевидно, отлична от нуля только, если $m' = m - 1$. При выполнении же этого условия она равна

$$\begin{aligned} (k, m | \sin \vartheta e^{i\varphi} | k', m-1) &= \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \cdot y(k, m, \vartheta) y(k' m-1, \vartheta) d\vartheta. \end{aligned} \quad (17)$$

Выразив здесь произведение $\sin \vartheta \cdot y(k', m-1, \vartheta)$ по формуле (10) § 4 ч. III

$$\begin{aligned} \sin \vartheta \cdot y(k', m-1, \vartheta) &= 2 \frac{\sqrt{k'^2-m^2}}{4k'^2-1} y(-k', m, \vartheta) - \\ &- \frac{\sqrt{(k'-m-1)(k'-m)}}{2k'-1} y(k'-1, m, \vartheta) + \\ &+ \frac{\sqrt{(k'+m+1)(k'+m)}}{2k'+1} y(k'+1, m, \vartheta), \end{aligned} \quad (18)$$

мы убедимся, что интеграл (17) отличен от нуля лишь в тех трех случаях (14), когда он равен

$$\left. \begin{aligned} (-k', m | \sin \vartheta e^{i\varphi} | k', m-1) &= 2 \frac{\sqrt{k'^2-m^2}}{4k'^2-1}, \\ (k'-1, m | \sin \vartheta e^{i\varphi} | k', m-1) &= \frac{\sqrt{(k'-m-1)(k'-m)}}{2k'-1}, \\ (k'+1, m | \sin \vartheta e^{i\varphi} | k', m-1) &= \frac{\sqrt{(k'+m+1)(k'+m)}}{2k'+1}, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

или, если мы выразим k' через k ,

$$\left. \begin{aligned} (k, m | \sin \vartheta e^{i\varphi} | -k, m-1) &= 2 \frac{\sqrt{k^2 - m^2}}{4k^2 - 1}, \\ (k, m | \sin \vartheta e^{i\varphi} | k+1, m-1) &= -\frac{\sqrt{(k-m)(k-m+1)}}{2k+1}, \\ (k, m | \sin \vartheta e^{i\varphi} | k-1, m-1) &= \frac{\sqrt{(k+m)(k+m-1)}}{2k+1}. \end{aligned} \right\} \quad (19^*)$$

Отсюда получаются по формулам, аналогичным (23) и (24) § 9 гл. IV ч. II, элементы матриц (8) и (9), которые мы выпишем в виде таблицы:

	$(k, m \sin \vartheta \cos \varphi k', m')$	$(k, m \sin \vartheta \sin \varphi k', m')$
$k' = -k;$ $m' = m-1$	$\frac{\sqrt{k^2 - m^2}}{4k^2 - 1}$	$-i \frac{\sqrt{k^2 - m^2}}{4k^2 - 1}$
$k' = -k;$ $m' = m+1$	$\frac{\sqrt{k^2 - (m+1)^2}}{4k^2 - 1}$	$i \frac{\sqrt{k^2 - (m+1)^2}}{4k^2 - 1}$
$k' = k+1;$ $m' = m-1$	$-\frac{1}{2} \frac{\sqrt{(k-m)(k-m+1)}}{2k+1}$	$\frac{i}{2} \frac{\sqrt{(k-m)(k-m+1)}}{2k+1}$
$k' = k+1;$ $m' = m+1$	$\frac{1}{2} \frac{\sqrt{(k+m+1)(k+m+2)}}{2k+1}$	$\frac{i}{2} \frac{\sqrt{(k+m+1)(k+m+2)}}{2k+1}$
$k' = k-1;$ $m' = m-1$	$\frac{1}{2} \frac{\sqrt{(k+m)(k+m-1)}}{2k-1}$	$-\frac{i}{2} \frac{\sqrt{(k+m)(k+m-1)}}{2k-1}$
$k' = k-1;$ $m' = m+1$	$-\frac{1}{2} \frac{\sqrt{(k-m-1)(k-m-2)}}{2k-1}$	$\frac{i}{2} \frac{\sqrt{(k-m-1)(k-m-2)}}{2k-1}$

Полученные результаты заключают в себе правило отбора, на основании которого можно судить, между какими термами переходы возможны и между какими они невозможны.

Правило отбора для квантового числа m будет то же, что и в теории Шредингера, а именно, для координаты z (свет, поляризованный по оси z)

$$m' = m \quad (20)$$

и для координат x и y (свет, поляризованный в плоскости xy)

$$m' = m \pm 1. \quad (21)$$

Уровни, отличающиеся друг от друга значением квантового числа m , можно различить лишь в магнитном поле, направленном по оси z ; поэтому неудивительно, что в правиле отбора для

m ось z играет особую роль: ее направление физически отмечено направлением магнитного поля.

Правило отбора для k будет

$$k' = -k, \quad k' = k + 1, \quad k' = k - 1. \quad (22)$$

Согласно этому правилу, квантовое число $l = \left| k - \frac{1}{2} \right| - \frac{1}{2}$ всегда меняется на единицу, как и в теории Шредингера. Но не все переходы вида $l' = l \pm 1$ возможны: необходимо еще второе условие для квантового числа j , а именно, чтобы оно либо оставалось без изменения, либо менялось только на единицу. Например, переход между термами $P_{1/2}$ и $D_{3/2}$ возможен, тогда как между $P_{1/2}$ и $D_{5/2}$ он запрещен.

§ 10. Другой вывод правила отбора

Ввиду важности правила отбора, мы приведем здесь другой его вывод, менее элементарный, но не требующий знания шаровых функций. Идея этого вывода принадлежит Дираку.

Рассмотрим оператор

$$\mathcal{M}_z = m_z + \frac{1}{2} \hbar \sigma_z$$

с собственными значениями

$$\left(m + \frac{1}{2} \right) \hbar.$$

Матрица этого оператора будет диагональной относительно квантового числа m . Если мы будем писать только это квантовое число, подразумевая остальные, то мы будем иметь

$$(m | \mathcal{M}_z | m') = \left(m + \frac{1}{2} \right) \hbar \delta_{mm'}.$$

Рассмотрим теперь матрицы для координаты z с элементами

$$(m | z | m').$$

Из равенства между операторами

$$\mathcal{M}_z z - z \mathcal{M}_z = 0 \quad (1)$$

вытекает следующее равенство между элементами матриц:

$$\left(m + \frac{1}{2} \right) \hbar (m | z | m') - (m | z | m') \left(m' + \frac{1}{2} \right) \hbar = 0, \quad (2)$$

или

$$(m - m')(m | z | m') = 0. \quad (2^*)$$

Следовательно, только те элементы матрицы для z отличны от нуля, для которых $m' = m$. В этом заключается, как мы уже знаем, правило отбора для z относительно квантового числа m .

Заметим теперь, что правила отбора для x , y , z те же, что для $\dot{x} = c\rho_a\sigma_x$, $\dot{y} = c\rho_a\sigma_y$, $\dot{z} = c\rho_a\sigma_z$, поэтому мы вместо координат x , y , z можем оперировать с матрицами

$$\alpha_1 = \rho_a\sigma_x, \quad \alpha_2 = \rho_a\sigma_y, \quad \alpha_3 = \rho_a\sigma_z,$$

что в некоторых случаях бывает проще. Например, из равенства

$$\mathcal{M}_z\alpha_3 - \alpha_3\mathcal{M}_z = 0,$$

или

$$\mathcal{M}_z\dot{z} - \dot{z}\mathcal{M}_z = 0 \quad (3)$$

вытекает

$$(m - m')(m | \dot{z} | m') = 0, \quad (4)$$

т. е. прежний результат.

Выведем правило отбора для x и y или, что то же, для \dot{x} и \dot{y} . Имеем

$$\mathcal{M}_z\dot{x} - \dot{x}\mathcal{M}_z = c\rho_a(\mathcal{M}_z\sigma_x - \sigma_x\mathcal{M}_z) = i\hbar c\rho_a\sigma_y,$$

или

$$\mathcal{M}_z\dot{x} - \dot{x}\mathcal{M}_z = i\hbar\dot{y} \quad (5)$$

и аналогично

$$\mathcal{M}_z\dot{y} - \dot{y}\mathcal{M}_z = c\rho_a(\mathcal{M}_z\sigma_y - \sigma_y\mathcal{M}_z) = -i\hbar c\rho_a\sigma_x,$$

или

$$\mathcal{M}_z\dot{y} - \dot{y}\mathcal{M}_z = -i\hbar\dot{x}. \quad (6)$$

Умножая (6) на i и складывая с (5), будем иметь

$$\mathcal{M}_z(\dot{x} + i\dot{y}) - (\dot{x} + i\dot{y})\mathcal{M}_z = \hbar(\dot{x} + i\dot{y}). \quad (7)$$

Переходя к элементам матрицы, получим

$$(m - m' - 1)(m | \dot{x} + i\dot{y} | m') = 0, \quad (8)$$

т. е. тот же результат, какой вытекает из (16) § 9.

Аналогично получается

$$(m - m' + 1)(m | \dot{x} - i\dot{y} | m') = 0. \quad (9)$$

Отсюда условие, чтобы элементы матрицы для x и для y были отличны от нуля:

$$m' = m \pm 1. \quad (10)$$

Этот вывод можно несколько видоизменить. Из (5) и (6) следует

$$\mathcal{M}_z^2\dot{x} - 2\mathcal{M}_z\dot{x}\mathcal{M}_z + \dot{x}\mathcal{M}_z^2 - \hbar^2\dot{x} = 0. \quad (11)$$

Переходя к элементам матрицы, будем иметь

$$\begin{aligned} \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 (m | \dot{x} | m') - 2\left(m + \frac{1}{2}\right)(m | \dot{x} | m')(m' + \frac{1}{2}) + \\ + (m | \dot{x}' | m')(m' + \frac{1}{2})^2 - (m | \dot{x} | m') = 0 \end{aligned}$$

или

$$[(m - m')^2 - 1] (m | \dot{x} | m') = 0, \quad (12)$$

откуда получается прежний результат (10).

Выведем теперь правило отбора относительно квантового числа k . Величина $k\hbar$ есть собственное значение оператора

$$\mathcal{M}_D = \rho_c \mathcal{M}, \quad (13)$$

где

$$\mathcal{M} = \sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z + \hbar. \quad (14)$$

\mathcal{M}_D есть рассмотренное в § 3 обобщение оператора теории Паули. Согласно формуле (18) § 1 ч. III, оператор \mathcal{M} удовлетворяет соотношению

$$\mathcal{M}^2 = \hbar \mathcal{M} + (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2). \quad (15)$$

Рассмотрим оператор

$$\mathcal{L} = \mathcal{M}_D (\mathcal{M}_D^2 \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}_D^2) - (\mathcal{M}_D^2 \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}_D^2) \mathcal{M}_D. \quad (16)$$

В силу формулы (13) и вытекающего из нее равенства

$$\mathcal{M}_D^2 = \mathcal{M}^2, \quad (17)$$

оператор \mathcal{L} может быть написан в виде

$$\mathcal{L} = (\rho_c \mathcal{M}) (\mathcal{M}^2 \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}^2) - (\mathcal{M}^2 \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}^2) (\rho_c \mathcal{M}). \quad (18)$$

Вследствие того, что матрица ρ_c коммутирует с \mathcal{M} и антикоммутирует с $\dot{z} = c\rho_a \sigma_z$, мы можем написать выражение для \mathcal{L} в виде

$$\mathcal{L} = \rho_c [\mathcal{M} (\mathcal{M}^2 \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}^2) + (\mathcal{M}^2 \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}^2) \mathcal{M}]. \quad (19)$$

Но из формулы (15) вытекает равенство

$$\mathcal{M}^2 \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}^2 = \hbar (\mathcal{M} \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}). \quad (20)$$

Пользуясь им, мы можем написать вместо (19)

$$\mathcal{L} = \hbar \rho_c [\mathcal{M} (\mathcal{M} \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}) + (\mathcal{M} \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}) \mathcal{M}]. \quad (19^*)$$

Здесь члены вида $\mathcal{M} \dot{z} \mathcal{M}$ сокращаются и мы получаем

$$\mathcal{L} = \hbar \rho_c (\mathcal{M}^2 \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}^2) \quad (21)$$

и после повторного применения равенства (20)

$$\mathcal{L} = \hbar^2 \rho_c (\mathcal{M} \dot{z} - \dot{z} \mathcal{M}). \quad (22)$$

Возвращаясь к оператору Дирака \mathcal{M}_D и учитывая антикоммутируемость \dot{z} и ρ_c , мы будем иметь

$$\mathcal{L} = \hbar^2 (\mathcal{M}_D \dot{z} + \dot{z} \mathcal{M}_D). \quad (23)$$

Приравнивая исходное и окончательное выражения (16) и (23) для оператора \mathcal{L} , мы получим равенство

$$\mathcal{M}_D^3 \dot{z} - \mathcal{M}_D \dot{z} \mathcal{M}_D^2 - \mathcal{M}_D^2 \dot{z} \mathcal{M}_D + \dot{z} \mathcal{M}_D^3 - \hbar^2 (\mathcal{M}_D \dot{z} + \dot{z} \mathcal{M}_D) = 0. \quad (24)$$

Перейдем от операторов к матрицам в том представлении, в каком оператор \mathcal{M}_D диагонален. Элемент матрицы для каждого члена в (24) получится из элемента матрицы $(k|z|k')$ для z умножением на собственные значения $\hbar k$ или $\hbar k'$ оператора \mathcal{M}_D в соответствующей степени (на $\hbar k$, если \mathcal{M}_D стоит слева, и на $\hbar k'$, если \mathcal{M}_D стоит справа от z). Сокращая на \hbar^3 , будем иметь

$$(k^3 - k k'^2 - k^2 k' + k'^3 - k - k')(k|z|k') = 0, \quad (25)$$

или

$$(k + k')(k - k' - 1)(k - k' + 1)(k|z|k') = 0, \quad (25^*)$$

откуда вытекает правило отбора относительно k :

$$k' = -k, \quad k' = k + 1, \quad k' = k - 1, \quad (26)$$

которое мы уже выводили иным путем.

§ 11. Атом водорода. Радиальные функции

Для атома водорода, в котором потенциальная энергия равна

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} \quad (1)$$

уравнения (3) § 6 для радиальных функций, допускают точное решение. В данном случае эти уравнения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{df_1}{dr} - \frac{k}{r} f_1 &= \frac{1}{\hbar c} \left(-mc^2 - W - \frac{e^2}{r} \right) f_2, \\ \frac{df_2}{dr} + \frac{k}{r} f_2 &= \frac{1}{\hbar c} \left(-mc^2 + W + \frac{e^2}{r} \right) f_1. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Мы ограничимся рассмотрением точечного спектра, когда $W^2 < m^2 c^4$. Положим

$$\alpha = \frac{\sqrt{m^2 c^4 - W^2}}{\hbar c}, \quad (3)$$

причем будем считать α положительным. Имея в виду асимптотические формулы (18) § 7, введем в качестве новой независимой переменной величину

$$x = 2\alpha r \quad (4)$$

и положим

$$W = mc^2 \cos \varepsilon, \quad \alpha = \frac{mc}{\hbar} \sin \varepsilon \quad (0 < \varepsilon < \pi). \quad (5)$$

Символом γ мы обозначим Зоммерфельдовскую постоянную тонкой структуры

$$\gamma = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}. \quad (6)$$

с которой мы уже встречались.

После замены переменных уравнения (2) примут вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{df_1}{dx} - \frac{k}{x} f_1 &= \left(-\frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\gamma}{x} \right) f_2, \\ \frac{df_2}{dx} + \frac{k}{x} f_2 &= \left(-\frac{1}{2} \operatorname{tg} \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\gamma}{x} \right) f_1. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Угол ε играет здесь роль параметра: его нужно определить так, чтобы уравнения (7) имели решения, конечные и непрерывные во всем промежутке $0 < x < \infty$ и обращающиеся в нуль при $x = 0$ и $x = \infty$.

Введем теперь по формулам

$$f_1 = \frac{F - G}{2 \sin \frac{\varepsilon}{2}}, \quad f_2 = \frac{F + G}{2 \cos \frac{\varepsilon}{2}} \quad (8)$$

две новые функции F и G ; эти функции выражаются через f_1 и f_2 следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} F(x) &= f_1 \sin \frac{\varepsilon}{2} + f_2 \cos \frac{\varepsilon}{2}, \\ G(x) &= -f_1 \sin \frac{\varepsilon}{2} + f_2 \cos \frac{\varepsilon}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Умножая первое уравнение (7) на $\pm \sin \frac{\varepsilon}{2}$, второе на $\cos \frac{\varepsilon}{2}$ и складывая, получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{dF}{dx} + \frac{k}{x} G &= -\frac{1}{2} F + \frac{\gamma}{x \sin \varepsilon} (F \cos \varepsilon - G), \\ \frac{dG}{dx} + \frac{k}{x} F &= \frac{1}{2} G + \frac{\gamma}{x \sin \varepsilon} (F - G \cos \varepsilon). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Из этих уравнений мы можем исключить одну из функций G или F ; результатом исключения будет соответственно

$$x^2 \frac{d^2 F}{dx^2} + x \frac{dF}{dx} + \left[-\frac{1}{4} x^2 + x \left(\gamma \operatorname{ctg} \varepsilon + \frac{1}{2} \right) - k^2 + \gamma^2 \right] F = 0, \quad (11)$$

или

$$x^2 \frac{d^2 G}{dx^2} + x \frac{dG}{dx} + \left[-\frac{1}{4} x^2 + x \left(\gamma \operatorname{ctg} \varepsilon - \frac{1}{2} \right) - k^2 + \gamma^2 \right] G = 0. \quad (11')$$

Эти уравнения того же типа, как уравнение

$$-\frac{d}{dx} \left(x \frac{dy}{dx} \right) + \left(\frac{x}{4} + \frac{s^2}{4x} \right) y = \left(p + \frac{s+1}{2} \right) y, \quad (12)$$

которое было нами подробно исследовано в главе, посвященной нерелятивистской задаче об электроны в Кулоновом поле (§§ 3, 4 и 5 гл. V ч. II). Чтобы получить совпадение уравнения (11) для F с уравнением (12) для y , достаточно положить

$$s = 2 \sqrt{k^2 - \gamma^2}, \quad p + \frac{s}{2} = \gamma \operatorname{ctg} \varepsilon. \quad (13)$$

Для уравнения (11*) параметр s будет иметь то же значение, а число p будет на единицу меньше. Следовательно, собственные значения параметра $\gamma \operatorname{ctg} \varepsilon$ равны

$$\gamma \operatorname{ctg} \varepsilon = p + \sqrt{k^2 - \gamma^2} \quad (p = 0, 1, 2, \dots), \quad (14)$$

а собственными функциями будут

$$F(x) = C x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_p^s(x), \quad (15)$$

$$G(x) = C' x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_{p-1}^s(x). \quad (15^*)$$

Так как F и G связаны системой уравнений (10), отношение постоянных C и C' будет вполне определенным.

Решая первое из уравнений (10) относительно G , будем иметь

$$\begin{aligned} G(x) &= \frac{1}{\frac{\gamma}{\sin \varepsilon} + k} \left[x \frac{dF}{dx} + \left(p + \frac{s}{2} - \frac{x}{2} \right) F \right] = \\ &= \frac{C}{\frac{\gamma}{\sin \varepsilon} + k} x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} \left(p Q_p^s - x \frac{dQ_p^s}{dx} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Но по свойству полиномов Q_p^s , выведенному нами ранее, мы имеем

$$p Q_p^s - x \frac{dQ_p^s}{dx} = p(p + s) Q_{p-1}^s. \quad [(13^*) \text{ § 4 гл. V ч. II}]$$

Кроме того, из (13) следует

$$p(p + s) = \frac{\gamma^2}{\sin^2 \varepsilon} - k^2. \quad (17)$$

Поэтому функция $G(x)$ равна

$$G(x) = C \cdot \left(\frac{\gamma}{\sin \varepsilon} - k \right) x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_{p-1}^s(x). \quad (18)$$

Тем самым постоянная C' в (15*) выражена через C .

Постоянную C нужно определить из условия нормировки. Обозначим, как мы это делали при изложении теории Шредин-

гера, буквой a атомную единицу длины

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (19)$$

и буквой r_1 расстояние от ядра в атомных единицах, т. е. отношение

$$r_1 = \frac{r}{a}. \quad (20)$$

Постоянная α формулы (3) будет равна

$$\alpha = \frac{\sqrt{m^2 c^4 - W^2}}{\hbar c} = \frac{1}{a} \frac{\sin \varepsilon}{\gamma}, \quad (21)$$

так что переменная x связана с r_1 соотношением

$$x = 2ar = 2 \frac{\sin \varepsilon}{\gamma} r_1. \quad (22)$$

В качестве условия нормировки возьмем

$$\int_0^\infty (f_1^2 + f_2^2) dr_1 = 1, \quad (23)$$

или

$$\int_0^\infty (f_1^2 + f_2^2) dx = \frac{2 \sin \varepsilon}{\gamma}. \quad (23^*)$$

Выражая f_1 и f_2 через F и G , получим

$$f_1^2 + f_2^2 = \frac{1}{\sin^2 \varepsilon} (F^2 + G^2 - 2FG \cos \varepsilon). \quad (24)$$

Подставляя (24) в (23*) и принимая во внимание, что F и G друг к другу ортогональны, мы можем написать условие нормировки в виде

$$\int_0^\infty (F^2 + G^2) dx = \frac{2 \sin^3 \varepsilon}{\gamma}. \quad (23^{**})$$

Вычисляя отсюда значение постоянной C , получим

$$C^2 = \frac{1}{(p-1)! \Gamma(p+s) \left(\frac{\gamma}{\sin \varepsilon} - k \right)} \cdot \frac{\sin^4 \varepsilon}{\gamma^2}, \quad (25)$$

или, на основании (17),

$$C^2 = \frac{\left(\frac{\gamma}{\sin \varepsilon} + k \right)}{p! \Gamma(p+s+1)} \cdot \frac{\sin^4 \varepsilon}{\gamma^2}. \quad (25^*)$$

Отсюда, вводя функции

$$Q_p^{*s}(x) = \frac{1}{\sqrt{p! \Gamma(p+s+1)}} Q_p^s(x),$$

будем иметь

$$F(x) = \frac{\sin^2 \varepsilon}{\gamma} \sqrt{\frac{\gamma}{\sin \varepsilon} + k} \cdot x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_p^{*s}(x), \quad (26)$$

$$G(x) = \frac{\sin^2 \varepsilon}{\gamma} \sqrt{\frac{\gamma}{\sin \varepsilon} - k} \cdot x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_{p-1}^{*s}(x). \quad (26^*)$$

Величину $\frac{\gamma}{\sin \varepsilon}$ удобно обозначать через n^* :

$$n^* = \frac{\gamma}{\sin \varepsilon}. \quad (27)$$

Квадрат ее равен

$$n^{*2} = p^2 + 2p \sqrt{k^2 - \gamma^2} + k^2, \quad (28)$$

так что величина n^* мало отличается от целого числа

$$n = p + |k|, \quad (29)$$

которое можно толковать как главное квантовое число.

Вводя n^* в выражения (26) и (26*), можем написать их в виде

$$F = \frac{\gamma}{n^{*2}} \sqrt{n^* + k} \left(\frac{2r_1}{n^*} \right)^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{r_1}{n^*}} Q_p^{*s} \left(\frac{2r_1}{n^*} \right), \quad (30)$$

$$G = \frac{\gamma}{n^{*2}} \sqrt{n^* - k} \left(\frac{2r_1}{n^*} \right)^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{r_1}{n^*}} Q_{p-1}^{*s} \left(\frac{2r_1}{n^*} \right). \quad (30^*)$$

При данном главном квантовом числе n число k может принимать значения

$$k = -n + 1, -n + 2, \dots, -1, +1, \dots, n-1, n, \quad (31)$$

всего $2n - 1$ значение. Число k не может равняться $-n$, так как тогда нижний значок Q_{p-1}^{*s} в (30) стал бы отрицательным; значение же $k = +n$ возможно, так как в этом случае, согласно (29), будет $p = 0$ и, в силу (28), $n^* = k$, так что множитель $\sqrt{n^* - k}$ при Q_{p-1}^{*s} обращается в нуль.

Число p близко связано с радиальным квантовым числом n_r теории Шредингера; а именно, на основании равенств

$$n = n_r + l + 1 = p + |k|$$

и связи между l и k мы имеем

$$\left. \begin{aligned} p &= n_r && \text{при } k > 0, \\ p &= n_r + 1 && \text{при } k < 0. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Таким образом, мы нашли собственные функции, соответствующие точечному спектру. Не представляет особого труда найти решение наших уравнений для значения $W = +mc^2$, соответствующего границе между точечным и сплошным спектром, а также для сплошного спектра, но на этом мы останавливаться не будем.

§ 12. Тонкая структура водородных линий

Выразим теперь энергию через квантовые числа. Мы имеем, на основании (5) и (14) § 11,

$$W = mc^2 \cos \vartheta = \frac{mc^2 (p + \sqrt{k^2 - \gamma^2})}{\sqrt{(p + \sqrt{k^2 - \gamma^2})^2 + \gamma^2}}, \quad (1)$$

или, на основании (27) § 11,

$$W = mc^2 \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{n^{*2}}}. \quad (1^*)$$

Формула (1) носит название формулы Зоммерфельда.

Как мы уже отметили в конце § 7, теория Дирака дает здесь только положительные уровни. Наименьший уровень (основное состояние водорода) соответствует квантовым числам $k = +1$, $p = 0$, ($n = 1$), он равен

$$W_0 = mc^2 \sqrt{1 - \gamma^2}. \quad (2)$$

Весь точечный спектр располагается в промежутке

$$mc^2 \sqrt{1 - \gamma^2} \leq W < mc^2, \quad (3)$$

тогда как в промежутке

$$-mc^2 < W < mc^2 \sqrt{1 - \gamma^2} \quad (4)$$

собственных значений энергии нет.

Для сравнения формулы Зоммерфельда с формулой Ридберга, полученной нами по теории Шредингера, мы перейдем к приближенным формулам. Извлекая приближенно квадратный корень в (1*), мы будем иметь

$$W = mc^2 \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{n^{*2}}} = mc^2 - \frac{1}{2} \frac{mc^2 \gamma^2}{n^{*2}} - \frac{1}{8} \frac{mc^2 \gamma^4}{n^{*4}}. \quad (5)$$

Но, согласно (6) и (19) § 11,

$$mc^2 \gamma^2 = \frac{e^2}{a}, \quad (6)$$

тогда как формулы (28) и (29) § 11 дают

$$n^{*2} = n^2 + 2(n - |k|)(\sqrt{k^2 - \gamma^2} - |k|). \quad (7)$$

Пользуясь этими выражениями, получаем, с точностью до членов порядка $mc^2\gamma^6$,

$$W = mc^2 - \frac{e^2}{2an^2} - \frac{e^2}{8a} \frac{\gamma^2}{n^3} \left(\frac{4}{|k|} - \frac{3}{n} \right). \quad (8)$$

Первый член дает постоянную энергию (релятивистскую энергию покоя). Второй член дает формулу Ридберга, а третий — релятивистскую поправку к ней. Эта поправка зависит не только от главного квантового числа n , но и от числа k . Поэтому уровень энергии водорода, который по теории Шредингера зависел только от n и не менялся при изменении азимутального квантового числа l , распадается здесь на ряд весьма близких друг к другу уровней, которые получаются, если в формуле (8) давать числу k все допустимые значения (31) § 11. В результате получится наблюдаемая на опыте тонкая структура водородных линий. Заметим, что уровни энергии зависят только от модуля k (т. е. от j , а не от l), так что, например, термы $P_{3/2}$ и $D_{3/2}$ для водорода совпадают.

Найдем теперь разность тех уровней энергии, которые соответствуют дублету общей теории центрального поля (дублету щелочных металлов), т. е. величину

$$\Delta W = W(n, k) - W(n, -k + 1). \quad (9)$$

Формула (8) дает, если считать $k > 0$ и положить $k = l + 1$,

$$\Delta W = \frac{e^2\gamma^2}{2an^3l(l+1)}. \quad (10)$$

С другой стороны, мы вычисляли ту же величину для общего случая центрального поля (формула (13) § 6). Применим эту формулу к водороду. Мы имеем

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (2l+1) \int_0^\infty \frac{e^2}{r^3} [f_1^0(r)]^2 dr. \quad (11)$$

В этой формуле мы должны положить

$$r = ar_1, \quad [f_1^0(r)]^2 dr = r_1^2 R_{nl}^2(r_1) dr_1, \quad (12)$$

так что

$$\Delta E = \frac{e^2\gamma^2}{4a} (2l+1) \int_0^\infty R_{nl}^2(r_1) \frac{dr_1}{r_1}. \quad (13)$$

Пользуясь выражением (11) § 6 гл. V ч. II для $R_{nl}(r_1)$ и вводя переменную интегрирования $x = \frac{2r_1}{n}$, получим

$$\Delta E = \frac{e^2\gamma^2}{a} \cdot \frac{2l+1}{n^4} \int_0^\infty x^{2l-1} e^{-x} [Q_{n-l-1}^{*2l+1}(x)]^2 dx. \quad (14)$$

Обозначим интеграл через I . Если мы положим $n - l - 1 = p$, $2l + 1 = s$, его можно написать в виде

$$I = \int_0^{\infty} x^{s-2} e^{-x} [Q_p^{*s}(x)]^2 dx. \quad (15)$$

Этот интеграл мы уже вычисляли в § 4 гл. V ч. II [формулы (21) и (23)], он равен

$$I = \frac{2p + s + 1}{(s-1)s(s+1)} = \frac{n}{2(2l+1)l(l+1)}. \quad (16)$$

Подстановка этого выражения в (14) дает

$$\Delta E = \frac{e}{2a} \frac{v^2}{n^3 l(l+1)}, \quad (17)$$

т. е. прежний результат (10).

§ 13. Явление Зеемана. Постановка задачи

Уровни энергии для центрального поля зависят, как мы видели, только от двух квантовых чисел n и k ; третье квантовое число m в выражение для энергии не входит, так что один и тот же уровень может соответствовать состояниям с разными значениями числа m .

Если же поместить атом в магнитное поле, то каждый уровень расщепляется на несколько отдельных уровней, отличающихся друг от друга значением квантового числа m . В этом состоит так называемое явление Зеемана (Zeeman). Для объяснения этого явления теория Шредингера оказывается недостаточной; теория же Дирака дает, как мы сейчас покажем, полную теорию этого явления, вполне согласующуюся с опытом.

Обобщение уравнения Шредингера на случай наличия магнитного поля — уравнение Паули — было рассмотрено нами в § 5, ч. III. Но в уравнении Паули отброшены поправки на теорию относительности; между тем расщепление уровней от магнитного поля, вообще говоря, того же порядка, как эти поправки, так что их нужно рассматривать одновременно. Поэтому для объяснения явления Зеемана необходимо рассматривать уравнение Дирака, учитывающее как теорию относительности, так и магнитное поле.

Положим, что мы имеем постоянное магнитное поле \mathcal{H} , направленное вдоль оси z . Вектор-потенциал этого поля будет, как мы знаем,

$$A_x = -\frac{1}{2} |\mathcal{H}| \cdot y, \quad A_y = \frac{1}{2} |\mathcal{H}| \cdot x, \quad A_z = 0, \quad (1)$$

а обобщенная составляющая вектор-потенциала по углу φ найдется по формуле

$$A_x dx + A_y dy = A_\varphi d\varphi,$$

или

$$\frac{1}{2} |\mathcal{H}| (x dy - y dx) = \frac{1}{2} |\mathcal{H}| \rho^2 d\varphi,$$

откуда

$$A_\varphi = \frac{1}{2} |\mathcal{H}| \rho^2 = \frac{1}{2} |\mathcal{H}| r^2 \sin^2 \vartheta. \quad (2)$$

Добавочный член, который нужно прибавить к оператору энергии без поля

$$H^* = c\rho_a \left(\frac{s_1}{r} p_\vartheta + \frac{s_2}{r \sin \vartheta} p_\varphi + s_3 p_r \right) + mc^2 \rho_c + U(r), \quad (3)$$

получится, по общему правилу, путем замены p_φ на

$$P_\varphi = p_\varphi + \frac{e}{c} A_\varphi.$$

Обозначим этот член буквой R ; он будет равен

$$R = \frac{1}{2} e |\mathcal{H}| \rho_a s_2 r \sin \vartheta. \quad (4)$$

Чтобы найти поправку к энергии, происходящую от этого члена, нужно применить теорию возмущений и вычислить элементы матрицы оператора R , соответствующие различным переходам. Как мы видели в § 7 гл. II ч. II, главную роль играют элементы, соответствующие переходам между уровнями, весьма близкими между собой, т. е., в нашем случае, между уровнями одного дублета. Поэтому мы будем рассматривать только эти переходы и положим

$$n' = n, \quad (5)$$

$$k' (k' - 1) = k (k - 1). \quad (5^*)$$

Что касается квантового числа m , то оператор R коммутирует с оператором дифференцирования по φ , т. е. с оператором \mathcal{M}_z , собственное значение которого есть $\left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar$; поэтому (см. второй вывод правила отбора в § 10) матрица оператора R будет диагональной относительно m , так что нужно положить

$$m' = m. \quad (6)$$

Нам нужны, таким образом, следующие элементы матрицы:

$$\left. \begin{aligned} & (k | R | k), \quad (k | R | -k + 1), \\ & (-k + 1 | R | k), \quad (-k + 1 | R | -k + 1) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

(квантовые числа n и m мы для краткости опускаем).

Полный оператор энергии будет равен

$$H = H^* + R,$$

и уравнение для его собственных функций напишется

$$(H^* + R)\psi = W \cdot \psi. \quad (8)$$

Применяя способ, изложенный в § 7 гл. II ч. II, будем искать приближенное значение ψ в виде

$$\psi = c_1 \psi_k^* + c_2 \psi_{-k+1}^*, \quad (9)$$

где ψ^* — собственные функции невозмущенного оператора энергии H^* . Подставим (9) в (8), умножим слева на $\bar{\psi}_k^*$ и проинтегрируем; затем умножим на $\bar{\psi}_{-k+1}^*$ и проинтегрируем. Мы получим два уравнения

$$\left. \begin{aligned} [W_k + (k|R|k)]c_1 + (k|R|-k+1)c_2 &= Wc_1, \\ -k+1|R|kc_1 + [W_{-k+1} + (-k+1|R|-k+1)c_2 &= Wc_2, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где W_k есть невозмущенный уровень, соответствующий квантовому числу k . Приравнявая нулю определитель из коэффициентов при неизвестных c_1 и c_2 , мы получим для W квадратное уравнение, корни которого суть

$$W = \frac{1}{2} (W_k + W_{-k+1} + R_k + R_{-k+1}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(W_k - W_{-k+1} + R_k - R_{-k+1})^2 + 4|(-k+1|R|k)|^2}, \quad (11)$$

где мы положили для краткости

$$R_k = (k|R|k). \quad (12)$$

Формула (11) и дает исправленные значения уровней энергии.

§ 14. Вычисление матрицы возмущающей энергии

Обратимся теперь к вычислению величин (7) § 13. Пользуясь значением (29) § 4 гл. I матрицы $\rho_{\alpha S_2} = \alpha_2$ и выражением (20) § 4 для функций ψ^* , получим

$$(k|R|k') = \frac{1}{2} e |\mathcal{H}| \iiint r \sin \vartheta i (\bar{g}f' - \bar{f}g') (\bar{Z}Y' - \bar{Y}Z') dr d\vartheta d\varphi. \quad (1)$$

Выразим здесь f и g через f_1 и f_2 при помощи (2) § 6

$$f = \frac{f_1 + if_2}{\sqrt{2}}, \quad g = \frac{f_1 - if_2}{\sqrt{2}}, \quad (2)$$

причем будем считать f_1 и f_2 вещественными. Функции же $Y(\vartheta, \varphi)$ и $Z(\vartheta, \varphi)$ от углов ϑ и φ мы выразим по формулам

$$\left. \begin{aligned} Y(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi} A(\vartheta), \\ Z(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{i(m+\frac{1}{2})\varphi} B(\vartheta) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

через функции $A(\vartheta)$ и $B(\vartheta)$, зависящие от одного угла ϑ (см. § 3 ч. III). Так как при $m = m'$ подынтегральная функция в (1) не будет зависеть от φ , то интегрирование по φ сведется к умножению на 2π . Мы получим

$$(k|R|k') = -\frac{1}{2} e | \mathcal{H} | \int_0^\infty r (f_1 f'_2 + f_2 f'_1) dr \int_0^\infty \sin \vartheta (BA' + AB') d\vartheta. \quad (4)$$

Покажем, что интеграл можно приближенно вычислить, не решая уравнений для радиальных функций. Согласно формуле (3) § 6, эти уравнения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{df_1}{dr} - \frac{k}{2} f_1 &= \frac{-mc^2 - W + U}{\hbar c} f_2, \\ \frac{df_2}{dr} + \frac{k}{2} f_2 &= \frac{-mc^2 + W - U}{\hbar c} f_1. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Мы видели в § 7, что радиальные функции точечного спектра убывают на бесконечности по показательному закону и обращаются в нуль при $r = 0$. Поэтому мы имеем тождество

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (f_1 f'_1 + f_2 f'_2) dr &= - \int_0^\infty r \frac{d}{dr} (f_1 f'_1 + f_2 f'_2) dr = \\ &= - \int_0^\infty r \left(f_1 \frac{df'_1}{dr} + f'_1 \frac{df_1}{dr} + f_2 \frac{df'_2}{dr} + f'_2 \frac{df_2}{dr} \right) dr. \end{aligned} \quad (6)$$

Заменяя в правой части производные их выражениями из дифференциальных уравнений (5), получим

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (f_1 f'_1 + f_2 f'_2) dr &= -(k + k') \int_0^\infty (f_1 f'_1 - f_2 f'_2) dr + \\ &+ \frac{2mc}{\hbar} \int_0^\infty r (f_1 f'_2 + f_2 f'_1) dr + \frac{W' - W}{\hbar c} \int_0^\infty r (f_1 f'_2 - f'_1 f_2) dr. \end{aligned} \quad (7)$$

Второй член в правой части есть не что иное, как искомый интеграл, входящий в формулу (4). Заметим теперь, что f_2 весьма мало по сравнению с f_1 , и что для рассматриваемых значений k и k' , для которых $k(k-1) = k'(k'-1)$, разность $W' - W$ (ширина дублета) весьма мала по сравнению с $2mc^2$, а f'_1 весьма мало отличается от f_1 (обе функции f_1 и f'_1 приближенно удовлетворяют одному и тому же уравнению (7) § 6). Принимая во внимание нормировку функций, получим из (7) приближенное значение интеграла, входящего в формулу (4), а именно,

$$\int_0^{\infty} r (f_1 f'_2 + f_2 f'_1) dr = \frac{\hbar}{2mc} (k + k' + 1). \quad (8)$$

Обозначим буквой ω так называемую Ларморовскую (Larmor) частоту, т. е. величину

$$\omega = \frac{e |\mathcal{H}|}{2mc}, \quad (9)$$

и введем выражение (8) в формулу (4). Мы получим

$$(k | R | k') = -\frac{1}{4} \hbar \omega (k + k' + 1) \int_0^{\pi} \sin \vartheta (BA' + AB') d\vartheta. \quad (10)$$

Нам остается вычислить интеграл

$$J = \int_0^{\pi} \sin \vartheta (BA' + AB') d\vartheta. \quad (11)$$

Интегрируя по частям и пользуясь уравнением (5) § 3 ч. III для функций A и B , имеем

$$\begin{aligned} J &= \int_0^{\pi} \cos \vartheta \frac{d}{d\vartheta} (BA' + AB') d\vartheta = \\ &= -(k + k') \int_0^{\pi} \cos \vartheta (AA' - BB') d\vartheta. \end{aligned} \quad (12)$$

Умножая (11) на $k + k'$ и складывая с (12), получим

$$(k + k' + 1)J = -(k + k') \cdot \text{вещ. ч.} \left(\int_0^{\pi} e^{i\vartheta} (A + iB)(A' + iB') d\vartheta \right). \quad (13)$$

Вводя теперь по формуле

$$A + iB = \sqrt{\sin \vartheta} e^{-\frac{i\vartheta}{2}} (y_1 + iy_2) \quad (14)$$

наши функции y_1 и y_2 , уже использованные в теории Паули (формула (13) § 3 ч. III), будем иметь

$$(k + k' + 1)J = -(k + k') \int_0^\pi (y_1 y'_1 - y_2 y'_2) \sin \vartheta d\vartheta, \quad (13^*)$$

так что

$$(k | R | k') = \frac{1}{4} \hbar \omega (k + k') \int_0^\pi (y_1 y'_1 - y_2 y'_2) \sin \vartheta d\vartheta. \quad (15)$$

В силу ортогональности шаровых функций P_l^m , через которые выражаются y_1 и y_2 , интеграл (15) отличен от нуля только в том случае, когда $l' = l$, т. е. при условии (5) § 13. Поэтому элементы матрицы (7) § 13 являются не только самыми важными для вычисления поправок, но и единственными отличными от нуля (при условии $n' = n$).

Для вычисления интеграла (15) достаточно выразить y_1 и y_2 по формуле (24) § 3 ч. III через обыкновенные шаровые функции и воспользоваться нормировкой этих последних. В результате получается

$$(k | R | k') = \frac{1}{4} \hbar \omega \frac{k + k'}{|2k - 1|} \left(\frac{(k + m)(k' + m)}{\sqrt{|(k + m)(k' + m)|}} - \sqrt{|(k - m - 1)(k' - m - 1)|} \right). \quad (16)$$

Давая здесь k' значения $k' = k$ и $k' = -k + 1$, получим

$$R_k = (k | R | k) = \hbar \omega \frac{k}{k - \frac{1}{2}} \left(m + \frac{1}{2} \right), \quad (17)$$

$$(k | R | -k + 1) = -\hbar \omega \frac{\sqrt{(k + m)(k - m - 1)}}{|2k - 1|}. \quad (18)$$

Заменяя в (17) k на $-k + 1$, получим

$$R_{-k+1} = (-k + 1 | R | -k + 1) = \hbar \omega \frac{k - 1}{k - \frac{1}{2}} \left(m + \frac{1}{2} \right). \quad (19)$$

Таким образом, все величины (7, § 13) нами вычислены.

§ 15. Расщепление уровней в магнитном поле

Чтобы найти смещенные уровни энергии, нам остается только подставить найденные выражения для элементов матрицы R в формулу (11) § 13. Мы обозначим для краткости полусумму термов дублета через W_0 :

$$\frac{1}{2} (W_k + W_{-k+1}) = W_0 \quad (1)$$

и положим

$$W_k - W_{-k+1} = \Delta W. \quad (2)$$

Подставляя эти выражения, а также (17), (18) и (19) § 14 в формулу (11) § 13, мы получим

$$W = W_0 + \hbar\omega(m + 1/2) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta W)^2 + 2 \Delta W \cdot \hbar\omega \frac{m + \frac{1}{2}}{k - \frac{1}{2}} + \hbar^2\omega^2}. \quad (3)$$

Эта формула дает полное описание явления Зеемана.

Когда магнитное поле слабо, так что величина $\hbar\omega$ мала по сравнению с расщеплением термов дублета ΔW , можно приближенно извлечь квадратный корень, пренебрегая квадратом $\hbar\omega$. При этом получится два уровня:

$$W' = W_0 + \frac{1}{2} \Delta W + \hbar\omega \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{k}{k - \frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$$W'' = W_0 - \frac{1}{2} \Delta W + \hbar\omega \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{k - 1}{k - \frac{1}{2}} \quad (4^*)$$

или, если подставить вместо W_0 и ΔW их значения (1) и (2),

$$W' = W_k + \hbar\omega \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{k}{k - \frac{1}{2}}, \quad (5)$$

$$W'' = W_{-k+1} + \hbar\omega \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{k - 1}{k - \frac{1}{2}}. \quad (5^*)$$

Каждый терм расщепляется в магнитном поле на $2|k|$ отдельных термов, соответствующих значениям

$$m = -|k|, -|k| + 1, \dots, |k| - 1. \quad (6)$$

Расстояние между соседними термами равно

$$\hbar\omega \frac{k}{k - \frac{1}{2}} = \hbar\omega g, \quad (7)$$

где

$$g = \frac{k}{k - \frac{1}{2}} \quad (8)$$

есть так называемый множитель Ланде (Landé). Так как этот множитель всегда положителен, его можно представить в виде

$$g = \frac{|k|}{\left|k - \frac{1}{2}\right|} = \frac{j + \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}}, \quad (9)$$

где j и l имеют обычное значение. Для различных термов, соответствующих значениям $k = 1, -1, 2, -2, \dots$, множитель Ланде пробегает следующие значения:

k	l	j	терм	g
1	0	$\frac{1}{2}$	S	2
-1	1	$\frac{1}{2}$	$P_{1/2}$	$\frac{2}{3}$
2	1	$\frac{3}{2}$	$P_{3/2}$	$\frac{4}{3}$
-2	2	$\frac{3}{2}$	$D_{3/2}$	$\frac{4}{5}$
3	2	$\frac{5}{2}$	$D_{5/2}$	$\frac{6}{5}$
-3	3	$\frac{5}{2}$	$F_{5/2}$	$\frac{6}{7}$

Рассмотренный случай представляет собой так называемое «аномальное» явление Зеемана.

Перейдем теперь к «нормальному» явлению Зеемана, имеющему место в сильных магнитных полях. Когда поле настолько сильно, что $\hbar\omega$ велико по сравнению с ΔW , можно приближенно извлечь квадратный корень, пренебрегая квадратом ΔW . Мы получим тогда два уровня

$$W^* = W_0 + \hbar\omega(m+1) + \Delta W \frac{m + \frac{1}{2}}{2k-1}, \quad (10)$$

$$W^{**} = W_0 + \hbar\omega m - \Delta W \frac{m + \frac{1}{2}}{2k-1} \quad (11)$$

или, если мы пренебрежем также и ΔW ,

$$W^* = W_0 + \hbar\omega(m+1), \quad (12)$$

$$W^{**} = W_0 + \hbar\omega m. \quad (13)$$

В этом случае расстояние между компонентами Зеемановского мультиплета уже не зависит от квантового числа k и равно $\hbar\omega$. Таким образом, при усилении поля несколько компонент, соответствовавших одному и тому же m , но разным k ,

сливаются в одну; в этом и состоит переход от «аномального» явления Зеемана к «нормальному».

Если $\Delta W > 0$, то при усилении поля терм W' переходит в W^* и терм W'' в W^{**} ; при $\Delta W < 0$, наоборот, W' переходит в W^{**} и W'' в W^* . Так как корень квадратный в (3) при изменении величины $\hbar\omega$ сохраняет свой знак, то оба терма при изменении магнитного поля не пересекаются.

Вся эта картина в точности подтверждается на опыте, и введенные здесь формулы были найдены сначала эмпирическим путем.

Явление Зеемана дает возможность сравнить с опытом относительные интенсивности линий, соответствующих переходам между термами с данными k и k' и различными значениями m и m' . Эти интенсивности могут быть вычислены без знания радиальных функций. В самом деле, в выражениях вида (6) § 9 для элементов Гейзенберговских матриц множитель $r_D(n, k; n', k')$ не зависит от m и m' ; поэтому, согласно формуле (16) § 3 гл. III ч. II, интенсивности будут пропорциональны величинам

$$I = \{ |(k, m | \sin \vartheta \cos \varphi | k' m')|^2 + |(k, m | \sin \vartheta \sin \varphi | k' m')|^2 + |(k, m | \cos \vartheta | k', m')|^2 \}. \quad (14)$$

Пользуясь таблицей § 9 и формулами (15) § 9, мы получим, например, для значения $k' = k + 1$ и для случаев $m' = m - 1$, $m' = m$ и $m' = m + 1$ следующие значения величины I :

$$I_- = \frac{1}{2} \frac{(k - m)(k - m + 1)}{(2k + 1)^2} \quad (m' = m - 1), \quad (15)$$

$$I_0 = \frac{(k - m)(k + m + 1)}{(2k + 1)^2} \quad (m' = m), \quad (16)$$

$$I_+ = \frac{1}{2} \frac{(k + m + 1)(k + m + 2)}{(2k + 1)^2} \quad (m' = m + 1). \quad (17)$$

Величина I_0 дает интенсивность света, поляризованного по направлению магнитного поля, а величины I_- и I_+ — интенсивности света, поляризованного в плоскости, перпендикулярной этому направлению. Сумма этих величин

$$I_- + I_0 + I_+ = \frac{k + 1}{2k + 1}$$

не зависит от m .

Заметим, что множитель $r_D(n, k; n', k')$ зависит главным образом только от квантовых чисел l и l' и приблизительно равен соответствующему множителю $r(n, l; n', l')$ теории Шредингера (формула (14) § 9 гл. IV ч. II), так что для двух компонент дублета значение его почти одно и то же. Это замечание дает возможность сравнивать между собой интенсивности Зеемановских компонент, принадлежащих к различным компонентам дублета.

Г л а в а III

О ТЕОРИИ ПОЗИТРОНОВ

§ 1. Зарядовое сопряжение

В главе I теории Дирака (§ 5) мы указывали на возможность такого выбора матриц, при котором система четырех уравнений для компонент волновой функции свободного электрона имеет вещественные коэффициенты (уравнения (9) § 5). Согласно формулам (8) § 5, соответствующие матрицы Дирака будут равны

$$\alpha_1^0 = \sigma_1, \quad \alpha_2^0 = \rho_2 \sigma_2, \quad \alpha_3^0 = \sigma_3, \quad \alpha_4^0 = \rho_3 \sigma_2, \quad (1)$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ и ρ_1, ρ_2, ρ_3 — матрицы Дирака (18) и (19) § 3 гл. I. Элементы матриц $\alpha_1^0, \alpha_2^0, \alpha_3^0$ вещественны, а элементы матрицы α_4^0 — чисто мнимы.

Напишем соответствующее этому выбору матриц уравнение Дирака для электрона в электромагнитном поле.

Мы имеем

$$H\psi^0 = i\hbar \frac{\partial \psi^0}{\partial t} \quad (2)$$

и для стационарных состояний, когда волновая функция зависит от времени через посредство множителя $e^{-\frac{i}{\hbar} W t}$:

$$H\psi^0 = W\psi^0, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} H\psi^0 = & \alpha_1^0 \left(-i\hbar c \frac{\partial \psi^0}{\partial x} + eA_x \psi^0 \right) + \alpha_2^0 \left(-i\hbar c \frac{\partial \psi^0}{\partial y} + eA_y \psi^0 \right) + \\ & + \alpha_3^0 \left(-i\hbar c \frac{\partial \psi^0}{\partial z} + eA_z \psi^0 \right) + mc^2 \alpha_4^0 \psi^0 - e\Phi \psi^0 = W\psi^0. \end{aligned} \quad (4)$$

Напишем теперь уравнения, комплексные сопряженные с (4), причем изменим знак в обеих частях равенства. Мы будем

иметь

$$\alpha_1^0 \left(-i\hbar c \frac{\partial \bar{\psi}^0}{\partial x} - e A_x \bar{\psi}^0 \right) + \alpha_2^0 \left(-i\hbar c \frac{\partial \bar{\psi}^0}{\partial y} - e A_y \bar{\psi}^0 \right) + \\ + \alpha_3^0 \left(-i\hbar c \frac{\partial \bar{\psi}^0}{\partial z} - e A_z \bar{\psi}^0 \right) + mc^2 \alpha_4^0 \bar{\psi}^0 + e \Phi \bar{\psi}^0 = -W \bar{\psi}^0. \quad (5)$$

Эти уравнения отличаются от предыдущих (помимо замены ψ^0 на $\bar{\psi}^0$) только изменением знака при заряде электрона $-e$ и при значении энергии W . Таким образом, величина, сопряженная с волновой функцией частицы, имеющей отрицательный заряд и отрицательную энергию (с волновой функцией электрона в состоянии с отрицательной энергией), может быть в известном смысле сопоставлена с волновой функцией частицы, имеющей положительный заряд и положительную энергию (с волновой функцией позитрона в состоянии с положительной энергией). Это сопоставление не является, однако, прямым и оно не может быть истолковано в рамках задачи одного тела: такое толкование противоречило бы основам квантовой механики. Оно открывает, однако, путь к интерпретации загадочных состояний электрона с отрицательной кинетической энергией и связанной с ними второй внутренней степени свободы электрона, о которой мы говорили в § 12 гл. I теории Дирака.

§ 2. Основные идеи теории позитронов

Физическая интерпретация второй внутренней степени свободы электрона основана на рассмотрении задачи о физической системе, которая состоит из переменного числа заряженных частиц, но в которой полный заряд не меняется (так что имеет место закон сохранения полного заряда).

Математическая формулировка этой задачи требует введения операторов нового типа, а именно, таких, которые действуют не на волновую функцию от определенного числа переменных (соответствующих определенному числу частиц), а на последовательность волновых функций от переменных для одной, двух, трех и т. д. частиц, переводя каждую такую функцию в функцию от переменных для числа частиц на единицу большего (оператор «рождения» частицы) или на единицу меньшего (оператор «уничтожения» частицы).

Эти операторы нового типа являются формальным обобщением волновой функции от переменных одной частицы, а именно, операторы «рождения» обобщают саму волновую функцию, а операторы «уничтожения» обобщают величину, комплексную сопряженную с ней.

Операторы, представляющие формальное обобщение волновой функции, называют иногда «квантованной волновой функ-

цией», а переход от обычной волновой функции к квантованной называют «вторичным квантованием». Вторичное квантование применяется также к системам, состоящим из неопределенного числа незаряженных частиц — световых квантов или фотонов. Это составляет предмет квантовой электродинамики.

Мы не будем излагать здесь теорию вторичного квантования, а сошлемся лишь на нашу книгу «Работы по квантовой теории поля» *).

§ 3. Модель позитронов как незаполненных состояний

В заключение скажем несколько слов о предложенной Дираком модели для позитронов как незаполненных состояний («вакансий» или «дырок») в некотором фиктивном «полном наборе» электронов в состояниях с отрицательной кинетической (и полной) энергией. Заряд этого «полного набора» предполагается каким-то образом нейтрализованным.

Модель «полного набора электронов» представляет в известном смысле обобщение (или «экстраполяцию») понятия заполненной электронной оболочки атома, отрицательный заряд которой нейтрализуется положительным зарядом атомного ядра. Недостаток одного электрона в атомной оболочке проявляется как наличие одного положительного заряда, равного по абсолютной величине заряду электрона, и представляет своего рода аналог или модель позитрона.

Применение понятия «полного набора» к теории позитронов не является, однако, логически безупречным. Во-первых, непонятно, почему этот «полный набор» оказывается нейтрализованным, так что исходное представление о «нейтрализованном полном наборе» является нефизическим. Во-вторых, самое понятие «полного набора состояний» имеет математический смысл только тогда, когда эти состояния дискретны. В случае же сплошного спектра отличить «полный» набор от «неполного» невозможно и исходное понятие теории лишается математического смысла.

Таким образом, мы должны признать, что замкнутой, логически безупречной теории позитронов в настоящее время еще не существует. Построение такой теории, вероятно, потребует введения существенно новых физических понятий, в дополнение к тем, какие применяются в обычной квантовой механике.

Поэтому мы не ставили здесь своей задачей сколько-нибудь полное изложение современного состояния теории позитронов, а ограничились общими замечаниями к основам этой теории.

*) В. А. Фок, Работы по квантовой теории поля, Изд. Ленинградского университета, 1957. (В сборник вошли работы, выполненные и впервые опубликованные в 1928—1929 гг.)

ПОСЛЕСЛОВИЕ

Владимир Александрович Фок по праву принадлежал к той блестящей плеяде физиков-теоретиков, трудами которых было построено величественное здание квантовой теории.

Сорок пять лет прошло со времени написания им первого издания этой книги — оригинального и систематического курса квантовой механики — первого в СССР и одного из первых в мире.

За это время книга не только не устарела, но даже, наоборот, характер и последовательность изложения, трактовка частных вопросов и т. п. кажутся теперь более естественными, чем это было тогда — сорок пять лет назад. Таким свойством обладают лишь те книги, авторы которых сами активно участвовали в создании предмета и понимали его гораздо глубже, чем большинство современников.

Практически каждый раздел курса связан с оригинальными работами самого В. А. Фока — большинство этих работ вошло в «золотой фонд» квантовой теории — и это придает курсу особую прелесть «первичности» — фундаментальности.

В соответствии с заголовком, курс не претендует на полноту изложения. Помимо изложения фундаментальных понятий теории даются лишь простейшие приложения. Многие более сложные вопросы, такие как теория молекул, атомных ядер, твердого тела и т. п., в курс не вошли.

Изменения и дополнения, которые внесены во второе издание, связаны прежде всего с вводной частью курса — главой I о философских основах квантовой теории. В. А. Фок считал исключительно важной задачу правильной материалистической формулировки основ квантовой механики. Взгляды, изложенные в главе I, были выработаны им после многочисленных дискуссий и обсуждений, включая и дискуссию с Нильсом Бором (в частности, критика В. А. Фоком «принципиальной ненаблюдаемости», по-видимому, привела Бора к отказу от этого понятия в его поздних работах). Внимание к теоретико-познавательным вопросам, их подробное последовательное материалистическое изложение выгодно отличает эту книгу от многих других курсов квантовой механики.

Кроме того, в книгу добавлены такие разделы, как метод самосогласованного поля, внутренняя симметрия атома водорода и другие. Благодаря этому второе издание полнее отражает вклад В. А. Фока в развитие теории.

Наконец, несколько изменен раздел, связанный с уравнением Дирака и теорией позитрона, — теорией, которая была сенсационной новостью во время написания книги. В. А. Фок признавал гениальность теоретического предсказания античастиц, но всегда подчеркивал неполноту теории позитрона, связанную с невозможностью строгого описания процессов рождения и аннигиляции с помощью уравнения для одной частицы.

Одна из замечательных особенностей научного творчества В. А. Фока — его поразительная математическая мощь — умение решить сложные математические задачи простейшими и неожиданными методами. Конечно, в наибольшей степени это свойство проявляется в оригинальных научных работах, но и при чтении этой книги легко можно почувствовать яркую математическую индивидуальность автора, сочетающуюся со строгостью, общностью и простотой.

Подготовка к печати второго издания «Начал квантовой механики» оказалась последней работой Владимира Александровича, которую он продолжал еще в последние дни своей жизни.

Можно выразить уверенность, что читатель, который будет изучать квантовую механику по этой книге, почувствует радость приобщения к первоисточнику, почувствует дух того замечательного времени, когда за несколько лет горизонты человеческого познания были неимоверно расширены. В. А. Фок был очевидцем и активным участником этого процесса.

Автор не дожил до выхода книги в свет, однако успел практически полностью подготовить ее к печати.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета

Профессор М. Г. Веселов
Профессор Ю. Н. Демков