

А. А. Соколов

И. М. Тернов

КВАНТОВАЯ  
МЕХАНИКА  
и  
АТОМНАЯ  
ФИЗИКА

*Утверждено Министерством просвещения  
РСФСР в качестве учебного пособия  
для физико-математических факультетов  
пединститутов*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ПРОСВЕЩЕНИЕ»  
Москва 1970

**Соколов А. А. и Тернов И. М.**

**С 59** Квантовая механика и атомная физика. Учеб. пособие для физ.-мат. фак-тов пединститутов. М., „Пропагандение“, 1970.

423 с. с илл.

Нерелятивистская квантовая механика. — Релятивистская квантовая механика. — Теория многоэлектронных атомов и простейших молекул.

# О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	9
-----------------------	---

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ НЕРЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

§ 1. Введение . . . . .	11
§ 2. Квантовая теория света . . . . .	14
Формула Планка . . . . .	—
Теория фотонов Эйнштейна . . . . .	16
Опыты Вавилова с флуктуациями видимого света . . . . .	19
Теория Бора . . . . .	20
§ 3. Волновые свойства частиц . . . . .	26
Волны де Броиля . . . . .	—
Волновые пакеты. Фазовая и групповая скорости . . . . .	29
§ 4. Стационарное уравнение Шредингера . . . . .	39
Получение уравнения Шредингера . . . . .	—
Условия, налагаемые на волновые функции. Собственные функции и собственные значения . . . . .	40
Частицы в потенциальной яме . . . . .	44
Свободное движение частиц. Нормировка волновых функций в случае непрерывного спектра . . . . .	47
§ 5. Нестационарное уравнение Шредингера . . . . .	51
Переход к нестационарному уравнению Шредингера . . . . .	52
Плотность заряда и плотность тока . . . . .	55
Квантовые ансамбли . . . . .	57
Связь между теорией Шредингера и классическим уравнением Гамильтона — Якоби . . . . .	59
*Приближенный метод Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна (Метод ВКБ) . . . . .	60
*Квантование в квазиклассическом приближении . . . . .	66

<b>§ 6. Прохождение частиц сквозь потенциальный барьер (туннельный эффект)</b>	69
Случай прямоугольного барьера . . . . .	—
Вырывание электронов из металла. Холодная эмиссия . . . . .	72
Контактная разность потенциалов . . . . .	78
Альфа-распад . . . . .	—
<b>§ 7. Статистическое толкование квантовой механики</b> . . . . .	83
Средние значения операторов . . . . .	—
Вывод соотношения неопределенности . . . . .	87
Классические и квантовые скобки Пуассона . . . . .	90
Теоремы Эренфеста . . . . .	93
*Переход от квантовых уравнений движения к классическим . . . . .	94
<b>§ 8. Линейный гармонический осциллятор</b> . . . . .	96
Осциллятор по классической теории и по теории Бора . . . . .	97
Собственные функции и собственные значения энергии . . . . .	98
Нулевая энергия гармонического осциллятора и соотношение неопределенности . . . . .	105
Элементы теории представлений в квантовой механике . . . . .	107
<b>§ 9. Квантовая теория излучения</b> . . . . .	114
Спонтанные и вынужденные переходы . . . . .	—
*Квантование свободного электромагнитного поля . . . . .	119
<b>§ 10. Теория переходных процессов</b> . . . . .	128
Нестационарная теория возмущений . . . . .	—
*Вывод коэффициентов Эйнштейна по квантовой теории излучения	131
Дипольное, магнитное (дипольное) и квадрупольное излучение . . . . .	136
Излучение гармонического осциллятора . . . . .	139
Понятие о квантовых усилителях и генераторах . . . . .	142
<b>§ 11. Общая теория движения частиц в центрально-симметричном поле</b> . . . . .	145
Уравнение Шредингера в сферических координатах . . . . .	—
Разделение переменных. Собственные функции . . . . .	148
Физический смысл квантовых чисел <i>l</i> и <i>m</i> . Момент количества движения . . . . .	156
Анализ полученных результатов . . . . .	160
<b>§ 12. Ротор и свободное движение</b> . . . . .	162
Квантово-механическое рассмотрение . . . . .	163
Правила отбора . . . . .	166
Квантовое вырождение . . . . .	169
*Свободное движение . . . . .	171
*Асимптотическое решение в случае короткодействующих сил . . . . .	173

<b>§ 13. Теория водородоподобного атома (проблема Кеплера) . . . . .</b>	175
Собственные функции и собственные значения энергии . . . . .	—
*Исследование вырождения по $l$ для кулоновского поля . . . . .	184
Круговые орбиты . . . . .	188
*Эллиптические орбиты . . . . .	189
*Понятие о гиперболических орбитах . . . . .	190
Правила отбора. Спектр излучения водородоподобных атомов	191
(Учет движения ядра . . . . .	195
*Атом водорода в квазиклассическом приближении . . . . .	199
<b>§ 14. Упругое рассеяние частиц силовым центром . . . . .</b>	201
Борновское приближение . . . . .	—
Рассеяние на юковском силовом центре . . . . .	205
*Парциальные эффективные сечения . . . . .	208
*Рассеяние потенциальным барьером . . . . .	210
<b>§ 15. Стационарная теория возмущений и ее простейшие приложения</b>	214
Основные уравнения стационарной теории возмущений . . . . .	215
Первое приближение . . . . .	216
Невырожденный случай . . . . .	—
Вырожденный случай . . . . .	219
Основы теории дисперсии . . . . .	221
Комбинационное рассеяние света . . . . .	227
*Эффект Штарка . . . . .	228
*Ангармонический осциллятор . . . . .	234
<b>§ 16. Атом в магнитном поле . . . . .</b>	236
Эффект Зеемана . . . . .	237
Спин электрона . . . . .	240
Уравнение Паули . . . . .	242
Разделение спиновых и координатных функций . . . . .	245

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

## РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

<b>§ 17. Скалярное релятивистское волновое уравнение Клейна — Гордона</b>	248
Классическая релятивистская механика и уравнение Клейна — Гордона . . . . .	—
Плотность заряда и плотность тока . . . . .	250
Релятивистская теория водородоподобного атома (без учета спина электрона)	251
<b>§ 18. Уравнение Дирака</b>	254
«Линеаризация» оператора энергии . . . . .	255
Уравнение Дирака. Плотность заряда и тока . . . . .	257
*Трансформационные свойства волновой функции при преобразованиях Лоренца и пространственных вращениях . . . . .	259

<b>§ 19. Движение дираковского электрона в поле центральных сил . . . . .</b>	261
Орбитальный, спиновый и полный моменты количества движения —	
Перестановочные соотношения для операторов момента . . . . .	262
Сложение моментов . . . . .	264
Движение частиц, обладающих спином, в поле центральных сил.	
Ротор . . . . .	267
Уравнение Дирака в нерелятивистском (паулевском) и слаборелятивистском приближениях . . . . .	270
*Уравнение Дирака для нейтрона и протона . . . . .	277
<b>§ 20. Тонкая структура спектра водородоподобного атома . . . . .</b>	280
Постановка вопроса . . . . .	—
Учет релятивистских и спиновых эффектов . . . . .	—
Исследование тонкой структуры по теории Дирака . . . . .	285
Экспериментальная проверка теории тонкой структуры . . . . .	287
*Сверхтонкая структура спектра атома водорода . . . . .	290
Нормальный и аномальный эффект Зеемана . . . . .	293
Случай сильных магнитных полей. Эффект Пашена — Бака . . . . .	296
<b>* § 21. Лэмбовский сдвиг уровней . . . . .</b>	299
Электромагнитный вакуум . . . . .	—
<b>§ 22. Полное решение уравнения Дирака . . . . .</b>	307
Решение уравнения Дирака для свободной частицы с учетом положительных и отрицательных энергий . . . . .	308
*Исследование спиновых свойств свободного электрона . . . . .	311
*Состояния с отрицательной энергией. Дираковская теория «дырок». Открытие позитрона . . . . .	313
*Понятие об электронно-позитронном вакууме . . . . .	316
*Волновое уравнение для позитрона . . . . .	317
*Понятие о теореме Людерса — Пауди . . . . .	319
*Волновое уравнение для нейтрино . . . . .	320
 ЧАСТЬ III	
 ТЕОРИЯ МНОГИХ ЧАСТИЦ	
<b>§ 23. Теория атома гелия без учета спиновых состояний . . . . .</b>	322
Основные положения . . . . .	—
Основные уравнения . . . . .	323
Кулоновское взаимодействие электронов . . . . .	329
Вариационный метод . . . . .	331
*Исследование обменной энергии . . . . .	334

---

<b>§ 24. Учет спина в гелиеподобных атомах . . . . .</b>	<b>336</b>
Симметричные и антисимметричные состояния . . . . .	—
Статистики Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна . . . . .	338
Связь Рессела — Саундерса и $(jj)$ -связь . . . . .	339
Волновая функция атома гелия с учетом спина . . . . .	340
Пара-ортогелий . . . . .	345
Энергетический спектр атома гелия . . . . .	—
<b>§ 25. Строение сложных атомов . . . . .</b>	<b>348</b>
Общие сведения . . . . .	—
Спектр щелочных металлов . . . . .	352
Рентгеновские спектры атомов . . . . .	362
Открытие периодического закона Менделеева . . . . .	366
Заполнение слоев . . . . .	368
Периодичность свойств элементов . . . . .	371
*Статистический метод Томаса — Ферми . . . . .	373
*Решение задачи Томаса — Ферми вариационным методом Ритца .	378
*Применение метода Томаса — Ферми к теории периодической системы элементов . . . . .	380
<b>§ 26. Молекулярные спектры . . . . .</b>	<b>383</b>
Адиабатическое приближение . . . . .	—
Спектры двухатомной молекулы . . . . .	385
<b>§ 27. Простейшие молекулы . . . . .</b>	<b>392</b>
Основные виды химической связи . . . . .	—
Гетерополярные молекулы . . . . .	—
Гомеополярные (атомные) молекулы . . . . .	396
Спин и симметрия состояний . . . . .	405
Теория валентности . . . . .	409
*Силы Ван-дер-Ваальса . . . . .	412
Предметный указатель . . . . .	415



## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Книга посвящена краткому изложению основ квантовой механики, включая не только нерелятивистскую теорию Шредингера, но и релятивистскую теорию Дирака, а также некоторые их приложения, в особенности связанные с исследованием атомов и молекул. Мы старались наряду с физическим содержанием теории детально ознакомить читателя и с ее математическим аппаратом.

Кроме того, мы решили изложить основы вторичного квантования, без знания которого невозможно понять современную теорию излучения. Нам кажется, что это особенно важно для студентов физиков не теоретиков, которые вряд ли будут слушать специальные курсы по квантовой теории поля.

Учитывая, что настоящий курс рассчитан, главным образом, на студентов физиков широкого профиля, мы решили остановиться преимущественно на основных вопросах квантовой механики, опуская различные детали, носящие узкоспециальный характер.

Книга написана на базе лекций, читаемых нами на Физическом факультете Московского государственного университета им.

М. В. Ломоносова, а также лекций, прочитанных одним из нас (А. А. Соколов) в Московском областном педагогическом институте им. Н. К. Крупской.

Книга может рассматриваться как учебное пособие для студентов физических специальностей пединститутов, университетов, а также вузов, где читаются основы квантовой механики.

Звездочками в книге отмечены вопросы, рассмотрение которых при первом чтении может быть опущено без ущерба для понимания основного материала.

Авторы благодарят В. Ч. Жуковского и Ю. А. Коровина, рассчитавших ряд приложений, посвященных теории молекул, М. М. Колесникову, оказавшую существенную помощь при подготовке рукописи к печати, а также В. Д. Кривченкова, сделавшего ряд существенных замечаний, связанных с проблемой Кеплера, и в особенности Ю. М. Лоскутова, на книгу, написанную в соавторстве с ним, мы здесь неоднократносылаемся<sup>1</sup>.

А. А. Соколов  
И. М. Тернов  
Московский государственный  
университет имени М. В. Ломоносова

---

<sup>1</sup> См.: А. А. Соколов, Ю. М. Лоскутов, И. М. Тернов. Квантовая механика. М., «Просвещение», 1965; цитируется в дальнейшем просто как «Квантовая механика».

# НЕРЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

## § 1. ВВЕДЕНИЕ

Квантовая механика, представляющая собой один из важнейших разделов современной теоретической физики, была создана сравнительно недавно — в 20-х годах нашего столетия.

Ее основной задачей является изучение поведения микрочастиц, например электронов в атоме, молекуле, твердом теле, электромагнитных полях и т. д.

В истории развития каждого раздела теоретической физики следует различать несколько этапов: во-первых, накопление экспериментальных фактов, которые нельзя было объяснить с помощью существующих теорий, во-вторых, открытие отдельных полуэмпирических законов и создание предварительных гипотез и теорий и, в-третьих, создание общих теорий, позволяющих с единой точки зрения понять совокупность многих явлений.

По мере того как с помощью теории Максвелла — Лоренца объяснялось все большее число явлений микромира (проблема излучения, распространения света, дисперсия света в средах, движение электронов в электрическом и магнитном полях и т. д.), постепенно стали накапливаться и такие экспериментальные факты, которые не укладывались в рамки классических представлений.

При этом для построения теории равновесного электромагнитного излучения, фотоэффекта и эффекта Комптона необходимо было ввести предположение о том, что свет наряду с волновыми должен обладать также и корпускулярными свойствами. Это было учтено в теории квантов Планка — Эйнштейна. Дискретная структура света нашла свое описание с помощью введения постоянной Планка  $h=6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг · сек. Теория квантов была с успехом также использована при построении первой квантовой теории атома — теории Бора, которая опиралась на планетарную модель атома, следовавшую из опытов Резерфорда по рассеянию альфа-частиц различными веществами.

С другой стороны, целый ряд экспериментальных данных, таких, как дифракция, интерференция пучка электронов, говорили нам о том, что электроны наряду с корпускулярными проявляют также и волновые свойства.

Первым обобщающим результатом тщательного анализа всех предварительных теорий, а также экспериментальных данных, подтверждающих как квантовую природу света, так и волновые свойства электронов, явилось волновое уравнение Шредингера (1926), позволившее вскрыть законы движения электронов и других атомных частиц и построить после открытия вторичного квантования уравнений Максвелла — Лоренца сравнительно последовательную теорию излучения с учетом квантовой природы света. С появлением уравнения Шредингера ученые, исследовавшие атом, получили в свои руки такое же мощное оружие, какое в свое время было дано астрономам после появления основных законов механики Ньютона, включая закон всемирного тяготения.

Поэтому не удивительно, что с появлением уравнения Шредингера многие факты, связанные с движением электронов внутри атома, нашли свое теоретическое обоснование.

Однако, как оказалось в дальнейшем, теория Шредингера описывала далеко не все свойства атомов; с ее помощью нельзя было, в частности, правильно объяснить взаимодействие атома с магнитным полем (например, аномальный эффект Зеемана), а также построить теорию сложных атомов. Это было связано главным образом с тем обстоятельством, что в теории Шредингера не учитывались релятивистские и спиновые свойства электрона.

Дальнейшим развитием теории Шредингера явилась релятивистская теория Дирака. Уравнение Дирака позволило описать как релятивистские, так и спиновые эффекты электронов. При этом оказалось, что если учет релятивистских эффектов в атомах с одним электроном приводит к сравнительно небольшим количественным поправкам, то при изучении строения атомов с несколькими электронами учет спиновых эффектов имеет решающее значение. Только после того как были приняты во внимание спиновые свойства электронов, удалось объяснить правило заполнения электронных оболочек в атоме и дать периодическому закону Менделеева строгое обоснование.

С появлением уравнения Дирака принципиальные вопросы, связанные со строением электронной оболочки атома, можно было считать в основном разрешенными, хотя углубление наших знаний в развитии отдельных деталей должно было продолжаться. В связи с этим следует заметить, что в настоящее время подробно изучается влияние так называемого электромагнитного и электронно-позитронного вакуумов, а также влияние магнит-

ных моментов ядер и размеров ядер на энергетические уровни атомов.

Помимо атома, квантовая механика нашла свое применение при исследовании простейших молекул, при построении теории твердого тела и даже при объяснении ряда явлений в атомном ядре.

В настоящее время продолжает накапливаться обширный экспериментальный материал и начала уже создаваться более общая теория элементарных частиц.

Одной из характерных особенностей первого этапа теории элементарных частиц, получившей название квантовой теории поля, является описание взаимной превращаемости элементарных частиц. В частности, по теории Дирака было предсказано возможное превращение гамма-квантов в пару электрон-позитрон и обратно, что затем было подтверждено экспериментально.

Таким образом, если в классической теории между светом и электронами было два различия: а) свет — волны, электроны — частицы; б) свет может появляться и поглощаться, число же электронов должно оставаться неизменным, то в квантовой механике со свойственным ей корпускулярно-волновым дуализмом было стерто первое различие между светом и электронами. Однако в ней, так же как и в теории Лоренца, число электронов должно было оставаться неизменным. Только после появления квантовой теории поля, описывающей взаимную превращаемость элементарных частиц, было фактически стерто и второе различие.

Поскольку одной из основных задач теоретической физики является изучение реального мира и прежде всего простейших форм его движения, определяющих также и более сложные явления, то естественно, что все эти вопросы всегда связаны с общефилософскими вопросами и, в частности, с вопросом познаваемости микромира.

Поэтому не удивительно, что многие крупные физики, сделавшие важнейшие открытия в области физики, пытались вместе с тем интерпретировать эти открытия с той или иной философской точки зрения.

К сожалению, предлагавшаяся интерпретация была не у всех удачной. К числу подобных физиков в первую очередь следует отнести Маха и Оствальда. Достаточно сказать, что результаты физических исследований Маха в настоящее время играют исключительно важную роль, например, при изучении движения тел со сверхзвуковыми скоростями. Однако, с другой стороны, Мах, исходя из идеалистической теории принципиальной координации субъекта и объекта, вместе с Оствальдом до конца жизни боролся против атомистической гипотезы, рассматривая ее как

нечто искусственное, введенное учеными лишь для удобства понимания явлений в микромире.

Точно так же известный французский математик и философ А. Пуанкаре, который независимо и почти одновременно с Эйнштейном сформулировал ряд положений специальной теории относительности, в появлении новой физики XX века, в особенностях в попытках сведения массы электрона к электромагнитной энергии, усмотрел даже исчезновение материи, т. е. крах материализма. Все эти неправильные методологические выводы, сильно мешавшие пониманию развития современной физики, подверглись резкой критике В. И. Лениным в его известном труде «Материализм и эмпириокритицизм».

В. И. Ленин показал, что наше познание природы, существующей независимо от сознания субъекта, идет по линии асимптотического приближения к истине, и появление новой теории означает не крушение старой, а лишь ее дальнейшее развитие и уточнение, связанное с получением новых экспериментальных фактов.

Поэтому новые открытия в области физики, которые ограничили применимость механистического мировоззрения, никоим образом не означают краха материализма. Подобного рода неверные интерпретации были связаны с тем обстоятельством, что физики просто не знали диалектики.

Мысль В. И. Ленина о том, что электрон так же неисчерпаем, как и атом, действительно оказалась той путеводной звездой, которая указывает единственно правильный путь развитию современной физики элементарных частиц.

Поэтому, несмотря на то что квантовая механика, вскрыв многие закономерности микромира, дала в руки исследователей атома неоценимый математический аппарат, ее нельзя рассматривать как теорию, позволяющую абсолютно точно познать все закономерности микромира.

Если в рамках квантовой механики какие-то явления остаются необъясненными, то это свидетельствует лишь о том, что должны существовать принципиально новые, более совершенные теории, в рамках которых эти факты нашли бы свое объяснение.

## § 2. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СВЕТА

**Формула Планка.** Как известно, появлению квантовой теории предшествовал анализ проблемы равновесного излучения. Равновесное электромагнитное излучение возникает внутри полости, окруженной стенками, нагретыми до некоторой постоянной температуры (излучение абсолютно черного тела).

Найдем спектральную плотность равновесного излучения  $\rho_\omega$ , связанную с обычной плотностью электромагнитной энергии  $u = \frac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2)$  при помощи соотношения:

$$u = \int_0^\infty \rho_\omega d\omega. \quad (2.1)$$

Здесь  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  — напряженности соответственно электрического и магнитного поля волны. Поскольку спектральная плотность не должна зависеть от материала стенок и определяется только их температурой, при определении  $\rho_\omega$  можно выбрать простейшую модель стенок, аппроксимировав ее совокупностью гармонических осцилляторов. Оказалось, что, ограничиваясь рамками классической теории, невозможно построить разумную теорию равновесного излучения (см. ниже).

Для того чтобы построить теорию, находящуюся в согласии с опытом, Планк в 1900 г. выдвинул совершенно новую гипотезу, коренным образом изменившую ряд фундаментальных представлений классической физики. Согласно гипотезе Планка, энергия микроскопических объектов (атомов, молекул) может принимать не любые непрерывные, а только определенные дискретные значения. В частности, для осциллятора энергия должна быть кратной некоторой минимальной энергии  $\hbar\omega$ , где  $\omega$  — частота колебаний осциллятора, а  $\hbar$  — некоторая постоянная величина, т. е.

$$E_n = n\hbar\omega, \quad (2.2)$$

где  $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

Исходя из формулы (2.2), Планк получил следующее выражение для спектральной плотности равновесного излучения<sup>1</sup>:

$$\rho_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)}, \quad (2.3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Из формулы Планка легко получить формулу для обычной плотности излучения:

$$u = \int_0^\infty \rho_\omega d\omega = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4 = a T^4, \quad (2.4)$$

известную как закон Стефана — Больцмана, открытый эмпирически еще до появления формулы Планка, а также закон смещения Вина:

$$\lambda_{\max} T = \frac{2\pi c \hbar}{4,965 k} = b, \quad (2.5)$$

<sup>1</sup> Более подробно см. «Квантовая механика», § 1.

определяющий ту длину волны  $\lambda_{\max}$ , которая соответствует максимуму излучения.

Поскольку постоянная Стефана — Больцмана ( $a = 7,56 \times 10^{-15} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{град}^{-4}$ ), а также постоянная Вина ( $b = 0,29 \text{ см} \times \text{град}$ ) были хорошо известны из эмпирических данных, Планк нашел численное значение для  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$ , получившей название постоянной Планка<sup>1</sup>, а также и значение для постоянной Больцмана  $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1}$ , причем численное значение для постоянной  $k$  было известно из других данных (например, из классической статистики, так как постоянная  $k$  определяет функцию распределения Максвелла — Больцмана  $f = Ae^{-E/kT}$ ). Подчеркнем, что дату введения Планком его постоянной (1900) можно считать днем рождения всей современной квантовой теории.

При переходе от квантовой к классической теории мы должны положить  $\hbar = 0$ . Тогда формула Планка переходит в известную классическую формулу Рэлея — Джинса:

$$\rho_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT, \quad (2.6)$$

приводящую для суммарной плотности излучения к расходящемуся результату:

$$u = \int_0^\infty \rho_\omega d\omega = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega = \infty.$$

Это означает, что вопреки всем опытным данным по классической теории не может быть установлено состояния термодинамического равновесия между нагретым телом и излучением.

Вообще говоря, классическая формула Рэлея — Джинса правильно определяет кривую спектрального распределения лишь в области малых частот ( $\hbar\omega \ll kT$ ). В области же больших частот ( $\hbar\omega \gg kT$ ) она дает явно абсурдный результат, названный Эренфестом «ультрафиолетовой катастрофой». Только после появления квантовой теории Планка «ультрафиолетовая катастрофа» была ликвидирована.

**Теория фотонов Эйнштейна.** При выводе своей формулы Планк предположил, что энергия осциллятора может принимать лишь дискретные значения. Однако это новое свойство осциллятора в первоначальном варианте теории осталось физически необоснованным (точнее, сам Планк «особые свойства» старался

<sup>1</sup> В литературе чаще постоянной Планка называют величину  $\hbar = 2\pi\hbar = 6,6249 \cdot 10^{-34} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$ , которая связывает энергию  $E$  с частотой  $v$ :

$$E = h\nu.$$

скорее приписать только нагретому телу, а не электромагнитному излучению).

Эйнштейн сделал второй крупный шаг на пути развития теории «квантов», а именно он выдвинул новую гипотезу, согласно которой вопрос о дискретности энергии осциллятора самым тесным образом должен быть связан с тем фактом, что само электромагнитное излучение состоит из отдельных корпускул — фотонов, несущих энергию  $\hbar\omega$ .

Согласно Эйнштейну, электромагнитное поле можно рассматривать как совокупность частиц — фотонов с массой покоя, равной нулю, и энергией

$$\epsilon = \hbar\omega. \quad (2.7)$$

Для импульса фотона при этом получается соотношение:

$$\pi = k^0 \frac{\hbar\omega}{c} = k^0 \frac{h}{\lambda} = \hbar k, \quad (2.8)$$

где  $k = \frac{2\pi k^0}{\lambda}$  — волновой вектор ( $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  — волновое число).

На основе этих представлений Эйнштейном в 1905 г. была построена количественная теория фотоэлектрического эффекта, открытого Герцем (1887)<sup>1</sup>. Сущность фотоэффекта заключается в том, что искра между двумя заряженными шариками проскаивает при меньшем напряжении между ними, если осветить катод светом достаточно большой частоты. Для объяснения этого явления Эйнштейн предложил простое уравнение:

$$\frac{m_0 v^2}{2} = \hbar\omega - W, \quad (2.9)$$

представляющее собой баланс энергии и означающее, что кинетическая энергия  $\frac{m_0 v^2}{2}$  вылетевшего электрона должна быть равной разности энергии поглощенного фотона  $\hbar\omega$  и работы выхода  $W$  электрона из металла. Очевидно, что если  $\hbar\omega < W$ , то электроны не могут выйти из металла. Только в том случае, когда энергия падающих фотонов превысит величину  $W$ , электроны смогут покинуть металл.

Экспериментальная проверка теории фотоэффекта Эйнштейна блестяще подтвердила основной вывод о том, что энергия вылетевших электронов зависит только от частоты (но не от интенсивности) падающего света, причем фотоэлектроны начинают вылетать тогда, когда частота света  $\omega$  будет превышать некоторое предельное значение

$$\omega > \frac{W}{\hbar}.$$

<sup>1</sup> Большую роль в исследовании фотоэффекта сыграли также опыты русского физика А. Г. Столетова.



Фиг. 2.1. Рассеяние света на свободном электроне (эффект Комптона).

нения энергии (как в теории фотоэффекта), но и закон сохранения импульса.

Как известно, в классической теории при рассеянии света свободными электронами его частота не изменяется ( $\omega' = \omega$ ). По квантовой же теории часть энергии фотона  $\epsilon = \hbar\omega$  передается электрону (фиг. 2.1), и поэтому энергия рассеянного фотона  $\epsilon' = \hbar\omega'$ , а вместе с тем и его частота, вообще говоря, должны быть несколько меньше ( $\epsilon' < \epsilon$ ,  $\omega' < \omega$ ).

Чтобы найти зависимость частоты от угла рассеяния, напишем законы сохранения энергии и импульса, рассматривая фотоны как частицы

$$\begin{aligned} \hbar\omega - \hbar\omega' &= c^2(m - m_0), \\ \hbar k - \hbar k' &= mv. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Здесь  $m_0$  и  $m = m_0/\sqrt{1 - \beta^2}$  — масса электрона соответственно до (электрон покоялся) и после столкновения,  $v$  — его скорость,  $\beta = v/c$ ,  $\hbar k = \hbar\omega/c$  и  $\hbar k' = \hbar\omega'/c$  — импульс фотона до и после рассеяния.

Перепишем уравнения (2.10) в виде

$$\omega - \omega' = \frac{c^2}{\hbar}(m - m_0), \quad k - k' = \frac{mv}{\hbar}. \quad (2.11)$$

Возводя эти равенства в квадрат и вычитая затем первое равенство из второго, получаем:

$$\omega'(\omega - \cos\vartheta) = \frac{m_0c}{\hbar}(c\omega - c\omega'). \quad (2.12)$$

Замечая далее, что  $\lambda = 2\pi c/\omega$  и  $\lambda' = 2\pi c/\omega'$  после деления (2.12) на  $\omega\omega'$ , находим выражение для увеличения длины волны рассеянного света

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \quad (2.13)$$

где  $\lambda_0$  — комптоновская длина волны электрона

$$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{m_0c} = \frac{\hbar}{m_0c} = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ см.}$$

Весьма убедительно выводы теории фотонов были подтверждены экспериментально в 1923 г. при исследовании рассеяния рентгеновских лучей свободными электронами (эффект Комптона). Эффект Комптона интересен еще и в том отношении, что им проверяется не только закон сохранения энергии (как в теории фотоэффекта), но и закон сохранения импульса.

Таким образом, мы видим, что с точки зрения квантовых представлений длина волны рассеянного света  $\lambda'$  должна быть больше начальной  $\lambda$  ( $\lambda' > \lambda$ ), так как  $\omega' < \omega$ . Это увеличение тем существеннее, чем больше угол рассеяния  $\vartheta$ . Поскольку комптоновская длина волны  $\lambda_0$  — малая величина, комптоновское рассеяние экспериментально наблюдалось, как правило, при сравнительно малых длинах волн (рентгеновское излучение, гамма-кванты). В самом деле, для видимого света ( $\lambda \sim 10^{-5}$  см):

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim \frac{\lambda_0}{\lambda} \sim 10^{-5} = 10^{-3}\%,$$

для рентгеновских же лучей ( $\lambda \sim 10^{-8} \div 10^{-9}$  см):

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} \sim 10^{-1} = 10\%.$$

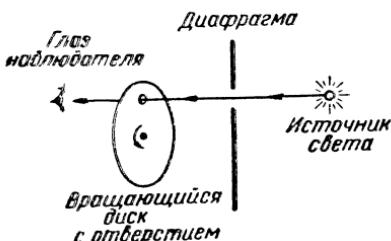
**Опыт Вавилова с флюктуациями видимого света.** Рассмотрим еще весьма интересные опыты С. И. Вавилова с флюктуациями видимого света. Если световой поток действительно представляет собой совокупность отдельных фотонов, то согласно законам статистической физики он может флюктуировать, т. е. число фотонов в единице объема может с течением времени хаотически изменяться.

Известно также, что для человеческого глаза существует резкий зрительный порог ощущения: если энергия излучения, падающего на сетчатку глаза, меньше некоторой определенной величины, то глаз совершенно не ощущает света. Этими двумя свойствами и воспользовался С. И. Вавилов для непосредственного наблюдения квантовых флюктуаций света.

По оценке Вавилова, число фотонов, необходимых для того, чтобы вызвать зрительное ощущение глаза, достаточно долго пребывшего в темноте, составляет около 200. При этом небольшое уменьшение (примерно на 10 фотонов) может привести к тому, что свет уже не будет воздействовать на глаз наблюдателя.

Пропуская лучи зеленого цвета (к этому цвету глаз человека наиболее чувствителен) через отверстие диска (фиг. 2.2), врашающегося с частотой, подобранный таким образом, чтобы глаз мог отдыхать (вспышка создавалась длительностью 0,1 сек, а в течение 0,9 сек глаз отдыхал), наблюдатель мог фиксировать вспышку, нажимая кнопку хронографа. Яркость светового источника можно было непрерывно уменьшать.

В результате опыта оказалось, что вначале наблюдатель отмечает каждую вспышку. При дальнейшем же понижении яркости вспышки перестают соответствовать каждому прохождению света через отверстие диска, т. е. начинают наблюдаться флюктуации: в одном случае вспышки видны, в другом — нет, хотя яркость при этом не изменяется. Это говорит о том, что при понижении интенсивности число фотонов в данном пучке



Фиг. 2.2. Схема опытов Вавилова с флюктуациями света.

флюктуирует настолько сильно, что изучаемый пучок может стать то видимым, то невидимым.

Таким образом, С. И. Вавилов показал, что пучок света наряду с интенсивностью, частотой и поляризационными свойствами должен характеризоваться также и флюктуациями. Этот экспериментальный результат подтверждает фотонную природу света и позволяет дать новую интерпретацию корпускулярно-волнового дуализма не только для световых явлений, но и в квантовой механике вообще (см. § 3 и 22).

**Теория Бора.** Теорию Бора можно рассматривать как первую попытку создания теории атома с учетом квантовых представлений Планка. В основу своих исследований Бор положил планетарную модель атома, установленную опытами Резерфорда.

Теория Бора дала хорошие результаты лишь при исследовании так называемого водородоподобного атома, когда вокруг точечного ядра<sup>1</sup> с зарядом  $Ze_0$  вращается только один электрон заряда  $e = -e_0$  ( $e_0 = 4,8 \cdot 10^{-10}$  CGSE — элементарный положительный заряд). Это может быть либо атом водорода H (порядковый номер атома  $Z = 1$ ), либо ионизированный атом гелия  $\text{He}^+$  ( $Z = 2$ ) и т. д.

Рассмотрим прежде всего классическую теорию планетарной модели атома.

Вводя полярные координаты  $r$  и  $\varphi$  ( $x = r \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \varphi$ ), для кинетической и потенциальной энергии соответственно получаем выражения

$$T = \frac{m_0}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2),$$

$$V = -\frac{Ze_0^2}{r}.$$

Отсюда для функции Лагранжа (лагранжиана) имеем

$$\mathcal{L} = \frac{m_0}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + \frac{Ze_0^2}{r}, \quad (2.14)$$

где  $m_0$  — масса электрона.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Вообще говоря, размеры легких ядер имеют порядок  $10^{-18}$  см. При построении теории атома их можно считать точечными.

<sup>2</sup> В дальнейшем под  $m_0$  мы будем понимать нерелятивистскую массу электрона (или массу покоя в общем случае). Через  $m$ , помимо релятивистской массы, встречающейся сравнительно редко, будет, как правило, обозначаться магнитное квантовое число.

Из этого лагранжиана находим следующие уравнения движения электрона:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p_\varphi - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} &= 0, \\ \frac{d}{dt} p_r - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} &= 0. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Здесь

$$\begin{aligned} p_\varphi &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = m_0 r^2 \dot{\varphi}, \\ p_r &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} = m_0 \dot{r} \end{aligned} \quad (2.16)$$

— обобщенные импульсы, соответствующие координатам  $\varphi$  и  $r$ . Так как  $\varphi$  не входит в  $\mathcal{L}$  явно (в связи с этим она называется циклической координатой), то  $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = 0$ , и поэтому соответствующий обобщенный импульс будет представлять собой интеграл движения

$$p_\varphi = m_0 r^2 \dot{\varphi} = \text{const}, \quad (2.17)$$

что соответствует закону сохранения момента количества движения классической механики. Второй закон сохранения, а именно закон сохранения энергии

$$E = T + V = \text{const} \quad (2.18)$$

следует из условия, что время  $t$  не входит явно в лагранжиан.

Ограничимся в дальнейшем рассмотрением простейшего случая круговых орбит, когда  $\dot{r} = 0$ . Тогда в силу обращения в нуль  $p_r = m_0 \dot{r}$  из (2.15) находим:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r} = m_0 r \dot{\varphi}^2 - \frac{Z e_0^2}{r^2} = 0 \quad (2.19)$$

или

$$\dot{\varphi}^2 = \frac{Z e_0^2}{m_0 r^3}. \quad (2.20)$$

Поэтому для энергии электрона получаем выражение:

$$E = \frac{m_0}{2} r^2 \dot{\varphi}^2 - \frac{Z e_0^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{Z e_0^2}{r} = \frac{1}{2} V. \quad (2.21)$$

Выразим теперь основные параметры, характеризующие атом, через так называемые адиабатические инварианты системы, введенные Эренфестом. Согласно Эренфесту, в случае периодического движения величины

$$\oint p_i dx_i = I_i, \quad (2.22)$$

получившие название адиабатических инвариантов ( $p_i$  — обобщенный импульс,  $x_i$  — обобщенная координата), должны оставаться постоянными при медленном (адиабатическом) изменении параметров системы (например, заряда).

В нашем случае имеется одна степень свободы ( $x_i = \varphi$ ), и поэтому условия (2.17) и (2.22) приводят к выражению

$$p_\varphi = m_0 r^2 \dot{\varphi} = \frac{I}{2\pi}, \quad (2.23)$$

или

$$\dot{\varphi} = \frac{I}{2\pi m_0 r^2}. \quad (2.24)$$

Тогда из соотношений (2.20) и (2.24) находим выражение для  $r$  и  $\dot{\varphi}$  через адиабатический инвариант  $I$ :

$$r = \frac{I^2}{4\pi^2 m_0 Z e_0^2}, \quad (2.25)$$

$$\dot{\varphi} = \omega_0 = \frac{8\pi^3 m_0 Z^2 e_0^4}{I^3}. \quad (2.26)$$

Для энергии же электрона согласно (2.21) имеем:

$$E = -2\pi^2 \frac{m_0 Z^2 e_0^4}{I^2}. \quad (2.27)$$

Отсюда следует, что частота механического колебания определяется производной от энергии по адиабатическому инварианту

$$\frac{\omega_0}{2\pi} = \nu_0 = \frac{\partial E}{\partial I} = \frac{4\pi^2 m_0 Z^2 e_0^4}{I^3}. \quad (2.28)$$

Эта связь имеет место не только для рассматриваемого случая, но и для любых периодических или условно-периодических движений.

#### П р и м е ч а н и е

Под периодическим движением понимается такое движение, когда через определенный промежуток времени материальная точка возвращается в свое первоначальное положение. Например, таковым является гармоническое движение

$$x = a \cos \omega t$$

или движение по эллипсу

$$x = a \cos \omega t, \quad y = b \sin \omega t,$$

частным случаем которого является движение по окружности ( $a = b$ ). Под условно-периодическим движением подразумевается такое, при котором материальная точка, как правило, не возвращается в свое первоначальное положение, но зато каждая из координат через некоторый промежуток времени (для каждой из координат различный) вновь принимает пер-

воначальное значение. В качестве примера условно-периодического движения мы можем привести следующий:

$$\begin{aligned}x &= a \cos \omega_1 t, \\y &= b \cos \omega_2 t,\end{aligned}$$

причем частота  $\omega_1$  не соизмерима с  $\omega_2$ .

Если учесть, что система, совершающая какое-либо периодическое движение, может в общем случае излучать не только основной тон  $k=1$ , но и гармоники  $k=2, 3, 4, \dots$ , то для классической частоты излучения будет иметь место выражение

$$v = k v_0 = k \frac{\partial E}{\partial l}. \quad (2.29)$$

Классическая теория планетарной модели атома встретила на своем пути ряд трудностей.

В самом деле, эта модель является динамической, и поэтому согласно законам классической электродинамики, электрон, вращаясь вокруг ядра благодаря наличию центростремительного ускорения ( $\omega = \frac{v^2}{r}$ , где  $v$  — его скорость, а  $r$  — радиус орбиты), должен терять энергию

$$-\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{c^3}$$

до тех пор, пока не упадет на ядро (время жизни имело бы порядок  $10^{-10}$  сек). Однако в действительности этого не происходит, и атомы в свободном состоянии существуют сколь угодно долго.

Кроме того, частота излучения по классической теории должна равняться механической частоте колебаний  $\omega = \omega_0 = 2\pi v_0$  (основной тон) или хотя бы быть кратной ей  $\omega_n = n\omega_0$  ( $n=2, 3, 4, \dots$ ; гармоники), что также не может объяснить формулу Бальмера [см. ниже формула (2.38)] для спектральных линий излучения, установленную экспериментально.

Выход из создавшегося затруднения был найден в 1913 г. Нильсом Бором, который дополнил классические законы движения двумя постулатами.

Во-первых, Бор предположил, что каждый атом имеет ряд дискретных стационарных состояний, находясь в которых электрон не излучает, хотя и движется с ускорением (постулат стационарных состояний). Эти стационарные состояния согласно теории Бора можно определить путем квантования адиабатических инвариантов

$$\oint p dq = nh, \quad (2.30)$$

где  $n$  — так называемое квантовое число, которое принимает лишь целочисленные значения:  $n=1, 2, 3, \dots$  (напомним, что согласно классической механике адиабатический инвариант  $I$  может принимать любые постоянные значения).

Во-вторых, Бор предположил, что при переходе электрона из одного — начального — стационарного состояния с энергией  $E_n$  в другое (конечное) с энергией  $E_{n'} < E_n$  атом должен излучать квант с энергией  $\hbar\nu = \hbar\omega$  (постулат частот), круговая частота  $\omega$  излучения при этом находится из соотношения

$$\omega = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}. \quad (2.31)$$

Последнее выражение может быть записано в форме, напоминающей классическое выражение для частоты излучения:

$$v = (n - n') \frac{\Delta E}{\Delta I} = k \frac{\Delta E}{\Delta I}, \quad (2.32)$$

если в (2.29) производную  $E$  по  $I$  заменить отношением конечных приращений. В (2.32) целое число  $k = n - n'$  можно интерпретировать как соответствующую гармонику.

Применим теперь первый (2.30) и второй (2.31) постулаты Бора для построения теории водородоподобного атома. Тогда, подставляя в выражение для радиуса орбиты  $r$  [см. (2.25)] и энергии  $E$  [см. (2.27)] квантовое значение адиабатического инварианта  $I$ , которое согласно (2.30) равно

$$I = 2\pi n\hbar,$$

имеем

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{m_0 Z e_0^2}, \quad (2.33)$$

$$E_n = -\frac{m_0 Z^2 e_0^4}{2n^2 \hbar^2}. \quad (2.34)$$

При  $n = 1$  получаем энергию низшего (основного) состояния атома

$$E_1 = -\frac{m_0 Z^2 e_0^4}{2\hbar^2} \quad (2.35)$$

и соответствующий радиус

$$r_1 = \frac{\hbar^2}{m_0 Z e_0^2} = \frac{1}{Z} a_0, \quad (2.36)$$

где радиус первой боровской орбиты

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e_0^2} \approx 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см.} \quad (2.37)$$

На основании второго постулата Бора (2.31) в соответствии с (2.34) для частот излучения  $\omega_{nn'}$  находим формулу Бальмера

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} = \frac{m_0 Z^2 e_0^4}{2\hbar^3} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.38)$$

Таким образом, теория Бора позволила связать установленное эмпирически значение для постоянной Ридберга  $R$  с постоянной Планка  $\hbar$ :

$$R = \frac{m_0 e_0^4}{2\hbar^3}. \quad (2.39)$$

Подставляя сюда вместо  $m_0$ ,  $e_0$  и  $\hbar$  численные значения, мы найдем для постоянной Ридберга значение  $R = 2,07 \cdot 10^{16}$  сек<sup>-1</sup>, хорошо совпадающее с экспериментальными данными. Получение формулы Бальмера является одним из самых больших успехов теории Бора. Однако, несмотря на указанные успехи, теория Бора обладала рядом существенных недостатков, которые особенно проявлялись при дальнейшем ее развитии.

Теория Бора, нося явно полуклассический характер, позволяла вычислять только частоты спектральных линий, но не их интенсивности. Для нахождения же интенсивностей приходилось прибегать к классической электродинамике на основе так называемого принципа соответствия.

#### П р и м е ч а н и е

Согласно принципу соответствия все результаты предшествующей теории, нашедшие экспериментальное подтверждение, должны следовать, как правило, в предельном случае из последующей, что является важнейшим критерием правильности новой теории. На возможных исключениях мы останавливаться не будем.

Например, при  $\hbar \rightarrow 0$  результаты квантовой механики должны переходить в классические. Точно так же при  $\beta^2 \rightarrow 0$  результаты релятивистской теории должны переходить в нерелятивистские и т. д. В этом отношении принцип соответствия позволяет проследить за процессом развития той или иной теории, которая должна асимптотически приближаться к истине.

В процессе же создания новой теории, когда последняя не дает еще возможности исследовать некоторые явления, принцип соответствия может быть использован для разумного обобщения результатов старой теории на новую. Так, например, боровская теория позволяла вычислить лишь частоту, но не интенсивность излучения. Последняя была определена Бором из принципа соответствия, допускающего только такие изменения квантового числа  $n$  ( $\Delta n = n - n'$ ) (правила отбора), которые должны совпадать с возможными классическими гармониками излучения. Проблема излучения света по квантовой теории была полностью разрешена лишь после создания не только теории Шредингера, но и квантовой электродинамики.

С помощью постулатов Бора не удалось построить теорию многоэлектронных атомов, в том числе и атома гелия, обладающего всего лишь двумя электронами.

Поэтому мы не будем более детально рассматривать дальнейшее развитие боровской теории. Последняя явилась лишь переходным этапом от классической теории к квантовой механике.

Однако мы сочли целесообразным хотя бы кратко осветить основные положения теории Бора, которые и до настоящего времени сохраняют большое методическое значение. В частности, теория Бора часто является отправным пунктом при анализе многих результатов, связанных с процессом квантования.

Выводы, которые следуют из формулы (2.38), мы более детально проанализируем в § 13, когда задача о водородоподобном атоме будет решена на основе квантовой механики.

### § 3. ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ

**Волны де Бройля.** Как было указано в предыдущем параграфе, у света, помимо волновых, были также обнаружены и корпускулярные свойства. Соотношения, связывающие волновые характеристики (частота  $\omega$  и длина волны  $\lambda$ ) с корпускулярными (энергия  $e$  и импульс  $p$ ), установленные Эйнштейном (1905) для кванта света

$$e = \hbar\omega = h\nu, \quad p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} k^0, \quad (3.1)$$

т. е. частицы с массой покоя, равной нулю, были обобщены французским физиком де Бройлем (1924) на частицы с отличной от нуля массой покоя. Другими словами, де Бройль предположил, что дуализм волна — частица должен быть свойствен не только свету, но и электронам и вообще любым частицам.

Согласно идеи де Бройля, поток свободных электронов, обладающих энергией  $E$  и импульсом  $p$ , связанными со скоростью  $v$  соотношениями<sup>1</sup>

$$E = mc^2, \quad p = mv, \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}, \quad (3.2)$$

должен обладать также и волновыми свойствами.

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем читатель по смыслу может судить о том, включает ли энергия в себя также и энергию покоя. Лишь в тех случаях, когда в одно равенство входят оба значения энергии, мы будем различать их с помощью какого-нибудь индекса, например

$$E = E' + m_0 c^2. \quad (3.3)$$

В частности, в нерелятивистском приближении  $\beta^2 \rightarrow 0$  имеем:

$$E' = \frac{m_0 v^2}{2}. \quad (3.4)$$

Соответствующая частота и волновое число по гипотезе де Бройля должны определяться соотношениями, подобными эйнштейновским

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k, \quad (3.5)$$

т. е. длина дебройлевской волны движущихся частиц будет равна

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{\hbar}{p}. \quad (3.6)$$

Таким образом, соотношения Эйнштейна (3.1) приобретают универсальный характер и становятся одинаково применимыми как для анализа корпускулярных свойств света, так и для анализа волновых свойств движущихся электронов.

Для того чтобы исследовать волновые свойства электронов, необходимо прежде всего получить монохроматический (по скоростям) пучок электронов. Такой пучок может быть получен в приборе, называемом «электронная пушка», где электроны ускоряются, проходя некоторую разность потенциалов между электродами. Скорость электронов  $v$  может быть найдена из соотношения

$$\frac{m_0 v^2}{2} = \frac{e_0 \Phi}{300}, \quad (3.7)$$

где  $\Phi$  — ускоряющий потенциал анодной сетки относительно катода, выраженный в вольтах. С помощью (3.6) находим соответствующую дебройлевскую длину волны

$$\lambda = \frac{\hbar}{m_0 v} = \frac{\hbar \sqrt{150}}{\sqrt{m_0 e_0 \Phi}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{\Phi}} \text{ см.} \quad (3.8)$$

Заметим, что выбор величины потенциала  $\Phi$  ограничен некоторым минимальным значением 15—20 в. Такой потенциал должен сообщить электронам энергию, большую, чем хаотическая энергия электронов в металле. При этом дебройлевская волна электронов будет иметь примерно ту же длину  $\lambda \approx 10^{-8}$  см, что и мягкие рентгеновские лучи.

Впервые волновые свойства электронов были обнаружены в опытах по дифракции электронов Дэвиссона и Джермера (1927). Поскольку длина волны де Бройля для электронных пучков имеет порядок  $10^{-8}$  см, в качестве дифракционной решетки, так же как и в случае мягких рентгеновских лучей (опыты Лаэ), был выбран кристалл, постоянная решетки которого соизмерима с длиной дебройлевской волны  $\lambda$ . Обобщая методику, разработанную Дебаем—Шеррером для рентгеновских лучей на случай электронных волн, П. С. Тартаковский и Г. П. Томсон (1928) пропустили через поликристаллическую пленку не рентгеновские

лучи, а пучок электронов. Они получили вместо рентгенограмм так называемые электронограммы.

В настоящее время электронограммы наряду с рентгенограммами находят большое практическое применение при изучении строения кристаллов<sup>1</sup>.

Следует заметить, что формула де Броиля применима не только к электронам, но и к другим частицам, например протонам и нейtronам, даже к сложным атомам и молекулам. Правда, благодаря сравнительно большой массе этих частиц длина их дебройлевской волны чрезвычайно мала. Однако Штерну и Эстерману удалось наблюдать дифракцию атомов гелия и молекул водорода при отражении от кристаллов LiF.

Весьма эффективным оказался метод исследования структуры вещества, основанный на дифракции нейтронов. Дело в том, что нейтроны не обладают электрическим зарядом и поэтому даже в случае малой энергии (так называемые тепловые нейтроны), когда длина волн де Броиля практически еще отлична от нуля, свободно проходят сквозь вещество.

Все перечисленные выше факты с полной убедительностью говорят о том, что волновые свойства в принципе должны обнаруживаться у всех частиц.

Гипотеза де Броиля заложила основы развития новой отрасли физики — электронной оптики, изучающей волновые свойства электронных пучков. Важным приложением электронной оптики явилось создание электронного микроскопа, разрешающая способность которого гораздо выше, чем у обычных оптических приборов<sup>2</sup>. Действительно, верхний предел разрешающей силы (а значит, и увеличение) обычного микроскопа определяется длиной волны света. Чтобы сделать увеличение по возможности большим, необходимо было как можно сильнее уменьшить длину волны света. Однако такое уменьшение возможно только до некоторого предела. Нельзя, например, построить рентгеновский микроскоп, поскольку для рентгеновских лучей не существует соответствующих линз. Вместе с тем электронные пучки достаточно легко могут фокусироваться с помощью воздействия на них электрического и магнитного полей («электрические» и «магнитные» линзы). Поэтому их применение в микроскопии оказалось весьма перспективным.

<sup>1</sup> См.: П. С. Тартаковский. Экспериментальные основания волновой механики. Л.—М., ГТТИ, 1932.

<sup>2</sup> Современные оптические микроскопы дают увеличение примерно в одну-две тысячи раз. Электронный же микроскоп позволяет получить увеличение более чем в миллион раз.

В настоящее время, кроме электронного микроскопа, широкое распространение получает протонный микроскоп, разрешающая сила которого должна превышать разрешающую силу электронного микроскопа.

**Волновые пакеты. Фазовая и групповая скорости.** Следуя идеям де Броиля, движение свободной частицы вдоль оси  $x$ , обладающей энергией  $E = mc^2$  и импульсом  $p = mv$ , можно описать плоской волной

$$\psi(x, t) = Ae^{-i(\omega t - kx)} = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}. \quad (3.9)$$

Скорость распространения  $u$  дебройлевской волны может быть найдена как скорость перемещения постоянной фазы

$$Et - px = \text{const}, \quad (3.10)$$

т. е. фазовая скорость определяется соотношением<sup>1</sup>

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{E}{p} = \frac{c^2}{v}. \quad (3.11)$$

Поскольку скорость  $v$  частицы согласно теории относительности не может быть больше скорости света  $c$  в вакууме, для фазовой скорости  $u$  волны получается значение, превышающее величину  $c$ . Этот результат говорит о том, что монохроматическая волна не может переносить частицу или какую-либо энергию, поскольку скорость переноса последних согласно теории относительности ограничена скоростью света.

Поскольку квадрат модуля волновой функции (3.9) равен постоянной величине, плоская волна должна заполнять с одинак-

<sup>1</sup> Эта формула может быть получена из следующих простых соображений. Волновая функция зависит только от фазы  $\varphi = (Et - px)/\hbar$ ; поэтому если время  $t$  изменится на величину  $\Delta t$  и станет равным  $t_1 = t + \Delta t$ , то фаза эта перейдет в точку  $x_1 = x + \Delta x$ , которая может быть найдена из равенства

$$Et_1 - px_1 = Et - px = \text{const}, \quad (3.12)$$

т. е.

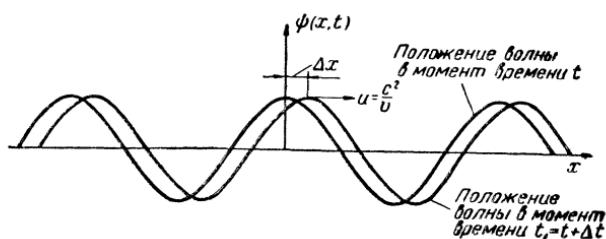
$$E\Delta t - p\Delta x = 0. \quad (3.13)$$

Отсюда находим, что скорость распространения постоянной фазы, а вместе с тем и волны в целом (фиг. 3.1) равна:

$$u = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{E}{p} = \frac{c^2}{v}. \quad (3.14)$$

Фиг. 3.1. Распространение монохроматической дебройлевской волны.

В течение времени  $\Delta t$  волна в целом перемещается на величину  $\Delta x$ . Фазовая скорость волны равна  $u = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ .



ковой плотностью все пространство. Поэтому с помощью плоской монохроматической волны лучше всего описывать движение многих частиц.

Для волнового же описания движения отдельной частицы необходимо взять не одну монохроматическую волну, а набор волн, обладающих близкими частотами. С помощью набора волн можно построить такой волновой пакет, результирующая амплитуда которого оказывается заметно отличной от нуля лишь в некоторой небольшой области пространства, которую можно связать с местоположением частицы. Кроме того, оказывается, что максимум результирующей амплитуды волнового пакета («центр тяжести» группы волн) распространяется с групповой скоростью меньшей, чем скорость света, причем для добройлевских волн групповая скорость совпадает со скоростью частицы.

Для того чтобы это показать, образуем волновой пакет из суперпозиции (т. е. набора) плоских волн, для которых волновое число  $k$  изменяется в пределах от  $k_0 - \frac{\Delta k}{2}$  до  $k_0 + \frac{\Delta k}{2}$ :

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} a(k) e^{-i(\omega t - kx)} dk. \quad (3.15)$$

Частота  $\omega$  является функцией  $k$ , причем мы пока что не будем конкретизировать эту зависимость. Для простоты предположим, что в этом интервале амплитуда  $a(k)$  остается постоянной и равной  $a(k) = \frac{A}{\Delta k}$ . Разложим, далее, частоту  $\omega(k)$  в ряд Тейлора в окрестности точки  $k = k_0$ :

$$\omega(k) = \omega_0 + (k - k_0) \omega'_0 + \frac{(k - k_0)^2}{2} \omega''_0 + \dots, \quad (3.16)$$

где  $\omega_0 = \omega(k_0)$ ;  $\omega'_0 = \left( \frac{\partial \omega}{\partial k} \right)_{k=k_0}$  и т. д., а также, ограничиваясь членами первого порядка малости относительно  $\Delta k = k - k_0$ , найдем:

$$\omega(k) = \omega_0 + (k - k_0) \omega'_0 + \dots = \omega_0 + \omega_1 + \dots, \quad (3.17)$$

причем отброшенный член второго порядка малости равен

$$\omega_2(k) = \frac{(k - k_0)^2}{2} \omega''_0. \quad (3.17a)$$

Учитывая лишь члены первого порядка малости, в результате интегрирования (3.15) по  $dk$ , получаем:

$$\psi(x, t) = Be^{-i(\omega_0 t - \omega_1 x)}, \quad (3.18)$$

причем амплитуда волнового пакета  $B$  равна:

$$B = A \sin \xi/\xi, \quad \xi = \frac{\Delta k}{2} (x - \omega'_0 t). \quad (3.19)$$

Из этого выражения следует, что амплитуда  $B$  не остается постоянной ни в пространстве, ни во времени.

Чтобы определить скорость движения волнового пакета в целом, т. е. групповую скорость  $\bar{u}$ , мы должны положить

$$\xi = \frac{\Delta k}{2} (x - \omega'_0 t) = \text{const}. \quad (3.20)$$

Тогда, взяв производную по времени  $t$  и учитывая, что при этом  $\frac{\partial \xi}{\partial t} = 0$ , мы получим выражение для групповой скорости

$$\bar{u} = \frac{\partial x}{\partial t} = \omega'_0. \quad (3.21)$$

Рассмотрим теперь пространственное распределение волнового пакета. Полагая при этом  $t = 0$ , мы будем иметь  $\xi = \frac{\Delta k}{2} x$ . Квадрат амплитуды волнового пакета

$$B^2 = A^2 \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2}$$

достигает главного максимума в точке  $\xi = 0$

$$B^2(0) = A^2.$$

Относительные максимумы (по модулю) в остальных точках  $\xi = \pm \frac{3\pi}{2}, \pm \frac{5\pi}{2}$  и т. д. будут соответственно уменьшаться:

$$B^2\left(\pm \frac{3\pi}{2}\right) = \frac{4}{9\pi^2} A^2, \quad B^2\left(\pm \frac{5\pi}{2}\right) = \frac{4}{25\pi^2} A^2 \text{ и т. д.,}$$

причем в точках  $\pm \pi, \pm 2\pi$  и т. д. квадрат амплитуды обращается в нуль.

Благодаря этому мы можем считать, что область локализации основной части волнового пакета  $\Delta x$  находится в окрестности главного максимума. Конкретно примем, что эта область соответствует половине расстояния  $\xi$  между первыми нулями функции  $B = A \sin \xi/\xi$  ( $\xi_0 = \pm \pi$ ). Тогда получаем, что

$$\Delta \xi = \frac{1}{2} \cdot 2\xi_0 = \frac{\Delta k \Delta x}{2} = \pi$$

и, следовательно,  $\Delta k \Delta x = 2\pi$ . Поскольку волновая функция фактически отлична от нуля и за пределами этой основной части пакета, то более правильно область локализации волнового пакета

$\Delta k$  и интервал волновых чисел  $\Delta k$  связать друг с другом неравенством

$$\Delta k \Delta x \geq 2\pi. \quad (3.22)$$

Из этого соотношения следует, что чем шире область пространственной локализации любого волнового процесса  $\Delta x$ , тем уже должен быть интервал  $\Delta k$  волновых чисел, описывающих данную локализацию. В частности, из (3.22) следует и то, что монохроматическая плоская волна ( $\Delta k = 0$ ) не может описать локализованного в пространстве волнового процесса, ибо для монохроматической волны ( $\Delta k = 0$ ) область локализации распространяется на все пространство ( $\Delta x \rightarrow \infty$ ).

Рассмотрим еще временную локализацию волнового пакета (3.19). Полагая в выражении для переменной  $\xi$  аргумент  $x = 0$ , т. е. считая, что  $\xi = -\frac{\Delta k}{2} \frac{\partial \omega}{\partial k} t = -\frac{\Delta \omega}{2} t$ , и проводя рассуждения, аналогичные предыдущим, мы приедем к неравенству

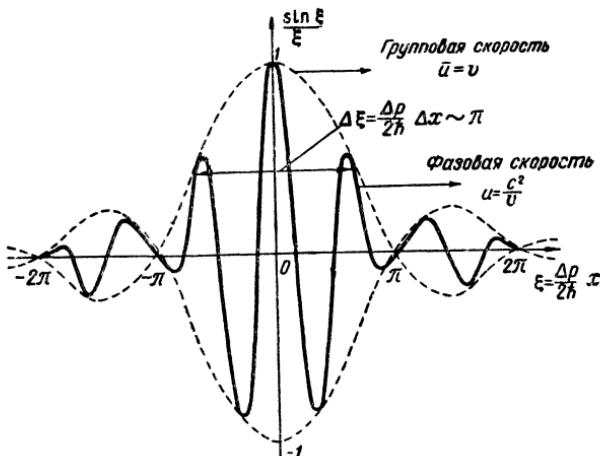
$$\Delta \omega \Delta t \geq 2\pi. \quad (3.23)$$

Из формулы (3.23) следует, что короткому по времени  $\Delta t$  сигналу соответствует широкий интервал спектра частот  $\Delta \omega$ , и, наоборот, вполне определенная частота ( $\Delta \omega = 0$ ) соответствует волновому процессу, безгранично протяженному во времени ( $\Delta t \rightarrow \infty$ ).

Полученные нами соотношения взаимной связи интервалов  $\Delta k$  и  $\Delta x$  [см. (3.22)], а также  $\Delta \omega$  и  $\Delta t$  [см. (3.23)] справедливы для любых волновых процессов независимо от того, какова их природа. В частности, несовместимость острой локализации волнового процесса во времени с узким спектром частот — явление, хорошо известное и в оптике (ширина полосы) и в радиотелеграфии (радиоприемник с остреселективной настройкой  $\Delta \omega \rightarrow 0$  не в состоянии принять радиосигналы, короткие во времени) и т. д.

Рассмотрим, наконец, влияние отброшенных нами членов разложения  $\omega(k)$  в ряде Тейлора (3.16) на волновой процесс. Мы отбросили при нашем разложении  $\omega$  члены второго порядка, равные  $\omega_2$  [см. (3.17а)]. Очевидно, что такое приближение физически не всегда оправдано. Действительно, в условиях отсутствия дисперсии ( $\omega_2 = 0$ ), когда все монохроматические волны, образующие волновой пакет, распространяются с одинаковой фазовой скоростью [см. (3.18)], начальная форма волнового пакета с течением времени не изменяется, а максимум его амплитуды перемещается с групповой скоростью равной фазовой.

Если же дисперсия отлична от нуля ( $\omega_2 \neq 0$ ), т. е. в случае, когда фазовая скорость отдельных монохроматических волн, со-



Фиг. 3.2. Форма волнового пакета при  $t=0$  для дебройлевских волн ( $\Delta k = \frac{\Delta p}{\hbar}$ ).

ставляющих волновой пакет, будет различной, то для достаточно больших времен начальная конфигурация пакета с течением времени начнет изменяться, или, как говорят, пакет расплывается.

Нетрудно оценить время расплывания волнового пакета. Для этого нам необходимо учесть при вычислении интеграла (3.15) квадратичный член разложения Тейлора (3.17а), отброшенный нами в первом приближении. Учет этого члена приводит к дополнительной фазе

$$\Delta\xi \sim \frac{(\Delta k)^2}{2} \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} t, \quad (3.24)$$

которая оказывается существенной, если достигает порядка  $\pi^1$ . Отсюда для времени  $t = \Delta t$  начала расплывания волнового пакета получаем значение

$$\Delta t \cong \frac{2\pi}{(\Delta k)^2} \frac{1}{\partial^2 \omega / \partial k^2}. \quad (3.25)$$

Таковы некоторые общие свойства волновых процессов, описываемых группой волн

Применим теперь полученные нами выводы к дебройлевским волнам (фиг. 3.2). Прежде всего обратим внимание на то, что амплитуда пакета практически отлична от нуля в небольшой области пространства, которую можно связать с местоположением частицы. Далее, в частном случае дебройлевских волн ( $E = \hbar\omega$  и  $p = \hbar k$ ) нетрудно убедиться в том, что групповая

<sup>1</sup> Как известно, в функции синуса мы можем отбросить фазу только в том случае, если она много меньше  $\pi$ .

скорость перемещения пакета как целого [см. (3.21)]

$$\bar{u} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{c^2 p}{E} = v \quad (3.26)$$

точно равна скорости  $v$  движения самой частицы<sup>1</sup>. Таким образом, полученные результаты открывают возможность сопоставить движение главного максимума волнового пакета (центра тяжести) с движением отдельных частиц. Поэтому, в частности, положение частицы в пространстве можно характеризовать квадратом амплитуды  $\psi$ -волны, т. е. величиной  $B^2 = \psi^* \psi$ , причем положение частицы в пространстве и ее импульс мы можем предсказать лишь с некоторыми отклонениями  $\Delta x$  и  $\Delta p$ . Заметим, что эти величины не могут быть выбраны малыми независимо друг от друга. Действительно, согласно формуле (3.22) для произведения величин  $\Delta x$  и  $\Delta p$  мы получаем соотношение

$$\Delta x \Delta p \geq h, \quad (3.27)$$

получившее название соотношения неопределенности Гейзенберга<sup>2</sup>. Мы еще вернемся к более строгому обоснованию этого весьма важного соотношения. Пока лишь укажем, что соотношение неопределенностей в квантовой теории является проявлением корпускулярно-волнового дуализма. Согласно соотношению неопределенностей всегда имеют место неточности или ошибки в теоретическом предсказании координаты и импульса, причем всякая локализация частицы связана с неизбежным размазыванием ее импульса. Очевидно, что это обстоятельство делает невозможным предвычислить классическую траекторию движения микрочастиц, т. е. квантовая теория вскрывает принципиально новые свойства микрообъектов, не укладывающихся в рамки обычных классических представлений движения материальных точек.

Далее необходимо выяснить, можно ли отождествить  $\psi$ -волны со структурой частиц, или эти волны характеризуют только их возможное движение.

Первая интерпретация связи между корпускулой и волной была предложена Шредингером. Согласно его гипотезе, частица должна представлять собой образование из волн, причем плотность распределения такого сгустка волн в пространстве равна  $\psi^* \psi$ .

<sup>1</sup> При дифференцировании по импульсу следует учесть, что энергия для свободной частицы равна  $E = c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$ . Те же самые выражения для групповой скорости мы получим и в нерелятивистском приближении, если положим  $E = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0}$  и  $p = m_0 v$ .

<sup>2</sup> Заметим, что при движении в пространстве таких соотношений будет три. Аналогично из (3.23) для дебройлевских волн можно получить и так называемое четвертое соотношение неопределенности  $\Delta E \Delta t \geq h$ .

Таким образом, по Шредингеру, волновая функция  $\psi$  связана непосредственно со структурой микрочастицы. Однако такая интерпретация волновой функции оказалась несостоятельной.

Действительно, хотя теоретически всегда возможно с помощью суперпозиции волн образовать волновой пакет с протяженностью в пространстве порядка радиуса частицы (например, электрона), однако, как мы показали, фазовая скорость каждой монохроматической волны, образующей волновой пакет, различна. Благодаря этому волновой пакет с течением времени начнет расплываться.

Найдем время расплзания волнового пакета, составленного из дебройлевских волн. Квадратичный член ряда Тейлора (3.17а), определяющий дисперсию, будет в этом случае равен

$$\frac{\partial^2\omega}{\partial k^2} = \hbar \frac{\partial^2 E}{\partial p^2}. \quad (3.28)$$

Ограничиваюсь для простоты нерелятивистским приближением ( $p \ll m_0 c$ ), имеем:

$$\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{p}{m_0}, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial p^2} = \frac{1}{m_0}. \quad (3.29)$$

Для оценки времени расплывания волнового пакета согласно (3.25) и соотношению неопределенности (3.27) получаем выражение

$$\Delta t \approx \frac{2\pi\hbar}{(\Delta p)^2} \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial p^2}} \approx \frac{m_0}{\hbar} (\Delta x)^2. \quad (3.30)$$

В случае макроскопической частицы, масса которой равна, например, 1 г и размер  $\Delta x = 0,1$  см, время расплывания чрезвычайно велико  $\Delta t \sim 10^{25}$  сек, т. е. такой волновой пакет фактически не будет расплываться.

В случае же микрочастицы, например, электрона  $m_0 \approx 10^{-27}$  г,  $\Delta x \sim 10^{-13}$  см, волновой пакет расплывается практически мгновенно  $\Delta t \sim 10^{-26}$  сек.

Таким образом, если стоять на точке зрения гипотезы Шредингера об электроне как сгустке волн, «размазанном» в пространстве, то оказывается, что электрон не может представлять собой устойчивое образование.

Кроме того, невозможно объяснить в согласии с экспериментальными данными явление дифракции, если пучок электронов заменить множеством волновых пакетов. Поэтому предложенная Шредингером интерпретация волновой функции, связывающая ее со структурой частицы, была отвергнута.

В настоящее время принята другая, а именно статистическая интерпретация волновой функции, предложенная Максом Борном.

Согласно этой интерпретации квадрат модуля волновой функции, т. е. величина  $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ , характеризует плотность вероятности нахождения электрона в различных точках пространства. Квадрат модуля волновой функции  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)$  равен плотности вероятности обнаружить частицу в момент времени  $t$  в точках с координатами, лежащими в промежутке  $x$  и  $x + \Delta x$ .

Статистическая интерпретация, предложенная Борном, не связывает волновую функцию со структурой самой частицы, и, в частности, электрон может оставаться вообще точечным.

При изменении волновой функции  $\psi$  со временем изменяется только вероятность нахождения электрона в различных точках пространства. В свете этого расплывание волнового пакета не противоречит устойчивости самой частицы. В предельном случае монохроматической волны ( $\Delta p = 0$ ) частица равновероятно может быть обнаружена в любой точке пространства.

При наличии многих электронов статистическая интерпретация квантовой механики не встречает каких-либо принципиальных трудностей. В этом случае величину  $f = \psi^* \psi$  следует рассматривать как функцию распределения (в отличие от классической статистики она не зависит от температуры). Дифракционную картину пучка электронов можно интерпретировать следующим образом: светлые пятна соответствуют максимуму  $f = |\psi|^2$ , а вместе с тем и наибольшему числу электронов, которые пойдут по соответствующему направлению. Вероятность же движения электронов по направлению темных пятен, наоборот, будет наименьшей.

Серьезные трудности в статистической интерпретации волновой функции, данной Борном, возникли при описании движения одного электрона.

Развивая опыты С. И. Вавилова с квантовыми флюктуациями фотонов (§ 2), советские физики Л. Биберман, Н. Сушкин, В. Фабрикант<sup>1</sup> показали, что по мере уменьшения интенсивности пучка электронов дифракционная картина начинает становиться все менее отчетливой, и, наконец, когда пучок будет состоять из отдельно летящих электронов, на экране возникает не дифракционная картина, а изображение отдельных точек.

Однако если вслед за одним электроном в течение достаточно длительного времени пропускать и другие, то одиночные точки на экране будут постепенно сливаться, образуя в совокупности дифракционную картину, совпадающую с дифракционной кар-

---

<sup>1</sup> См.: Л. Биберман, Н. Сушкин, В. Фабрикант. ДАН СССР, 66, 185 (1949). Аналогичные опыты по дифракции отдельных фотонов были выполнены венгерским физиком Л. Яноши. «Вопросы философии», № 4, 98 (1958).

тиной, возникающей от одновременного пропускания многих электронов<sup>1</sup>.

Эти опыты еще раз демонстрируют несостоятельность гипотезы «размазанного» электрона, поскольку в них отдельный электрон сохраняет свои корпускулярные свойства, а волновая теория может предсказать лишь вероятность его пребывания в том или ином месте пространства.

Отметим также, что волновая теория не может объяснить, почему электрон попадает именно в точку  $M$  дифракционного кольца, а не в точку  $N$ , если вероятности попадания в обе эти точки, вычисленные по волновой теории, оказываются одинаковыми. Вокруг этого вывода разгорелись большие методологические дискуссии.

Одна из попыток объяснить некоторую «свободу» поведения электрона основана на введении так называемого принципа дополнительности (Гейзенберг, Бор и др.).

Согласно принципу дополнительности соотношение неопределенности возникнет благодаря тому, что воздействие наблюдателя на микрообъект нельзя свести к нулю. Это можно проиллюстрировать с помощью следующего мысленного (т. е. пока что технически неосуществимого) эксперимента. Допустим, что мы хотим определить положение электрона с помощью ультрамикроскопа, т. е. такого прибора, который позволяет фиксировать положение электрона, используя для этого пучок света с соответствующей длиной волны.

Если электрон будет двигаться на таком расстоянии от объектива микроскопа, что угол между падающим и рассеянным пучком света с длиной волны  $\lambda$  окажется равным  $\varphi$ , то согласно законам оптики его координату в направлении, лежащем в плоскости, параллельной плоскости объектива, можно измерить с точностью до величины

$$\Delta x \sim \frac{\lambda}{\sin \varphi}. \quad (3.31)$$

Однако в силу того что свет обладает импульсом  $p = \frac{h}{\lambda}$ , часть последнего будет передаваться электрону (эффект Комptonа), и поэтому импульс электрона в том же направлении можно также определить лишь с некоторой точностью

$$\Delta p_x \sim \frac{h}{\lambda} \sin \varphi, \quad (3.32)$$

<sup>1</sup> Это напоминает до некоторой степени стрельбу по мишени, когда попадание одной пули дает как будто бы случайную отметку. Однако при большом числе выстрелов можно выявить некоторый закон попадания (гауссов распределение), который в применении к отдельному выстрелу дает лишь вероятность попадания в ту или другую точку (см. § 5).

которая в произведении с  $\Delta x$  и дает соотношение неопределенности (3.27).

Из равенства (3.31) видно, что для более точного определения координаты электрон следует освещать светом с возможно меньшей длиной волны  $\lambda$ . Тогда, как видно из (3.32), чем меньше  $\lambda$ , тем больший импульс будет получать электрон. Таким образом мы не можем сделать одновременно ошибки в изменении координаты и импульса сколь угодно малыми (принцип дополнительности). Отсюда делается вывод о том, что наши познания микромира должны быть вообще якобы принципиально ограничены некоторым, пусть малым, но конечным пределом, поскольку микроструктура измерительной установки (в данном примере кванты света) вносит элементы неконтролируемого воздействия на объект (т. е. на электрон), определяемые соотношением неопределенности.

Основная методологическая ошибка, которую совершают сторонники принципа дополнительности, связана с тем обстоятельством, что они абсолютизируют выводы квантовой механики и постулируют вообще запрет объективного объяснения статистических закономерностей микромира по любым теориям.

Хотя в опытах с дифракцией отдельно летящих электронов, анализируя попадание электрона в определенную точку мишени, можно определить (правда, для прошедшего момента времени) его координату и импульс с большей точностью, чем точность, предсказываемая соотношением неопределенности<sup>1</sup>, тем не менее мы утверждаем, что все попытки подвести под квантовую механику фундамент какой-либо теории с однозначной предсказуемостью (на подобие классической механики) заранее обречены на неудачу<sup>2</sup>.

Однако все же можно надеяться, что в будущей теории статистический характер (т. е. предсказуемость с некоторой вероятностью) явлений микромира должен явиться следствием проявления каких-то объективных закономерностей микромира. Квантовая механика в какой-то степени независимо от приборов и способов наблюдения и вскрывает эти закономерности.

---

<sup>1</sup> Как известно, Эйнштейн не раз высказывал критические замечания о копенгагенской интерпретации квантовой механики. Однако сделанные им попытки предвычислить более точное, чем допустимое соотношением неопределенности, значение координаты и импульса электрона оказались ошибочными. Иначе и не могло быть, так как в своем анализе он ограничивался рамками квантовой механики.

<sup>2</sup> Кстати заметим, что простота и цельность лапласовского детерминизма, как будто позволяющего до конца вскрыть все причины возникновения того или иного явления и отождествить хотя бы в принципе причинность с однозначной предсказуемостью, в действительности оказались ограниченными лишь областью применимости классической механики.

## § 4. СТАЦИОНАРНОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Теория квантов Планка, постулаты Бора, а затем и гипотеза де Бройля были важнейшими этапами в процессе развития теоретических основ физики микрочастиц. Однако эти работы явились лишь предварительным этапом для создания более общей теории движения микрочастиц, получившей название квантовой или волновой механики.

Фундаментальный шаг в этом направлении был сделан Шредингером (1926). Он предложил описывать движение микрочастиц (например, электронов) с помощью волнового уравнения.

Уравнение Шредингера можно рассматривать как своеобразное обобщение классического уравнения Гамильтона — Якоби на случай, когда дебройлевская длина волны движущейся частицы отлична от нуля. Переход от волнового уравнения Шредингера к уравнению Гамильтона — Якоби в некотором смысле аналогичен переходу от волновой оптики к геометрической.

**Получение уравнения Шредингера.** Уравнение Шредингера, по существу, представляет собой постулат нерелятивистской квантовой механики.

Подчеркнем, что ни о каком сколько-нибудь строгом выводе этого уравнения не может быть и речи, поскольку, вообще говоря, нельзя построить любую новую теорию, базируясь лишь на старых представлениях. Тем не менее покажем, каким образом можно прийти к уравнению Шредингера, производя разумное обобщение волнового уравнения, известного, например, в классической электродинамике на случай дебройлевских волн.

С этой целью возьмем волновое уравнение в общем виде

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0. \quad (4.1)$$

Здесь функция  $\psi$  описывает волновой процесс, распространяющийся со скоростью  $u$ . Если волна является монохроматической, то решение уравнения (4.1) можно искать в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega t}\psi(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

где  $\omega = 2\pi\nu$  — круговая частота, а пространственная часть  $\psi(\mathbf{r})$  волновой функции подчиняется уравнению

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + \frac{\omega^2}{u^2}\psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.3)$$

В последнем уравнении вместо двух параметров  $\omega$  и  $u$  мы можем ввести только один, а именно длину волны

$$\lambda = \frac{2\pi u}{\omega}. \quad (4.4)$$

Тогда

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.5)$$

Для того чтобы из этого волнового уравнения, имеющего, вообще говоря, универсальный характер, получить волновое уравнение, позволяющее описывать волновое движение электронов, подставим сюда вместо  $\lambda$  выражение для дебройлевской длины волны

$$\lambda = \frac{\hbar}{m_0 v} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (4.6)$$

Учитывая далее закон сохранения энергии

$$\frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) = E = \text{const},$$

находим

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - V(\mathbf{r})]. \quad (4.7)$$

Подставляя это выражение в уравнение (4.5), получаем стационарное (т. е. не зависящее от времени) уравнение Шредингера

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - V(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.8)$$

Полная волновая функция, зависящая как от пространственных, так и от временной координат, может быть найдена с помощью формулы (42). Полагая  $\omega = E/\hbar$ , имеем<sup>1</sup>:

$$\psi(t) = e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \psi. \quad (4.9)$$

Комплексно сопряженная волновая функция в этом случае равна:

$$\psi^*(t) = e^{i \frac{E}{\hbar} t} \psi^*, \quad (4.9a)$$

причем ее пространственная часть также удовлетворяет уравнению (4.8).

**Условия, налагаемые на волновые функции. Собственные функции и собственные значения.** Согласно Борну, волновой функции  $\psi(t)$  следует дать статистическую (вероятностную) интерпретацию. В частности, квадрат модуля  $\psi^*(t)\psi(t) = \psi^*\psi$  играет роль функции распределения и характеризует плотность вероятности обнаружить частицу в момент времени  $t$  в объеме пространства с координатами, лежащими между  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ .

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем волновые функции, зависящие от координат и от времени, будем записывать в виде  $\psi(t)$ , а волновые функции, содержащие в качестве аргумента только координаты, — в виде  $\psi$ .

Если плотность вероятности  $\psi^*\psi$  отлична от нуля только в конечной части пространства, то можно с достоверностью считать, что частица локализована где-то в этой области, т. е. вероятность обнаружить там частицу должна равняться единице

$$\int \psi^*\psi d^3x = 1. \quad (4.10)$$

Выражение (4.10) называется **условием нормировки**. Следует заметить, что не всегда область отличной от нуля плотности вероятности будет ограниченной. В некоторых случаях (простейший из них — свободное движение частицы) величина  $\psi^*\psi$  не обращается в нуль во всем пространстве. В таких случаях интеграл  $\int \psi^*\psi d^3x$  расходится и условие нормировки требует несколько другой формулировки (см. ниже).

Перейдем теперь к общему анализу уравнения Шредингера. Уравнение Шредингера (4.8) представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Его решение должно напоминать решение некоторых классических задач математической физики, например уравнения колебания струны и т. д.

На волновую функцию  $\psi$ , как на решение, удовлетворяющее уравнению второго порядка типа Штурма—Лиувилля, должны быть наложены следующие условия. Она должна быть непрерывной и иметь непрерывную производную<sup>1</sup>; кроме того, она должна быть однозначной и конечной во всем пространстве, а также удовлетворять определенным граничным условиям.

Эти требования приводят к тому, что решения волновых уравнений, удовлетворяющие перечисленным выше условиям, существуют, вообще говоря, не при любых, а только при некоторых значениях параметра, получивших название **собственных значений**; в данном случае таким параметром является энергия  $E$  с собственными значениями

$$E_1, E_2, E_3, \dots .$$

Соответствующие этим собственным значениям решения волнового уравнения

$$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$$

называются **собственными функциями**.

Возможные значения энергии образуют так называемый **энергетический спектр**. Ниже мы увидим, что если

---

<sup>1</sup> Требование непрерывности волновой функции и ее производной приводит, в частности, к непрерывности плотности заряда и плотности тока [см. ниже (5.20) и (5.21)].

движение частицы не ограничено в пространстве, то ее энергетический спектр будет непрерывным. Если же положение частицы в пространстве ограничено, то энергетический спектр будет дискретным.

Покажем, что собственные функции  $\psi_n$  будут удовлетворять условию ортонормированности<sup>1</sup>

$$\int \psi_{n'}^* \psi_n d^3x = \delta_{nn'}, \quad (4.11)$$

где  $\delta_{nn'}$  — символ Кронекера — Вейерштрасса, равный единице при  $n' = n$  (условие нормировки) и равный нулю при  $n' \neq n$  (условие ортогональности). Чтобы показать это, напишем уравнение Шредингера для  $\psi_n$  и  $\psi_{n'}$ :

$$\nabla^2 \psi_n + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E_n - V) \psi_n = 0, \quad (4.12)$$

$$\nabla^2 \psi_{n'}^* + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E_{n'} - V) \psi_{n'}^* = 0. \quad (4.13)$$

Умножая первое из них на  $\psi_{n'}^*$ , а второе на  $(-\psi_n)$  и складывая затем первое со вторым, получаем:

$$\psi_{n'}^* \nabla^2 \psi_n - \psi_n \nabla^2 \psi_{n'}^* + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E_n - E_{n'}) \psi_{n'}^* \psi_n = 0. \quad (4.14)$$

Отсюда, учитывая, что

$$\psi_{n'}^* \nabla^2 \psi_n - \psi_n \nabla^2 \psi_{n'}^* = \operatorname{div} \mathbf{B},$$

где

$$\mathbf{B} = \psi_{n'}^* \nabla \psi_n - \psi_n \nabla \psi_{n'}^*,$$

после интегрирования (4.14) по всему пространству, находим

$$\int \operatorname{div} \mathbf{B} d^3x + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E_n - E_{n'}) \int \psi_{n'}^* \psi_n d^3x = 0. \quad (4.15)$$

Принимая во внимание стремление  $\psi$ -функции на бесконечности к нулю, получаем<sup>2</sup>:

$$\int \operatorname{div} \mathbf{B} d^3x = \oint B_n dS = 0,$$

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем число интегралов должно равняться числу дифференциалов, а интеграл, стоящий без пределов, следует брать по каждой переменной в интервале от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

<sup>2</sup> Поверхность  $S=4\pi r^2$  стремится к бесконечности при  $r \rightarrow \infty$ . Поэтому данный интеграл обращается в нуль, когда волновая функция  $\psi$  при  $r \rightarrow \infty$  стремится к нулю быстрее, чем  $r^{-1}$ . Для дискретного спектра это условие всегда выполняется, так как волновая функция  $\psi$  на бесконечности обращается в нуль, как правило, по экспоненциальному закону. Случай же непрерывного спектра мы исследуем особо.

т. е. вместо (4.15) имеем:

$$(E_n - E_{n'}) \int \psi_{n'}^* \psi_n d^3x = 0. \quad (4.16)$$

Предположим теперь, что  $E_n \neq E_{n'}$  (т. е.  $n' \neq n$ ); тогда согласно (4.16) должно выполняться равенство (условие ортогональности)

$$\int \psi_{n'}^* \psi_n d^3x = 0. \quad (4.17)$$

Если же  $n' = n$  (или  $E_n = E_{n'}$ ), то последний интеграл отличен от нуля; мы можем потребовать, чтобы он равнялся единице (условие нормировки)

$$\int \psi_n^* \psi_n d^3x = 1. \quad (4.18)$$

Таким образом, собственные функции  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ , соответствующие собственным значениям  $E_1, E_2, E_3, \dots$ , действительно обладают свойством ортонормированности (4.11), являющимся одним из важнейших свойств собственных функций.

#### Примечание

Условия ортонормированности (4.17) и (4.18) получены в предположении, что каждому собственному значению энергии соответствует только одно собственное значение волновой функции  $\psi_n$ . Этот случай носит название невырожденного

При наличии же вырождения, когда одному и тому же значению энергии  $E_n$  соответствуют несколько волновых функций (например, две)  $\psi_n'$  и  $\psi_n''$ , они могут оказаться и неортогональными друг к другу, т. е.

$$\int \psi_n'^* \psi_n'' d^3x = S \neq 0.$$

Тогда составим из них такие линейные комбинации (в данном случае две), что новые волновые функции будут ортогональными друг к другу.

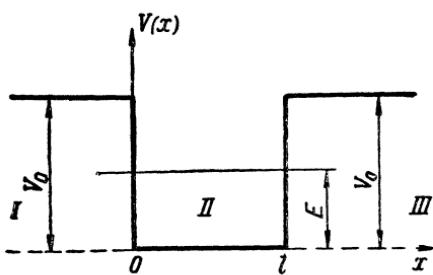
Например, в случае вещественности величины  $S$  такими комбинациями являются следующие

$$\psi_{n1} = \frac{\psi_n' + \psi_n''}{\sqrt{2(1+S)}}, \quad \psi_{n2} = \frac{\psi_n' - \psi_n''}{\sqrt{2(1-S)}}.$$

Поэтому при наличии вырождения мы можем всегда выбрать волновые функции таким образом, что условие ортонормированности примет вид

$$\int \psi_{n'm'}^* \psi_{nm} d^3x = \delta_{nn'} \delta_{mm'}.$$

Один из наиболее важных примеров вырожденных функций встретится в § 12 (задача о роторе).



Фиг. 4.1. Движение частицы в потенциальной яме.

Частицы в потенциальной яме. В качестве примера определения собственных значений и собственных функций рассмотрим движение частицы в одномерной потенциальной яме.

Поскольку нас сейчас интересует главным образом методическая сторона задачи, выберем простейшую зависимость потенциальной энергии от расстояния (фиг. 4.1):

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{при } -\infty < x < 0 \\ 0 & \text{при } 0 < x < l \\ V_0 & \text{при } l < x < \infty \end{cases} \quad (4.19)$$

Тогда уравнение Шредингера для области II ( $E > V = 0$ , потенциальная яма) принимает вид

$$\Psi'' + k^2 \Psi_{II} = 0, \quad (4.20)$$

где

$$\Psi'' = \frac{d^2 \Psi}{dx^2}, \quad a$$

$$k = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} E} = \frac{p}{\hbar} > 0. \quad (4.20a)$$

Заметим, что в данной задаче случай  $E < 0$  не имеет физического смысла.

Общее решение уравнения (4.20), носящее колебательный характер, будет:

$$\Psi_{II} = B_{II} \cos kx + A_{II} \sin kx. \quad (4.21)$$

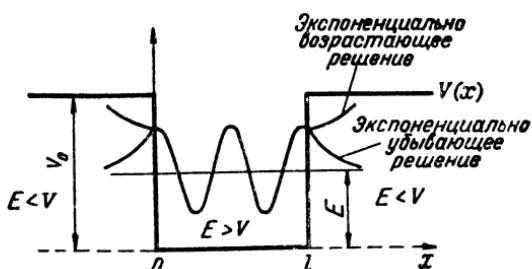
Уравнение Шредингера для областей I и III имеет вид:

$$\Psi'' + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V_0) \Psi = 0. \quad (4.22)$$

Здесь следует различать два случая. В первом случае ( $E > V_0$ ) решение в этих областях также будет носить колебательный характер, определяемый уравнением (4.21), причем величина  $k_1$  имеет значение

$$k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 (E - V_0)}.$$

Каких-либо ограничений на бесконечности для волновой функции при этом вводить не следует, и поэтому энергия  $E$  может прини-



Фиг. 4.2. Волновая функция при некотором значении  $E$ .

За ось абсцисс для волновой функции взят энергетический уровень.

мать любые непрерывные значения. Однако случай непрерывного спектра лучше исследовать не на этом примере (наличие потенциальной ямы только усложнит в математическом отношении задачу, но не изменит общего характера решения), а на примере свободного движения частицы (см. ниже).

Во втором случае ( $E < V_0$  — потенциальный барьер) решение уравнения (4.22) имеет экспоненциальный характер, и поэтому его общее решение может быть представлено в виде

$$\psi_{I, III} = A_{I, III} e^{\kappa x} + B_{I, III} e^{-\kappa x}, \quad (4.23)$$

где

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{\hbar^2} 2m_0 (V_0 - E)} = \frac{|p|}{\hbar} > 0. \quad (4.24)$$

Заметим, что волновая функция при произвольном значении энергии ( $0 < E < V_0$ ) внутри потенциального барьера содержит как экспоненциально возрастающее, так и экспоненциально убывающее решения (фиг. 4.2). Поэтому мы должны выбрать такие значения  $E$ , при которых экспоненциально возрастающие решения внутри потенциального барьера отсутствуют.

Для этого мы должны потребовать, чтобы в области I ( $x < 0$ ) коэффициент  $B_1 = 0$ , а в области III ( $x > l$ ) коэффициент  $A_{III} = 0$ <sup>1</sup>.

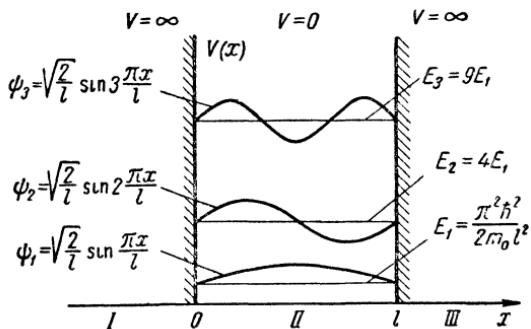
Тогда

$$\psi_I = A_I e^{-\kappa|x|}, \quad \psi_{III} = B_{III} e^{-\kappa x} = B e^{-\kappa(x-l)}, \quad (4.25)$$

причем в последней формуле ради простоты мы положили

$$B_{III} = B e^{\kappa l}.$$

<sup>1</sup> Заметим, что при  $E < V_0$  число неизвестных коэффициентов у волновых функций будет меньше, чем число налагаемых условий. Поэтому решения станут возможны лишь при определенных значениях  $E$ , что приводит к дискретности спектра.



Фиг. 4.3. Частица в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.

Сшивая решения<sup>1</sup> на границах областей I и II ( $x = 0$ ), а также II и III ( $x = l$ ) при условии, что экспоненциально возрастающее решение обращается в нуль, находим уравнение для определения собственных значений энергии  $E$ .

Еще несколько упростим нашу задачу, а именно потребуем, чтобы потенциальная энергия  $V_0$ , а вместе с тем и величина  $k$  обратились в бесконечность [фиг. 4.3].

Тогда, как видно из (4.25),  $\psi_I = \psi_{III} = 0$  и поэтому граничные условия для решения (4.21) внутри потенциальной ямы (область II) принимают вид:

$$\psi_{II} = 0 \text{ при } x = 0, \quad (4.26)$$

$$\psi_{II} = 0 \text{ при } x = l. \quad (4.27)$$

Волновая функция (4.21) удовлетворяет этим граничным условиям, когда  $B_{II} = 0$  и

$$\sin kl = 0. \quad (4.28)$$

Из (4.28) следует

$$kl = \pi n, \quad (4.29)$$

где  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ . Значение  $n = 0$  мы исключаем из рассмотрения, так как при этом волновая функция тождественно обращается в нуль. Точно так же отрицательные значения  $n$  могут быть опущены, поскольку волновые функции при отрицательных значениях  $n$  равны волновым функциям с положительным  $n$ , но взятыми с обратным знаком. Учитывая, что

$$k^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} E,$$

получаем следующее выражение, определяющее спектр энергии (собственные значения)

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_0 l^2}; \quad (4.30)$$

<sup>1</sup> При сшивании решений мы должны в соответствующей точке приравнять сами функции, а также их первые производные.

соответствующие этим значениям энергии волновые функции (собственные функции) равны:

$$\Psi_n = A_n \sin \pi n \frac{x}{l}, \quad (4.31)$$

причем коэффициент  $A_n$  может быть найден из условия нормировки

$$\int_0^l \Psi_n^2 dx = A_n^2 \int_0^l \sin^2 \pi n \frac{x}{l} dx = \frac{l}{2} A_n^2 = 1.$$

Таким образом, окончательно находим:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \pi n \frac{x}{l}. \quad (4.32)$$

Волновые функции (4.32), представляющие собой собственные функции уравнения Шредингера, согласно общей теореме о собственных функциях [см. (4.17)] удовлетворяют условию ортогональности

$$\int_0^l \Psi_{n'}^* \Psi_n dx = 0 \quad \text{при } n' \neq n, \quad (4.33)$$

в чем нетрудно также убедиться простым интегрированием, подставляя сюда вместо волновой функции  $\Psi_n$  ее выражение (4.32).

Выпишем теперь некоторые конкретные собственные значения  $E_n$  и собственные функции  $\Psi_n$ , которые изображены на фиг. 4.3:

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 l^2}, \quad \Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}, \quad (4.34)$$

$$E_2 = 4E_1, \quad \Psi_2 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin 2\pi \frac{x}{l}, \quad (4.35)$$

$$E_3 = 9E_1, \quad \Psi_3 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin 3\pi \frac{x}{l}. \quad (4.36)$$

Приведенные здесь решения очень похожи на известные решения для колебания струны с закрепленными концами, которые образуют стоячие волны. Случай  $n = 1$  [см. (4.34)] соответствует основному тону, случай  $n = 2$  [см. (4.35)] — первой гармонике и т. д.

**Свободное движение частиц. Нормировка волновых функций в случае непрерывного спектра.** Рассмотрим свободное движение частицы. В простейшем одномерном случае ( $-\infty < x < \infty$ ) уравнение Шредингера

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + k^2 \Psi = 0, \quad (4.37)$$

где

$$k = \frac{p}{\hbar}, \quad (4.38)$$

имеет решение:

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \quad (4.39)$$

Для выяснения физического смысла этого решения напишем полную волновую функцию

$$\psi(t) = e^{-i\omega t}\psi = Ae^{-i(\omega t-kx)} + Be^{-i(\omega t+kx)}. \quad (4.40)$$

Отсюда видно, что первое решение  $Ae^{-i(\omega t-kx)}$  описывает движение волны в одном направлении оси  $x$ , а второе  $Be^{-i(\omega t+kx)}$  — в противоположном направлении. Ограничивааясь одной бегущей волной для стационарной части волновой функции  $\psi$ , имеем:

$$\psi = Ae^{ikx}. \quad (4.41)$$

Нетрудно убедиться, что выражение  $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx$  расходится, и, следовательно, прежний способ нормировки [см. (4.10)] требует пересмотра.

Существуют два основных способа нормировки таких функций.

В первом из них, предложенном Борном, вместо граничных условий на волновую функцию  $\psi$  накладывается условие периодичности

$$\psi(x) = \psi(x + L). \quad (4.42)$$

Введенная таким образом длина периодичности  $L$  может быть выбрана сколь угодно большой ( $L \rightarrow \infty$ ), поскольку она, как правило, не входит в конечный результат. При другом способе нормировки используется так называемая дельта-функция Дирака (см. конец этого параграфа).

Рассмотрим первый способ нормировки.

Согласно условию периодичности (4.42)

$$Ae^{ikx} = Ae^{ikx+ikL},$$

получаем, что  $e^{ikL} = 1$ .

Отсюда находим

$$k = \frac{2\pi n}{L}, \quad (4.43)$$

где  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . При этом для спектра энергии согласно (4.38) и (4.43) имеем:

$$E_n = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = -\frac{2\pi^2 \hbar^2 n^2}{m_0 L^2}. \quad (4.44)$$

Так как функция  $\psi$  является периодической на отрезке  $L$ , то условие нормировки принимает вид:

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi^* \psi dx = 1. \quad (4.45)$$

Подставляя сюда выражение (4.41) для  $\psi$ , получаем:

$$A = \frac{1}{\sqrt{L}}. \quad (4.46)$$

Поэтому нормированные решения равны

$$\psi_n = L^{-1/2} e^{ikx} = L^{-1/2} e^{-i \frac{2\pi n}{L} x}. \quad (4.47)$$

Легко показать, что функции (4.47) не только нормированы, но и ортогональны, в чем нетрудно убедиться путем непосредственного интегрирования

$$\begin{aligned} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{n'}^* \psi_n dx &= \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{-\frac{2\pi i x}{L} (n' - n)} dx = \\ &= \frac{\sin \pi (n - n')}{\pi (n - n')} = \begin{cases} 0 & \text{при } n' \neq n, \\ 1 & \text{при } n' = n. \end{cases} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Таким образом, вводя искусственным путем длину периодичности, мы делаем тем самым непрерывный спектр дискретным. Однако если в конечном результате длину  $L$  стремить к бесконечности, то этот дискретный спектр станет непрерывным. В самом деле, учитывая, что  $k = \frac{p}{\hbar} = \frac{m_0 v}{\hbar}$  и  $\Delta n = 1$  для разности  $\Delta E$  соседних энергетических уровней, находим значение

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k}{m_0} \frac{2\pi}{L} = v \frac{2\pi \hbar}{L}. \quad (4.49)$$

Отсюда непосредственно следует, что, если  $L \rightarrow \infty$ , то  $\Delta E \rightarrow 0$ , т. е. спектр энергии будет непрерывным.

Обобщим рассмотренную задачу на трехмерный случай движения свободной частицы. Уравнение Шредингера при этом следует записать в виде

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2 \right) \psi = 0. \quad (4.50)$$

Здесь, как и в одномерном случае,  $k$  определяется формулой (4.38).

Будем решать уравнение (4.50) методом разделения переменных, т. е. представим волновую функцию  $\psi$  в виде

$$\psi = \psi(x) \psi(y) \psi(z). \quad (4.51)$$

Подставляя это выражение для уравнения (4.50) и умножая полученное выражение на

$$\frac{1}{\psi} = \frac{1}{\psi(x)\psi(y)\psi(z)},$$

находим

$$\frac{\psi''(x)}{\psi(x)} + \frac{\psi''(y)}{\psi(y)} + \frac{\psi''(z)}{\psi(z)} + k^2 = 0, \quad (4.52)$$

где штрихи обозначают производные по аргументу соответствующей  $\psi$ -функции.

Последнее соотношение имеет место только в том случае, если каждая из дробей равна некоторой постоянной величине. Поэтому мы получаем независимые уравнения для каждой из  $\psi$ -функций

$$\psi''(x) + k_1^2\psi(x) = 0, \quad \psi''(y) + k_2^2\psi(y) = 0, \quad \psi''(z) + k_3^2\psi(z) = 0, \quad (4.53)$$

причем

$$k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = k^2. \quad (4.54)$$

Выбирая в качестве решений полученных уравнений (4.53) бегущие волны в некотором определенном направлении, имеем:

$$\psi(x) = Ae^{ik_1x}, \quad \psi(y) = Be^{ik_2y}, \quad \psi(z) = Ce^{ik_3z}. \quad (4.55)$$

Неизвестные постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$  определяются из условия нормировки, причем так же, как и в одномерном случае. Функции  $\psi(x)$ ,  $\psi(y)$  и  $\psi(z)$  следует считать периодическими на некоторых отрезках длины  $L$ , которые в совокупности образуют куб объема  $L^3$ :

$$\begin{aligned} \psi(x) &= L^{-1/2}e^{ik_1x}, & \psi(y) &= L^{-1/2}e^{ik_2y}, \\ \psi(z) &= L^{-1/2}e^{ik_3z}. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Здесь

$$k_1 = n_1 \frac{2\pi}{L}, \quad k_2 = n_2 \frac{2\pi}{L}, \quad k_3 = n_3 \frac{2\pi}{L}, \quad (4.57)$$

а

$$n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Энергия частицы в этом случае равна

$$E_n = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_0 L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2 n^2}{m_0 L^2}. \quad (4.58)$$

Подставляя в (4.51) соотношения (4.56), находим выражение для функции

$$\psi_{\mathbf{k}} = L^{-3/2}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = L^{-3/2}e^{i(k_1x + k_2y + k_3z)}, \quad (4.59)$$

из которого следует условие ортонормированности

$$\int \psi_{n_1' n_2' n_3'}^* \psi_{n_1 n_2 n_3} d^3x = \delta_{n_1' n_1} \delta_{n_2' n_2} \delta_{n_3' n_3}. \quad (4.60)$$

Полная волновая функция  $\psi(t)$ , зависящая как от координат, так и от времени, запишется в виде:

$$\psi(t) = L^{-\frac{1}{2}} e^{-(i/\hbar)(Et - pr)}, \quad (4.61)$$

где

$$p = \hbar k, \quad E = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (4.62)$$

Отметим попутно, что энергетический спектр в данном случае, как и при одномерном движении, оказывается непрерывным. В этом нетрудно убедиться, если по аналогии с линейной задачей найти разность энергий двух соседних уровней и положить затем  $L \rightarrow \infty$ .

При втором способе нормировки (т. е. нормировки на  $\delta$ -функцию) свободного одномерного движения

$$\psi(p) = Ae^{ipx/\hbar}, \quad \psi^*(p') = A'^* e^{-ip'x/\hbar} \quad (4.63)$$

мы должны положить

$$\int \psi^*(p') \psi(p) dx = \delta(p - p'), \quad (4.64)$$

где  $\delta$ -функцию представим через интеграл Фурье

$$\delta(p - p') = \frac{1}{2\pi} \int e^{i(p-p')\xi} d\xi. \quad (4.65)$$

Подставляя решения (4.63) в (4.64) и делая замену  $\frac{x}{\hbar} = \xi$ , имеем  $A'^* A \hbar \int e^{i(p-p')\xi} d\xi = \delta(p - p')$ . Отсюда находим, что

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad \psi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} px}. \quad (4.66)$$

Нормировка на  $\delta$ -функцию оказывается более удобной, чем нормировка Борна при исследовании непрерывного спектра в случае наличия поля<sup>1</sup>.

## § 5. НЕСТАЦИОНАРНОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Как было показано в предыдущем параграфе, решение стационарного (т. е. независящего от времени) уравнения Шредингера (4.8) сводится к определению собственных значений энергии  $E_n$  и собственных функций  $\psi_n$ . Волновая же функция некоторого

<sup>1</sup> О свойствах  $\delta$ -функции см. монографию: Д. Д. Иваненко и А. А. Соколов. Классическая теория поля. М., Физматгиз, 1951, § 1–7, а о более подробном изложении нормировки на  $\delta$ -функцию см. Квантовая механика, § 4.

состояния  $\psi_n(t)$ , зависящая как от координат, так и от времени, получалась при этом умножением  $\psi_n$  на величину  $e^{-(i/\hbar)E_n t}$ . Поэтому функция  $\psi_n(t)$  могла описывать лишь процессы, протекающие строго монохроматически (т. е. с одной фиксированной энергией).

Наряду со стационарным существует также явно зависящее от времени (полное, или нестационарное) уравнение Шредингера, позволяющее исследовать более широкий круг вопросов.

**Переход к нестационарному уравнению Шредингера.** Чтобы получить нестационарное (полное) уравнение Шредингера, необходимо в стационарном уравнении исключить энергию  $E$ , играющую роль постоянного параметра. Представим для этого стационарное уравнение Шредингера (4.8) в виде

$$E\psi(t) + \left( \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - V \right) \psi(t) = 0. \quad (5.1)$$

где

$$\psi(t) = \psi e^{-\frac{i}{\hbar}Et}.$$

Тогда, исключая из него параметр  $E$  с помощью соотношения

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = E\psi(t), \quad (5.2)$$

которое имеет место для любого значения энергии, получаем нестационарное уравнение Шредингера

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - V \right) \psi(t) = 0. \quad (5.3)$$

В этом уравнении энергия не фиксирована, и оно пригодно для описания процессов, в которых потенциальная энергия  $V$  является функцией не только координат, но и времени.

Если потенциальная энергия  $V$  от времени не зависит, то нам достаточно решить стационарное уравнение Шредингера и определить все возможные собственные значения энергии  $E_n$  и принадлежащие им собственные функции  $\psi_n$ . Волновая функция, удовлетворяющая уравнению (5.3), будет связана с этими частными решениями линейным соотношением

$$\psi(t) = \sum_n C_n e^{-(i/\hbar)E_n t} \psi_n. \quad (5.4)$$

В самом деле, подставляя (5.4) в (5.3) и учитывая, что  $C_n$  являются постоянными коэффициентами, а  $\psi_n$  удовлетворяют уравнению

$$\nabla^2 \psi_n + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E_n - V) \psi_n = 0, \quad (5.5)$$

нетрудно убедиться, что  $\psi(t)$  является общим решением уравнения (5.3), так как

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - V \right) \psi(t) = \sum_n C_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \left( E_n + \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - V \right) \psi_n = 0. \quad (5.6)$$

Монохроматическая волна является частным случаем общего решения (5.4). В этом случае мы должны положить в (5.4)

$$C_{n_0} = 1 \text{ и } C_n = 0 \text{ (если } n \neq n_0).$$

Следует также заметить, что переход от стационарного уравнения (5.1) к нестационарному (5.3) эквивалентен в сущности формальной замене энергии  $E$  величиной  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ , называемой в квантовой механике оператором энергии

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (5.7)$$

Действие этого оператора на какую-либо функцию сводится к обычному дифференцированию этой функции по времени, т. е.  $E$  является так называемым линейным дифференциальным оператором<sup>1</sup>.

Для монохроматической волны, когда

$$\psi(t) = e^{-(i/\hbar)E_n t} \psi_n,$$

имеем:

$$E\psi(t) = E_n \psi(t).$$

Отсюда видно, что энергия  $E_n$  является собственным значением оператора энергии  $E$ .

Кроме оператора энергии, в квантовой механике вводятся и другие операторы, наиболее важным из которых является оператор импульса

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}, \quad (5.8)$$

<sup>1</sup> Линейные операторы при действии на обычные функции должны удовлетворять следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} M(f_1 + f_2) &= Mf_1 + Mf_2, \\ MCf &= CMf, \end{aligned} \quad (5.7a)$$

где  $C$  — произвольная постоянная.

В качестве линейного оператора мы будем выбирать чаще всего оператор дифференцирования (соответствующие операторные величины будем обозначать прямым шрифтом). Вообще свойству (5.7а) для линейного оператора удовлетворяют и обычные функции. В качестве операторов можно выбрать также и матрицы (см. § 8).

который носит такое название потому, что его собственное значение для свободного движения частицы совпадает с классическим импульсом.

Например, действуя оператором  $\mathbf{p}$  на волновую функцию свободной частицы [см. (4.61)], получаем:

$$\mathbf{p}\psi(t) = \frac{\hbar}{i} \nabla \left\{ L^{-\frac{1}{2}} e^{-i/\hbar(Et - \mathbf{p}r)} \right\} = \mathbf{p}\psi(t).$$

В данном случае собственным значением оператора  $\mathbf{p}$  является классический импульс  $\mathbf{p}$ .

Пользуясь операторной символикой, полезной в том отношении, что она более наглядно иллюстрирует связь между квантовыми и классическими законами движения, уравнение Шредингера (5.3) можно представить в виде

$$\left( E - \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} - V \right) \psi(t) = 0. \quad (5.9)$$

Таким образом, чтобы совершить формальный переход от классической теории к квантовой, следует в классическое выражение закона сохранения энергии

$$E - \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} - V = 0$$

вместо энергии  $E$  и импульса  $\mathbf{p}$  подставить соответствующие операторные значения и подействовать ими на волновую функцию<sup>1</sup>.

Оператор  $\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0}$  называют оператором кинетической энергии  $T$ , а  $T + V$  — оператором функции Гамильтона  $H$ , который ради краткости в дальнейшем мы будем называть просто гамильтонианом.

Учитывая значения этих операторов, уравнение (5.9) можно записать еще в виде

$$(E - H)\psi(t) = 0. \quad (5.10)$$

В случае, когда потенциальная энергия  $V$  не зависит от времени, в силу соотношения

$$E\psi_n(t) = E_n\psi_n(t) \quad (5.11)$$

<sup>1</sup> Если электрон находится не только в электрическом, но и в магнитном поле, характеризуемом вектор-потенциалом  $\mathbf{A}$ , то, учитывая классическое выражение для гамильтониана, в котором при наличии магнитного поля мы должны сделать замену  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$ , нестационарное уравнение Шредингера следует записать в виде:

$$\left\{ E - \frac{\left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2}{2m_0} - e\Phi \right\} \psi(t) = 0. \quad (5.9a)$$

стационарное уравнение Шредингера приводится к форме

$$(E_n - H)\psi_n = 0. \quad (5.12)$$

Отсюда видно, что для стационарных процессов собственное значение гамильтониана равняется собственному значению энергии, точно так же, как и в классическом стационарном случае, функция Гамильтона равняется энергии частицы.

**Плотность заряда и плотность тока.** В классической электродинамике большую роль играет уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (5.13)$$

которому подчиняются плотность заряда  $\rho$  и плотность тока  $\mathbf{j}$ .

Соотношение (5.13) представляет собой по существу универсальную запись закона сохранения заряда. Чтобы это показать, умножим соотношение (5.13) на  $d^3x$  и проинтегрируем его по всему пространству

$$\int \frac{\partial \rho}{\partial t} d^3x + \int \operatorname{div} \mathbf{j} d^3x = 0. \quad (5.14)$$

Изменяя в первом интеграле порядок дифференцирования и интегрирования (это возможно, так как время здесь играет роль параметра), а во втором переходя от объемного интеграла к поверхностному, получаем:

$$\frac{d}{dt} \int \rho d^3x + \oint j_n dS = 0. \quad (5.15)$$

Если на бесконечности заряды, а также и токи отсутствуют, то поверхностный интеграл обращается в нуль, и мы будем иметь закон сохранения заряда

$$e = \int \rho d^3x = \text{const}. \quad (5.16)$$

Найдем теперь квантовые выражения для плотности заряда и плотности тока. Обратимся с этой целью к уравнению Шредингера (5.3), которое запишем в виде

$$\frac{\partial \psi(t)}{\partial t} - \frac{i\hbar}{2m_0} \nabla^2 \psi(t) + \frac{iV}{\hbar} \psi(t) = 0. \quad (5.17)$$

Аналогично для комплексно сопряженного уравнения имеем:

$$\frac{\partial \psi^*(t)}{\partial t} + \frac{i\hbar}{2m_0} \nabla^2 \psi^*(t) - \frac{iV}{\hbar} \psi^*(t) = 0. \quad (5.18)$$

Умножая первое из них на  $\psi^*(t)$ , а второе на  $\psi(t)$  и затем складывая оба уравнения, получаем:

$$\frac{\partial \psi^*(t) \psi(t)}{\partial t} + \frac{i\hbar}{2m_0} \nabla \{\psi(t) \nabla \psi^*(t) - \psi^*(t) \nabla \psi(t)\} = 0. \quad (5.19)$$

Сравнивая последнее уравнение с уравнением непрерывности (5.13) и учитывая, что плотность заряда равна произведению заряда отдельной частицы  $e$  на плотность числа частиц, в данном случае равной плотности вероятности, будем иметь:

$$\rho = e\psi^*(t)\psi(t). \quad (5.20)$$

Учитывая два последних соотношения для плотности тока, находим:

$$\mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2m_0} \{\psi(t) \operatorname{grad} \psi^*(t) - \psi^*(t) \operatorname{grad} \psi(t)\}. \quad (5.21)$$

Следует заметить, что для монохроматической волны

$$\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi,$$

плотность заряда

$$\rho = e\psi^*\psi \quad (5.22)$$

и плотность тока

$$\mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2m_0} (\psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi) \quad (5.23)$$

не будут зависеть от времени.

В случае вещественных волновых функций ( $\psi^* = \psi$ ) плотность тока всегда равна нулю. Например, для электрона, находящегося в одномерной бесконечно глубокой потенциальной яме (фиг. 4.3), выражение для плотности тока обращается в нуль ( $j = 0$ ), что является вполне естественным, так как колебания в потенциальной яме, описываемые вещественными волновыми функциями, представляют собой по существу стоячие волны, а стоячие волны не могут образовывать потока частиц.

Иное положение вещей мы будем иметь при исследовании свободного движения частицы, когда волновая функция согласно (4.61) задается бегущей волной

$$\psi = L^{-3/2} e^{ipr/\hbar}. \quad (5.24)$$

Подставляя это выражение для  $\psi$  в (5.22) и (5.23), для плотности заряда и плотности тока соответственно находим

$$\begin{aligned} \rho &= e\psi^*\psi = L^{-3}e, \\ \mathbf{j} &= \frac{e}{m_0L^3} \mathbf{P} = \rho \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Отсюда видно, что если заряд распределен по всему объему с равной вероятностью, то его плотность, как и следовало ожидать, равна величине этого заряда, деленной на весь объем, а плотность тока связана с плотностью заряда таким же соотношением, которое имеет место в классической электродинамике.

Выясним теперь физический смысл коэффициентов  $C_n$ , входящих в полное решение  $\psi(t)$  волнового уравнения [см. (5.4)]. Подставим для этого значения  $\psi(t)$  в соотношение (5.16), определяющее сохранение полного заряда. Тогда, учитывая (5.20), получаем:

$$\sum_{n'} \sum_n C_n^* C_n e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \int \psi_{n'}^* \psi_n d^3x = 1. \quad (5.26)$$

Поскольку волновые функции должны удовлетворять условию ортонормированности

$$\int \psi_n^* \psi_n d^3x = \delta_{nn},$$

имеем:

$$\sum_n C_n^* C_n = \sum_n |C_n|^2 = 1. \quad (5.27)$$

Отсюда непосредственно следует, что коэффициенты  $|C_n|^2$  характеризуют вероятность пребывания частицы в квантовом состоянии  $n$ . Действительно, если точно известно, что частица находится в состоянии  $n_0$  ( $E = E_{n_0}$ ), то все коэффициенты  $C_n$ , за исключением  $C_{n_0}$ , должны быть равными нулю, т. е. мы должны положить  $C_n = \delta_{nn_0}$ . Если частица имеет отличную от нуля вероятность нахождения не в одном, а в двух и более состояниях, то отличными от нуля будут соответственно два и более коэффициентов. При этом вероятность пребывания в том или ином состоянии характеризуется величиной  $|C_n|^2$ , в то время как плотность вероятности распределения их по пространству определяется  $|\psi_n|^2$ .

В тех случаях, когда в пространстве имеется большое число, например  $N$ , частиц, то вместо (5.27) имеем:

$$\sum_n |C_n|^2 = N. \quad (5.28)$$

При этом коэффициенты  $|C_n|^2$  будут характеризовать распределение частиц по различным квантовым состояниям.

**Квантовые ансамбли.** В квантовой механике можно ввести понятие квантовых ансамблей, объединяющих совокупность одинаковых невзаимодействующих друг с другом частиц (или даже возможных их состояний), описываемых одной и той же волновой функцией<sup>1</sup>. Понятие ансамбля как совокупности частиц может быть введено и в классической теории, однако квантовые

<sup>1</sup> Анализ волновой природы частиц с помощью квантовых ансамблей был произведен рядом советских физиков (К. В. Никольский. Кvantovye processy. M.—L., 1940, стр. 35; см. также: Д. И. Блохинцев. Osnovy kvantovoy mehaniki. M.—L., 1961, стр. 51).

ансамбли обладают специфической особенностью, заключающейся в их когерентности, связанной с принципом суперпозиции, имеющим место, вообще говоря, при исследовании любого волнового процесса.

Допустим, что  $N$  частиц, составляющих квантовый ансамбль, имеют определенное распределение по различным состояниям

$$|C_{n_1}|^2 = N_{n_1}, \quad |C_{n_2}|^2 = N_{n_2}, \quad |C_{n_3}|^2 = N_{n_3}, \dots, \quad (5.29)$$

причем

$$\sum_i N_{n_i} = N. \quad (5.30)$$

В соответствии с принципом суперпозиции общая волновая функция, подчиняющаяся уравнению Шредингера, должна представлять собой линейную комбинацию (суперпозицию) волновых функций, характеризующих возможные состояния [см. (5.4)]:

$$\Psi(t) = C_{n_1}\psi_{n_1}(t) + C_{n_2}\psi_{n_2}(t) + \dots \quad (5.31)$$

Это обстоятельство существенно при определении полной вероятности, пропорциональной произведению  $\Psi^*(t)\Psi(t)$ . Действительно, в этом произведении наряду с членами  $\psi_{n_1}^*(t)\psi_{n_1}(t)$ ,  $\psi_{n_2}^*(t)\psi_{n_2}(t)$ , ... должны также появиться и смешанные члены вида  $\psi_{n_1}^*(t)\psi_{n_2}(t)$  и т. д., определяющие статистическую связь между различными квантовыми состояниями.

Наличие смешанных членов, отличных от нуля в случае когерентных  $\Psi$ -волн (чистый ансамбль), приводит к интерференции волн де Броиля, что не имеет места в случае некогерентных  $\Psi$ -волн (смешанный ансамбль).

Таким образом, в чистом ансамбле складываются волны, а в смешанном — интенсивности<sup>1</sup>. Так, например, попадание на экран пучка электронов, предварительно прошедших сквозь щель, дает изображение дифракционной картины (чистый или когерентный ансамбль). В этом случае максимумы располагаются и в центре и на концентрических окружностях, радиусы которых зависят от соотношения длины волны де Броиля и размера дифракционной щели.

Таким образом, с помощью введения понятия квантового ансамбля может быть дана статистическая интерпретация результатов волновой теории, включая интерференцию как следствие принципа суперпозиций, имевшего место для чистых ансамблей<sup>2</sup>. В самом деле, при наличии большого числа частиц, участвующих

<sup>1</sup> Понятие ансамблей можно применить и к исследованию фотонов. Когерентные фотоны образуют чистый ансамбль, некогерентные — смешанный.

<sup>2</sup> Заметим, что квантовые ансамбли не могут объяснить статистического характера явлений микромира, что, по-видимому, можно сделать, выйдя за рамки квантовой механики.

в одном опыте, или большого числа повторяющихся с одиночными частицами опытов вероятность того или иного процесса, вычисленного по квантовой механике, должна согласно закону больших чисел совпадать (так же как и в классической статистической физике) с реальным распределением, которое можно наблюдать экспериментально.

**Связь между теорией Шредингера и классическим уравнением Гамильтона — Якоби.** Уравнение Гамильтона — Якоби, описывающее в классической механике движение материальной точки в поле потенциальных сил, является нелинейным дифференциальным уравнением первого порядка.

При переходе от уравнения Шредингера к классическому уравнению Гамильтона — Якоби связь волновой функции  $\psi$  с действием  $S$  следует выбрать в виде

$$\psi = Ae^{\frac{i}{\hbar} S}. \quad (5.32)$$

Будем исходить из уравнения Шредингера, записанного в операторном виде

$$\left( \frac{p^2}{2m_0} + V - E \right) \psi = 0. \quad (5.33)$$

Принимая во внимание конкретный вид оператора  $p = -i\hbar \nabla$ , согласно (5.32) имеем:

$$p\psi = (\text{grad } S)\psi, \quad (5.34)$$

$$\frac{p^2}{2m_0} \psi = \frac{1}{2m_0} \left( (\text{grad } S)^2 - i\hbar \nabla^2 S \right) \psi. \quad (5.35)$$

Из уравнения (5.34) мы видим, что соотношение (5.32) приводит к той же связи между оператором импульса  $p$  и действием  $S$ , какая была установлена в классической теории. Однако при вычислении  $p^2$  появляется дополнительный член, пропорциональный  $\hbar$  [см. (5.35)]. Подставляя (5.35) в (5.33), получаем уравнение

$$\frac{1}{2m_0} (\text{grad } S)^2 + V - E - \frac{i\hbar}{2m_0} \nabla^2 S = 0, \quad (5.36)$$

которое является преобразованным уравнением Шредингера.

Чтобы получить уравнение Гамильтона — Якоби, мы должны пренебречь последним членом, т. е. положить  $\hbar = 0$ . Как известно, при  $\hbar = 0$  квантовое уравнение должно переходить точно в классическое

$$\frac{1}{2m_0} p^2 + V - E = 0, \quad (5.37)$$

из которого видно, что

$$\mathbf{p} = \text{grad } S. \quad (5.38)$$

Если же  $\hbar \neq 0$ , то при соблюдении условия

$$(\text{grad } S)^2 \gg \hbar |\nabla^2 S| \quad (5.39)$$

квантовые члены дадут небольшие поправки к классическому уравнению. Соответствующее приближение носит название квазиклассического

Принимая во внимание, что  $\mathbf{p} = \text{grad } S$ , последнее условие можно записать в виде

$$\frac{\hbar}{p^2} |\text{div } \mathbf{p}| \ll 1.$$

В частности, для одномерного случая имеем:

$$\frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right| = \left| \frac{d(\hbar/p)}{dx} \right| = \left| \frac{d\lambda}{2\pi dx} \right| \ll 1. \quad (5.40)$$

Таким образом, квазиклассическое приближение оказывается достаточно точным в том случае, когда дебройлевская длина волны постоянна, либо слабо изменяющаяся величина. Уточним последний вывод на конкретном примере.

Принимая во внимание, что

$$p = \sqrt{2m_0(E - V)}, \quad (5.41)$$

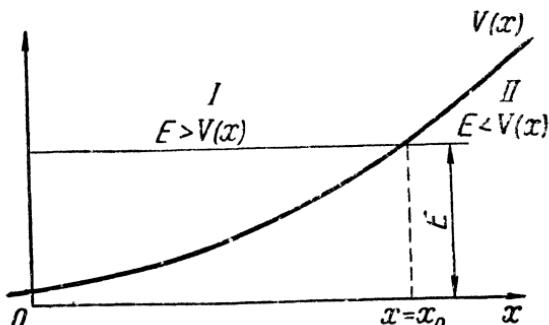
(5.40) мы можем записать в виде

$$\frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right| = \left| \frac{m_0 F \hbar}{p^3} \right| \ll 1, \quad (5.42)$$

где  $F = -\frac{\partial V}{\partial x}$  — классическая сила, действующая на частицу.

Отсюда, в частности, следует, что квазиклассическое приближение становится неприменимым при малых значениях импульса частицы и в особенности в тех точках, где по классической теории частица должна остановиться ( $E = V$ ,  $p = 0$ ). Такое положение имеет место, например, в случае, когда частица, находясь в потенциальной яме, в результате отражения от потенциального барьера начинает возвращаться обратно (точки поворота). Все это может найти простое объяснение, если учесть, что при  $p \rightarrow 0$  дебройлевская длина волны стремится к бесконечности, и поэтому волновые свойства частицы будут проявляться особенно сильно.

\* Приближенный метод Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна (Метод ВКБ). Как было отмечено, уравнение (5.36) совершенно эквивалентно уравнению Шредингера. Поэтому можно попытаться в основу волновой теории положить именно уравнение (5.36),



Фиг. 5.1. К решению волнового уравнения по методу ВКБ.

рассматривая дополнительный к классическому уравнению член, пропорциональный  $\hbar$ , как некую квантовую потенциальную энергию

$$V^{\text{KB}} = -\frac{i\hbar}{2m_0} \nabla^2 S, \quad (5.43)$$

которой следует дополнить уравнение Гамильтона — Якоби.

Однако в общем случае решить нелинейное уравнение (5.36) значительно сложнее, чем линейное уравнение Шредингера, и поэтому многочисленные попытки повести развитие квантовой теории по пути точного решения уравнения (5.36) успеха не имели. Тем не менее Вентцелю, Крамерсу и Бриллюэну удалось найти приближенное решение уравнения (5.36), ограничиваясь членами порядка  $\hbar$ , которое оказалось пригодным для исследования ряда задач квантовой механики. Этот метод решения, примененный лишь к одномерным задачам, получил название приближенного метода ВКБ.

Будем считать, что потенциальная энергия является сравнительно гладкой функцией  $x$  (фиг. 5.1).

Для частиц с энергией  $E$  весь промежуток изменения мы можем разделить на две области. В первой области ( $x < x_0$ ) энергия  $E$  больше потенциальной энергии:  $E > V$ , а во второй области ( $x > x_0$ ), наоборот,  $E < V$ . Очевидно, что на границе этих двух областей ( $x = x_0$ ) имеем  $E = V(x_0)$ . Исходное уравнение (5.36) в одномерном случае принимает вид

$$S'' - i\hbar S'' = 2m_0(E - V) = p^2. \quad (5.44)$$

Сначала найдем решение этого уравнения для *первой* области ( $E > V$ ), когда величина  $p^2 > 0$  играет роль квадрата классического импульса. Решение ищем в виде ряда

$$S = S_0 + S_1 + S_2 + \dots, \quad (5.45)$$

где величина  $S_0$  не зависит от  $\hbar$ ,  $S_1$  пропорциональна  $\hbar$ ,  $S_2$  пропорциональна  $\hbar^2$  и т. д. Подставляя ряд (5.45) в уравнение (5.44) и пренебрегая величинами, пропорциональными  $\hbar^2$  и выше, получаем

$$S_0'^2 + 2S_0'S_1' - i\hbar S_0'' = p^2. \quad (5.46)$$

Приравнивая друг другу члены в левой и правой частях, не зависящие от  $\hbar$ , а также пропорциональные  $\hbar$  (при этом необходимо учитывать, что величина  $S_1$  пропорциональна  $\hbar$ ), находим:

$$S_0'^2 = p^2, \quad 2S_0'S_1' = i\hbar S_0''. \quad (5.47)$$

Отсюда следует, что

$$S_0 = \pm \int_x^{x_0} p dx, \quad S_1 = i\hbar \ln \sqrt{p}. \quad (5.48)$$

Поэтому, ограничиваясь членами порядка  $\hbar$ , имеем:

$$S = S_0 + S_1 = \pm \int_x^{x_0} p dx + i\hbar \ln \sqrt{p}. \quad (5.49)$$

Подставляя (5.49) в (5.36), находим следующее выражение для волновой функции в первой области ( $x < x_0$ ):

$$\Psi_{x < x_0} \approx \frac{1}{\sqrt{|p|}} [A \cos(z + \gamma) + B \sin(z + \gamma)]. \quad (5.50)$$

Точно так же для второй области ( $x > x_0$ ), в которой  $p^2 < 0$ , получаем

$$\Psi_{x > x_0} \approx \frac{1}{\sqrt{|p|}} (De^{|z|} + Ce^{-|z|}), \quad (5.51)$$

где<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p dx > 0, \quad |z| = \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} |p| dx > 0, \\ p &= \sqrt{2m_0(E - V)}, \quad |p| = \sqrt{2m_0(V - E)}, \end{aligned} \quad (5.52)$$

$A, B, C, D$  — произвольные постоянные, а фазы  $\gamma$  и  $\gamma' \neq \gamma$  мы можем положить равными любым, но вполне определенным конкретным значениям (см. ниже формулу (5.55) с  $n = \pm 1/3$ ).

Волновые функции (5.50) и (5.51) и представляют собой приближенные решения по методу ВКБ. Из этих решений видно, что при  $E > V$  волновая функция изменяется подобно, как в поген-

<sup>1</sup> В случае если потенциальный барьер будет слева от особой точки, то при определении  $z$  и  $|z|$  мы должны поменять местами пределы интегрирования так, чтобы нижний предел был меньше верхнего.

Таким образом, величины  $z$  и  $|z|$  всегда должны быть положительными.

циальной яме [см. (4.21)], т. е. по закону косинуса или синуса, а при  $V > E$  подобно, как в потенциальном барьере, т. е. по типу экспоненциального закона [см. (4.23)].

Сравнивая решения, найденные при  $V_0 = \text{const}$ , с решениями, полученными в том случае, когда потенциальная энергия является функцией  $x$ , мы видим, что переход от одних решений к другим заключается в замене площади прямоугольного барьера, образуемого осью  $x$  и осью, на которой отложена величина  $\kappa = \frac{\sqrt{2m_0(V_0 - E)}}{\hbar} = \frac{|p|}{\hbar}$ , соответствующей площадью, учитывающей, что  $V$  является функцией  $x$ . Схематически этот переход можно изобразить следующим образом

$$\frac{|p|}{\hbar} x \rightarrow \frac{1}{\hbar} \int_0^x |p| dx. \quad (5.53)$$

Аналогичный переход можно сделать также и в случае потенциальной ямы.

Таким образом, конкретный вид зависимости потенциальной энергии от  $x$  не изменяет характера решения; последний определяется лишь знаком разности между  $E$  и  $V$ .

Решения (5.50) и (5.51) дают хорошее приближение лишь для областей, сравнительно удаленных от особой точки  $x_0$ , где величина  $p^2$  относительно велика. Вблизи же особой точки ( $x \rightarrow x_0$ ) величина  $p^2 \rightarrow 0$ , и поэтому знаменатель в выражениях (5.50) и (5.51) обращается в нуль, а само решение становится расходящимся.

Если бы мы могли выразить постоянные  $C$  и  $D$  через  $A$  и  $B$ , то найденное приближение было бы вполне достаточным для многих задач, так как область  $|x - x_0| \rightarrow 0$  является сравнительно узкой. Однако соотношение между этими коэффициентами может быть найдено только в результате сшивания функций, которое следует производить именно на границе областей, т. е. в точке  $x = x_0$  (под сшиванием мы будем понимать прививание на границе области  $x = x_0$  волновых функций и их первых производных).

Поэтому приближенное выражение для  $\Psi$  необходимо представить в таком виде, чтобы при больших  $p^2$  имело место соотношение (5.50), а при  $x \rightarrow x_0$ , когда

$$p^2 = -(x - x_0) 2m_0 V'(x_0) = -\alpha \hbar^2 (x - x_0), \quad (5.54)$$

приближенное решение удовлетворяло бы уравнению

$$\Psi'' - \alpha(x - x_0) \Psi = 0. \quad (5.54a)$$

Как известно, при больших аргументах  $z$  косинус связан с функцией Бесселя порядка  $n$  при помощи соотношения

$$\cos\left(z - \frac{n\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \approx \sqrt{\frac{\pi z}{2}} J_n(z). \quad (5.55)$$

Тогда для волновой функции мы можем написать

$$\Psi_{x < x_0} \approx \frac{A'}{\sqrt{p}} \sqrt{\frac{\pi z}{2}} J_n(z). \quad (5.56)$$

При больших  $z$  (и любых  $n$ ) решение (5.56) в силу асимптотической формулы (5.55) переходит в решение (5.50), найденное по методу ВКБ. Попытаемся подобрать порядок  $n$  бесселевой функции таким образом, чтобы решение (5.56) удовлетворяло уравнению Шредингера не только при больших  $z$ , когда  $|x| \gg |x_0|$ , но и вблизи особой точки  $x \rightarrow x_0 = 0$ , т. е. при  $z \rightarrow 0$ , когда согласно (5.54) имеем

$$p \approx \hbar \sqrt{\alpha(x_0 - x)} \rightarrow 0, \quad z \approx \frac{2\sqrt{\alpha}}{3} (x_0 - x)^{3/2} \rightarrow 0. \quad (5.57)$$

Асимптотическое выражение для  $\psi$  принимает вид

$$\Psi_{x=x_0-0} \approx A' \sqrt{\frac{\pi(x_0-x)}{3\hbar}} J_n\left(\frac{2\sqrt{\alpha}}{3}(x_0-x)^{3/2}\right). \quad (5.58)$$

Подставляя (5.58) в (5.54а), получаем, что  $J_n$  при малых  $z$  должно удовлетворять уравнению Бесселя

$$\frac{d^2 J_n}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{dJ_n}{dz} + \left(1 - \frac{1}{9z^2}\right) J_n = 0. \quad (5.59)$$

В этом случае вместо решения (5.50) находим<sup>1</sup>

$$\Psi_{x < x_0} \approx \sqrt{\frac{\pi z}{2\hbar p}} [AJ_{1/3}(z) + BJ_{-1/3}(z)]. \quad (5.60)$$

Аналогично для второй области  $E < V$  вместо (5.51) получаем:

$$\Psi_{x > x_0} \approx \sqrt{\frac{\pi|z|}{2\hbar|p|}} [CI_{1/3}(|z|) + DI_{-1/3}(|z|)], \quad (5.61)$$

где  $I_{1/3}$  и  $I_{-1/3}$  — бесселевы функции мнимого аргумента, а  $|z|$  в общем случае определяется равенством (5.52), которое в случае  $x \rightarrow x_0 + 0$  дает  $|z| \approx \frac{2\sqrt{\alpha}}{3}(x - x_0)^{1/2}$ .

<sup>1)</sup> Как известно, для функции Бесселя порядка  $n$  имеем уравнение:

$$J_n'' + \frac{1}{z} J_n' + \left(1 - \frac{n^2}{z^2}\right) J_n = 0.$$

Отсюда видно, что в (5.59)  $n = \pm 1/3$ .

Для того чтобы сшить оба решения, мы должны найти асимптотические выражения (5.60) и (5.61) в области  $x \rightarrow x_0$ , когда для бесселевой функции мы можем ограничиться лишь первым членом разложения

$$J_n(z) \approx I_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \left(\frac{z}{2}\right)^n. \quad (5.62)$$

Тогда решения (5.60) и (5.61) принимают соответственно вид:

$$\begin{aligned} \psi_{x < x_0} &\approx \frac{A \sqrt{\pi} (3a)^{1/6}}{\hbar^{1/2} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} (x_0 - x) + \frac{B \sqrt{\pi}}{\hbar^{1/2} (3a)^{1/6} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}, \\ \psi_{x > x_0} &\approx \frac{C \sqrt{\pi} (3a)^{1/6}}{\hbar^{1/2} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} (x - x_0) + \frac{D \sqrt{\pi}}{\hbar^{1/2} (3a)^{1/6} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}. \end{aligned} \quad (5.63)$$

Сшивая оба решения в точке  $x = x_0$ , имеем:

$$D = B, \quad C = -A.$$

Учитывая асимптотические выражения как для обыкновенной бесселевой функции [см. (5.55)], так и для бесселевой функции мнимого аргумента<sup>1</sup>

$$I_n(|z|) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi|z|}} [e^{|z|} + e^{-|z|} \cos \pi(n + 1/2)], \quad (5.64)$$

находим, что формулы (5.60) и (5.61) при больших  $z$  принимают вид

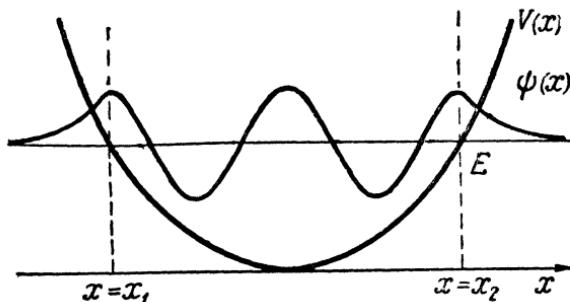
$$\psi_{x < x_0} \approx \frac{1}{\sqrt{|p|}} \left[ A \cos\left(z - \frac{5\pi}{12}\right) + B \cos\left(z - \frac{\pi}{12}\right) \right], \quad (5.65)$$

$$\psi_{x > x_0} \approx \frac{1}{2\sqrt{|p|}} \left[ (B - A) e^{|z|} + (B + A) \cos \frac{\pi}{6} e^{-|z|} \right]. \quad (5.66)$$

<sup>1</sup> Стого говоря, асимптотика (5.64) является неоднозначной (см. Ф. Морс и Г. Фешбах. Методы математической физики, т. I, ИЛ, 1958, стр. 583), но эта неоднозначность совершенно не сказывается на сшивании решений с экспоненциальным убывающим множителем [см. (5.68)], а для экспоненциально возрастающего решения [см. (5.71)] дает правильно основной член разложения. Неоднозначность асимптотики связана с разрывом Стокса, который в нашем случае дает

$$I_n(|z| \pm i0) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi|z|}} \left[ e^{|z|} + e^{-|z| \pm i\pi(n + 1/2)} \right]. \quad (5.64 \text{ a})$$

Асимптотика же (5.64) равняется полусумме двух этих крайних значений.



Фиг. 5.2. Квантование потенциальной ямы по методу ВКБ.

Полагая в последнем равенстве  $B = A = \frac{a}{\sqrt{3}}$ , находим первую пару сшитых решений:

$$\Psi_{x < x_0} \approx \frac{a}{V_p} \sin \left( z + \frac{\pi}{4} \right), \quad (5.67)$$

$$\Psi_{x > x_0} \approx \frac{a}{2\sqrt{|V_p|}} e^{-|z|}, \quad (5.68)$$

для которых экспоненциально убывающее решение (5.68) в области  $x > x_0$  представляет собой аналитическое продолжение синусоидального решения (5.67) для области  $x < x_0$ .

Чтобы определить аналитическое продолжение экспоненциально возрастающего решения ( $x > x_0$ ), мы должны положить

$$B = -A = b. \quad (5.69)$$

Тогда получим вторую пару сшитых решений:

$$\Psi_{x < x_0} \approx \frac{b}{V_p} \cos \left( z + \frac{\pi}{4} \right), \quad (5.70)$$

$$\Psi_{x > x_0} \approx \frac{b}{\sqrt{|V_p|}} e^{|z|}. \quad (5.71)$$

\* **Квантование в квазиклассическом приближении.** Полученные формулы позволяют произвести квантование (т. е. найти энергетические уровни) частицы, находящейся в потенциальной яме, в приближении ВКБ. Допустим, что мы имеем потенциальную яму произвольной, но гладкой формы (фиг. 5.2).

Очевидно, что процесс квантования по методу ВКБ будет заключаться в нахождении таких условий, при которых экспоненциально возрастающее решение с обеих сторон потенциального барьера ( $x < x_1$  и  $x > x_2$ ) обращалось бы в нуль. В этом случае согласно (5.67) волновая функция в области потенциальной

ямы, прилегающей к границе барьера, имеет вид ( $x \rightarrow x_2$ ):

$$\Psi_{x < x_2} \approx \frac{a'}{\sqrt{p}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx + \frac{\pi}{4} \right). \quad (5.72)$$

Точно так же для потенциальной ямы, граничащей с другим барьером  $x = x_1$ , мы можем написать:

$$\Psi_{x > x_1} \approx \frac{a}{\sqrt{p}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4} \right). \quad (5.73)$$

Оба решения должны быть тождественны между собой в любой точке  $x_1 < x < x_2$  потенциальной ямы, лежащей на достаточно большом расстоянии от границ потенциальных барьеров.

Произведя в одной из точек  $x$  сшивание обоих решений (5.72) и (5.73), т. е. приравнивая в этой точке волновые функции и их производные, имеем:

$$\begin{aligned} a' \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx + \frac{\pi}{4} \right) - a \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4} \right) &= 0, \\ a' \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx + \frac{\pi}{4} \right) + a \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4} \right) &= 0. \end{aligned}$$

Чтобы эта система однородных уравнений имела ненулевое решение для  $a$  и  $a'$ , необходимо потребовать обращения в нуль ее определителя. Тогда получим соотношение

$$\sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx + \frac{\pi}{2} \right) = 0.$$

Отсюда, учитывая, что  $\int_{x_1}^{x_2} p dx$  не может быть отрицательной величиной, так как  $p = \sqrt{2m_0(E - V)} \geqslant 0$ , находим:

$$\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx + \frac{\pi}{2} = (n + 1)\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.74)$$

Таким образом, правила квантования, полученные с помощью приближенного метода ВКБ, т. е. с точностью до членов порядка  $\hbar$ , принимают вид

$$\oint p dx = 2\pi\hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.75)$$

Эти правила квантования отличаются от правил квантования Бора наличием отличного от нуля члена  $1/2\hbar$ , соответствующего наимизшему состоянию ( $n=0$ ). Более точное решение подобной задачи по волновой теории (например, задачи о гармоническом осцилляторе) показывает, что нулевая энергия обязательно должна присутствовать [см. ниже (8.28а)], хотя на спектре излучения она и не сказывается.

При нахождении нормировочного коэффициента достаточно ограничиться интегрированием по интервалу  $x_1 < x < x_2$  (потенциальная яма), поскольку вне его волновая функция экспоненциально убывает, т. е. ее практически можно положить равной нулю. Тогда имеем:

$$a^2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{p} \sin^2 \left[ \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p \, dx + \frac{\pi}{4} \right] = 1. \quad (5.76)$$

Синус представляет собой быстро осциллирующую функцию, и поэтому его квадрат с достаточной степенью точности можно заменить средним значением, равным  $1/2$ . В этом случае равенство (5.76) приведем к виду

$$\frac{1}{2} a^2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{p} = 1. \quad (5.77)$$

Далее учтем, что период колебаний  $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$  ( $\omega$  — круговая частота) равен:

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} = 2 \int_{x_1}^x \frac{dx}{v} = 2m_0 \int_{x_1}^x \frac{dx}{p},$$

где  $v = \frac{p}{m_0}$  — скорость частицы.

Отсюда для нормировочного коэффициента получаем выражение

$$a = \sqrt{\frac{2\omega m_0}{\pi}}.$$

Следовательно, собственная функция (5.73) в приближении ВКБ может быть записана в виде:

$$\psi \approx \sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p \, dx + \frac{\pi}{4} \right). \quad (5.78)$$

## § 6. ПРОХОЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ СКВОЗЬ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР (туннельный эффект)

Согласно классической теории частица может находиться только в тех точках пространства, в которых потенциальная энергия  $V$  меньше ее полной энергии  $E$ . Это следует из того обстоятельства, что кинетическая энергия частицы

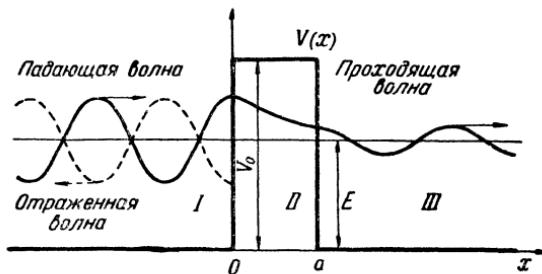
$$\frac{p^2}{2m_0} = E - V \quad (6.1)$$

всегда должна быть положительной величиной. В области  $V > E$  — потенциальный барьер — импульс имеет мнимое значение и присутствие там частицы в рамках классической теории является совершенно недопустимым.

Поэтому если две области пространства, для которых  $E > V$ , отделены друг от друга потенциальным барьером, внутри которого  $V > E$ , то по классической теории просачивание частицы из одной области в другую область сквозь потенциальный барьер невозможно. По волновой же теории мнимое значение импульса соответствует лишь экспоненциальной зависимости волновой функции от координаты. Поскольку волновая функция внутри потенциального барьера в нуль не обращается, то вполне возможно и просачивание частицы сквозь потенциальный барьер. Для микрочастиц это явление может стать даже вполне наблюдаемым.

Прохождение сквозь потенциальный барьер получило название туннельного эффекта. Оно является специфическим лишь для волновой теории и не имеет какого-либо аналога в классической механике.

**Случай прямоугольного барьера.** Определим прежде всего вероятность прохождения микрочастицы через потенциальный барьер прямоугольной формы (фиг. 6.1) в предположении, что энергия частицы  $E$  меньше высоты потенциального барьера  $V_0$ . Допустим, что частица движется в положительном направлении оси  $x$ . Волны де Броиля, соответствующие движению частицы, частично отразятся от барьера, а частично пройдут сквозь него и будут распространяться в области  $x > a$  (фиг. 6.1). В этой задаче мы должны прежде всего найти волновые функции, а затем на границах потенциального барьера «сшить» их, т. е. приравнять как сами волновые функции, так и их производные.



Фиг. 6.1. Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер.

Решение уравнения Шредингера для каждой из 3-х областей имеет вид:

$$\begin{aligned}\psi_I &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} && \text{при } x < 0 \text{ (область I)}, \\ \psi_{II} &= A_2 e^{-ix} + B_2 e^{ix} && \text{при } 0 < x < a \text{ (область II)}, \\ \psi_{III} &= A_3 e^{ik(x-a)} + B_3 e^{-ik(x-a)} && \text{при } x > a \text{ (область III).}\end{aligned}\quad (6.1)$$

Здесь

$$k^2 = \frac{2m_0E}{\hbar^2}, \quad \varkappa^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - E),$$

$A_1 e^{ikx}$  и  $B_1 e^{-ikx}$  характеризуют соответственно падающую и отраженную волны,  $A_3 e^{ik(x-a)}$  — прошедшую, а  $B_3 e^{-ik(x-a)}$  — отраженную, идущую из бесконечности. Поскольку последняя в нашем случае отсутствует, необходимо положить  $B_3 = 0$ . Для характеристики величины туннельного эффекта введем коэффициент прозрачности барьера, под которым будем понимать модуль отношения плотности потока частиц, прошедших через барьер, к плотности потока падающих частиц:

$$D = \left| \frac{j_{\text{пр}}}{j_{\text{пад}}} \right|. \quad (6.2)$$

Для определения потока частиц воспользуемся формулой (5.23):

$$j = \frac{i\hbar e}{2m_0} \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right). \quad (6.3)$$

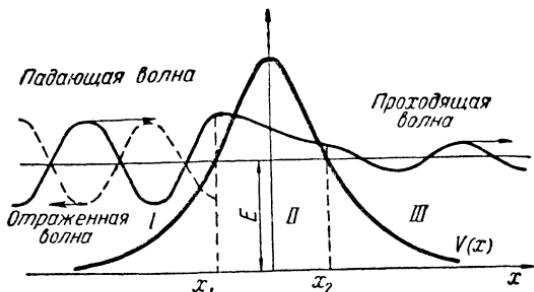
Подставляя в эту формулу решение уравнения Шредингера (6.1) для коэффициента прозрачности  $D$ , находим:

$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}. \quad (6.4)$$

Для определения коэффициента прохождения воспользуемся граничными условиями при  $x = a$  и  $x = 0$  и выразим сначала

Фиг. 6.2. Схема потенциального барьера произвольной, но достаточно гладкой формы.

Падающая и проходящая волны изображены сплошной кривой; отраженная — штрихованной.



$A_2$  и  $B_2$  через  $A_3$ , учитывая, что  $\kappa a \gg 1$ ,

$$A_2 = \frac{1-in}{2} A_3 e^{i\kappa a}, \quad B_2 = \frac{1+in}{2} A_3 e^{-i\kappa a} \approx 0, \quad (6.5)$$

а затем  $A_1$  через  $A_3$ :

$$A_1 = \frac{(1-in) \left(1 + \frac{i}{n}\right)}{4} e^{i\kappa a} A_3. \quad (6.6)$$

Тогда для коэффициента прохождения (диффузии)  $D$  получаем выражение:

$$D = \frac{|A_1|^2}{|A_3|^2} \cong \frac{16n^2}{(1+n^2)^2} e^{-2\kappa a}, \quad (6.7)$$

где

$$n = \frac{k}{\kappa} = \sqrt{\frac{E}{V_0 - E}}.$$

Вводя величину  $D_0 = \frac{16n^2}{(1+n^2)^2}$ , получаем:

$$D \cong D_0 e^{-\frac{2a}{n} \sqrt{2m_0(V_0-E)}} \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m_0(V_0-E)}}, \quad (6.8)$$

где  $D_0$  порядка единицы.

Если мы хотим обобщить формулу (6.8) на потенциальный барьер произвольной формы (фиг. 6.2), то соответствующую задачу лучше всего решать методом ВКБ.

При этом согласно формуле (5.53) мы должны произвести замену

$$\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m_0(V_0-E)} \rightarrow \frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m_0(V(x)-E)} dx,$$

где координаты  $x_1$  (начало барьера) и  $x_2$  (конец барьера) находятся из условия

$$V(x_1) = V(x_2) = E.$$

Тогда для коэффициента прохождения  $D$  через барьер произвольной формы мы получаем выражение<sup>1</sup>:

$$D \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m_b(V(x)-E)} dx}. \quad (6.7)$$

Движение частиц внутри потенциального барьера представляет собой типичное проявление волновых свойств микрочастиц. Поэтому оно должно в той или иной степени проявляться в любой волновой теории. В частности, в оптике этим аналогом может служить хорошо известное явление полного внутреннего отражения, которое может наблюдаться в случае отражения света при сравнительно больших углах от оптически менее плотной среды.

**Вырывание электронов из металла. Холодная эмиссия.** Теория туннельного эффекта имеет ряд весьма важных приложений в теории металлов и в ядерной физике. С помощью этой теории удалось понять ряд явлений, которые не нашли своего объяснения в классической физике. К числу этих явлений следует в первую очередь отнести холодную эмиссию, т. е. вырывание электронов из металла под действием электрического поля, а также возникновение контактной разности потенциалов. Однако прежде всего скажем несколько слов о теории «электронного газа», лежащей в основе электронной теории проводимости металлов.

Высокая электропроводность металлов говорит о том, что электроны способны сравнительно свободно перемещаться внутри всей кристаллической решетки металла. Затруднен лишь их выход из металла в вакуум, требующий затраты некоторой энергии, так называемой работы выхода. Это наводит на мысль рассматривать простейшую модель металла как свободный электронный газ, движущийся в потенциальной яме, внутри которой (т. е. в металле) потенциальная энергия равна нулю  $V=0$ , а вне, т. е. в вакууме,  $V=V_0 > 0$ .

Подобная упрощенная модель позволяет уяснить многие явления в металлах и поэтому в некоторых пределах является вполне разумной. Она была введена еще в классической теории (теория Друде, Лоренца и т. д.). В этом случае к электронам применялась классическая статистика Максвелла — Больцмана, которая до этого с успехом объяснила многие явления кинетической теории газов.

Однако в классической теории модель «электронного газа» встретила большие затруднения при построении теории теплоемкости. В самом деле, согласно известной теореме классической

<sup>1</sup> Более подробно см. «Квантовая механика» § 6.

статистической механики о равномерном распределении энергии по степеням свободы на одну степень свободы в среднем должна приходиться энергия

$$\frac{1}{3} E_{cp} = \frac{1}{2} kT, \quad (6.8)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Отсюда видно, что доля каждого свободного электрона в общей теплоемкости такая же, как и свободного атома

$$c_v^{\text{эл}} = \frac{\partial E_{cp}}{\partial T} = \frac{3}{2} k.$$

Это противоречит экспериментальным фактам, согласно которым теплоемкость одноатомного металла определяется лишь теплоемкостью атомов решетки, т. е. свободные электроны в первом приближении никакого вклада в теплоемкость металла не вносят.

Это противоречие было разрешено Зоммерфельдом, который показал, что к электронам в металле необходимо применять не классическую статистику с функцией распределения

$$f = A e^{-\frac{E}{kT}},$$

а квантовую статистику Ферми — Дирака с функцией распределения

$$f_{\Phi-D} = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{E/kT} + 1}.$$

В основе квантовой статистики Ферми — Дирака лежит принцип Паули, согласно которому на каждом энергетическом уровне может находиться максимум два электрона (два квантовых состояния, отличающихся направлениями спинов).

Если нам задана трехмерная потенциальная яма кубической формы с длиной стороны, равной  $L$ , то составляющие импульса  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  согласно (4.57) будут связаны с целыми числами  $n_1, n_2, n_3$ , характеризующими энергетический уровень, соотношениями:

$$p_x = \frac{2\pi\hbar n_1}{L}, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar n_2}{L}, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar n_3}{L}.$$

Учтем, что на единичный интервал квазивекторных чисел:

$$\begin{aligned} (\Delta n_1 = \Delta n_2 = \Delta n_3 = 1) \\ \Delta n_1 \Delta n_2 \Delta n_3 = \frac{L^3}{8\pi^3 \hbar^3} d^3 p \end{aligned} \quad (6.9)$$

приходится лишь один уровень, на котором могут находиться два электрона.

Поэтому если в единице объема находится  $\rho_0$  электронов, то максимальный импульс, которым может обладать электрон при абсолютном нуле температуры ( $T=0$ ), определяется из соотношения

$$\rho_0 = \frac{2}{L^3} \sum \Delta n_1 \Delta n_2 \Delta n_3 = \frac{2 \cdot 4\pi}{8\pi^3 \hbar^3} \int_0^{p_{\max}} p^2 dp = \frac{p_{\max}^3}{3\pi^2 \hbar^3}, \quad (6.10)$$

или

$$P = p_{\max} = \hbar (3\pi^2 \rho_0)^{1/3}. \quad (6.11)$$

Соответствующая максимальная кинетическая энергия электронов равна:

$$F^0 = \frac{p_{\max}^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 \rho_0)^{2/3}. \quad (6.12)$$

Эта максимальная энергия при  $T=0$  соответствует уровню Ферми.

Оценим значение этой энергии, например, для серебра. Плотность серебра равна 10,5, атомный вес 107,9. Считая, что число свободных электронов равно числу атомов серебра в единице объема, имеем:

$$\rho_0 = \frac{10,5}{107,9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 5,8 \cdot 10^{22}.$$

Здесь мы использовали число Авогадро, т. е. число атомов в одном грамм-атоме, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$ . Отсюда по формуле (6.12) находим, что

$$F^0 = 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 5,3 \text{ эв.}$$

Поскольку для серебра работа выхода  $W=3,7$  эв, то глубина потенциальной ямы в серебре оказывается равной 9 эв. Схема заполнения электронных уровней в металле изображена на фиг. 6.3.

Средняя энергия электрона в металле будет определяться выражением

$$T_{cp} = E_{cp}^0 = \frac{2}{\rho_0} \int_0^{p_{\max}} \frac{p^2}{2m_0} \frac{d^3p}{8\pi^3 \hbar^3} = \frac{3}{5} F^0. \quad (6.13)$$

Отсюда видно, что при сравнительно низких температурах электронный газ никакого вклада в теплоемкость не должен вносить, так как

$$c_v^0 = \frac{\partial E_{cp}^0}{\partial T} = 0.$$

Исходя из этой модели (фиг. 6.3), мы видим, что для вырываания электрона из металла необходимо сообщить ему энергию не меньшую, чем работа выхода

$$W = V_0 - E_{\max}. \quad (6.14)$$

Как известно, в случае внешнего фотоэффекта электрон получает от поглощенного фотона энергию  $\hbar\omega$ . При этом электрон может покинуть металл, обладая кинетической энергией.

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = \hbar\omega - W \quad (6.15)$$

(уравнение Эйнштейна). Отсюда следует, что работа выхода есть минимальная энергия, которую нужно затратить, чтобы энергия электрона стала больше высоты потенциального барьера.

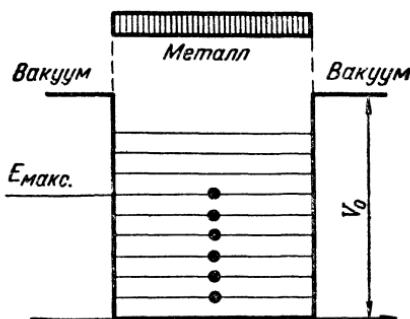
Если электроны в металле (электронный газ) имеют температуру выше абсолютного нуля, то часть электронов заполняет энергетические уровни выше уровня Ферми. Если увеличить кинетическую энергию электронного газа путем нагревания металла, то некоторая часть электронов может иметь энергию, превышающую энергию потенциального барьера, благодаря чему возникает ток из металла. Это явление, получившее название термоэлектронной эмиссии, используется, в частности для получения пучка электронов в электронных лампах. Однако возникновение тока электронов возможно и при низких температурах под влиянием постоянного внешнего электрического поля напряженности  $\mathcal{E}$ , приложенного к поверхности проводника и направленного против оси  $-x$ . В этом случае потенциальная энергия электрона заряда  $-e_0$  равна (фиг. 6.4):

$$V(x) = V_0 - e_0 \mathcal{E} x. \quad (6.16)$$

Помимо внешнего электрического поля, на электрон действует так называемая сила электрического изображения. Дело в том, что электрон, обладая зарядом  $-e_0$ , создает на поверхности металла индуцированный заряд  $e_0$  (фиг. 6.5).

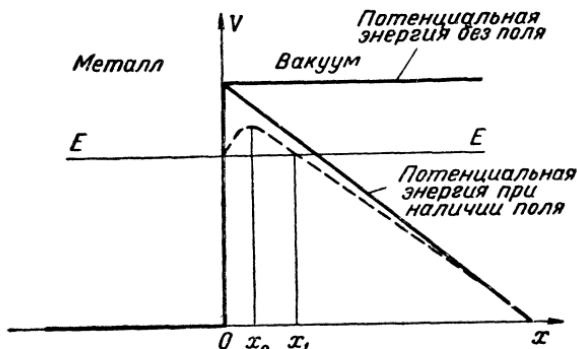
Таким образом, полная сила, действующая на электрон, равна

$$F(x) = e_0 \mathcal{E} - \frac{e_0^2}{4x^2}. \quad (6.17)$$



Фиг. 6.3. Модель потенциальной ямы для металла.

$E_{\max.}$  — верхняя граница заполненных уровней при  $T = 0$  (энергия Ферми).



Фиг. 6.4. Потенциальная энергия электрона в металле без поля и при наличии внешнего электрического поля.

Штриховой линией показан ход потенциальной кривой с учетом силы электрического изображения

Эффективная потенциальная энергия, учитывающая силы электрического изображения, равна:

$$V_{\text{эфф}} = V_0 - e_0 \mathcal{E} x - \frac{e_0^2}{4x}. \quad (6.18)$$

Величина  $V_{\text{эфф}}$  имеет максимум в точке  $x_0$ :

$$\frac{\partial V_{\text{эфф}}}{\partial x} = -e_0 \mathcal{E} + \frac{e_0^2}{4x_0^2} = 0, \quad (6.19)$$

$$x_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e_0}{\mathcal{E}}},$$

причем максимальное значение  $V_{\text{эфф}}$  меньше  $V_0$ , так как

$$V_{\text{макс}} = V_0 - \sqrt{e_0^3 \mathcal{E}}. \quad (6.20)$$

Учет силы электрического изображения показывает, что приложении внешнего поля работа выхода уменьшается и становится равной

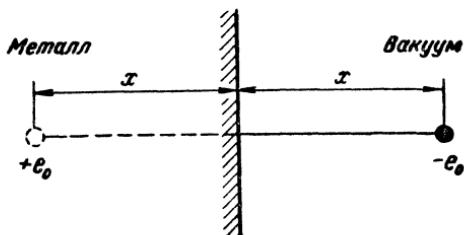
$$W' = W - \sqrt{e_0^3 \mathcal{E}}. \quad (6.21)$$

Однако силы электрического изображения не в состоянии объяснить холодную эмиссию. Действительно, оценка максимального тока (при  $W'=0$ ) приводит, например, для вольфрама к значению

$$\mathcal{E} = \frac{W^2}{e_0^3} \cong 2 \cdot 10^8 \text{ в/см}, \quad (6.22)$$

между тем как на опыте достаточно сильный ток появляется уже при поле  $\mathcal{E} \cong 4 \cdot 10^6 \text{ в/см}$  (Милликен).

Таким образом, в рамках классической теории невозможно объяснить с количественной стороны явление холодной эмиссии.



Фиг. 6.5. Силы электрического изображения: на находящийся вне металла электрон действуют силы притяжения индуцированным зарядом.

В квантовой теории, когда допустимо прохождение электронов сквозь потенциальный барьер, для потенциальной энергии можно ограничиться выражением (6.16) и не учитывать сил электрического изображения, поскольку последние лишь весьма незначительно изменят окончательный результат. Из графика потенциальной энергии (фиг. 6.4) видно, что внешнее электрическое поле создает потенциальный барьер конечной ширины. Благодаря туннельному эффекту электрон может преодолеть этот барьер, причем коэффициент прозрачности равен

$$D = e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0} \int_0^{x_1} \sqrt{V(x) - E} dx}. \quad (6.23)$$

Интеграл в экспоненте должен быть взят по всей ширине барьера от точки  $x=0$  до точки  $x=x_1$ , которая определяется из условия

$$V_0 - e_0 \mathcal{E} x_1 = E, \text{ т. е. } x_1 = \frac{V_0 - E}{e_0 \mathcal{E}}. \quad (6.24)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \int_0^{x_1} \sqrt{V(x) - E} dx &= \int_0^{x_1} \sqrt{V_0 - e_0 \mathcal{E} x - E} dx = \\ &= \sqrt{e_0 \mathcal{E}} \int_0^{x_1} \sqrt{x_1 - x} dx = \frac{2}{3} \sqrt{e_0 \mathcal{E}} x_1^{3/2}. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Окончательно для коэффициента прозрачности  $D$  получаем выражение:

$$D = e^{-\frac{4}{3} \sqrt{2m_0} \frac{(V_0 - E)^{3/2}}{e_0 \mathcal{E}}} = e^{-\frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}}}, \quad (6.26)$$

где величина  $\mathcal{E}_0$  зависит от работы выхода из металла свободных электронов. Ток холодной эмиссии пропорционален коэффициенту прозрачности

$$j = j_0 D = j_0 e^{-\frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}}}. \quad (6.27)$$

Отсюда следует, что холодная эмиссия должна наблюдаться при напряженности электрического поля  $\mathcal{E} \sim 10^6$  в/см, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

**Контактная разность потенциалов.** На основе туннельного эффекта можно объяснить и явление так называемой контактной разности потенциалов, которое было открыто еще Вольтом.

Рассмотрим два металла различной природы, обладающих различными работами выхода, а вместе с тем и уровнями Ферми (фиг. 6.6). Если привести их в соприкосновение, то они оказываются разделенными потенциальным барьером конечной ширины. Поскольку часть занятых электронами энергетических уровней в металле I лежит выше границы заполненных уровней металла II, возможен туннельный переход электронов на свободные уровни металла II. Обратный переход, как видно из фиг. 6.6, исключен, поскольку электроны металла II при таком переходе будут иметь энергию, соответствующую заполненным уровням металла I. Очевидно, далее, что возникший электрический ток прекратится только в том случае, когда верхние заполненные уровни металлов сравняются.

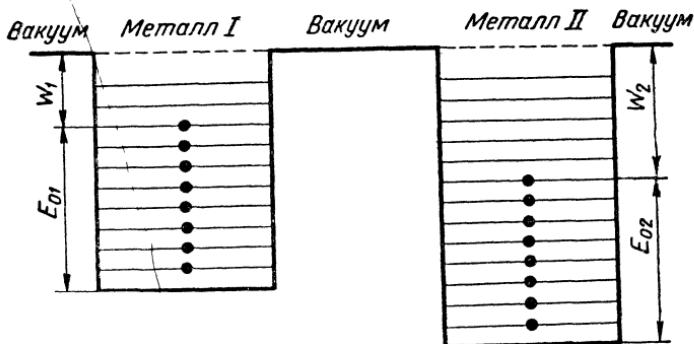
В результате туннельного эффекта металл II, получив избыток электронов, заряжается отрицательно и соответственно металл I заряжается положительно. При этом начало отсчета энергетических уровней металла II поднимется вверх по отношению к началу отсчета уровней металла I (фиг. 6.7). После того как наступит термодинамическое равновесие, при котором уровни Ферми в обоих металлах должны сравняться, электрический ток прекратится, но зато между металлами возникает разность потенциалов, пропорциональная разности работ выхода

$$\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2 = \frac{W_2 - W_1}{e_0}. \quad (6.28)$$

Эта величина и получила название контактной разности потенциалов.

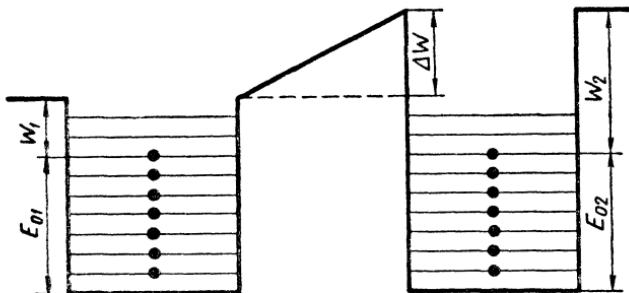
**Альфа-распад.** Важное применение туннельный эффект нашел также и в теории атомного ядра. Одним из возможных типов спонтанного превращения радиоактивных ядер является альфа-распад, в результате которого ядро теряет альфа-частицу (т. е. ядро атома гелия, состоящее из двух протонов и двух нейтронов) и превращается в новое — дочернее ядро с зарядом, меньшим на две единицы. Альфа-распад как теория прохождения частицы сквозь потенциальный барьер стал одним из классических задач квантовой механики Шредингера.

Экспериментальное исследование этого явления показало, что оно обусловлено исключительно внутренними свойствами ядер.



Фиг. 6.6. Два металла до сближения:

$W_1$  и  $W_2$  — работы выхода;  $E_{01}$  и  $E_{02}$  — верхние границы заполненных уровней (энергия Ферми).



Фиг. 6.7. Два металла после сближения. Возникновение контактной разности потенциалов.

Поэтому естественно предположить, что число ядер  $dN$ , распадающихся в течение времени  $dt$ , пропорционально этому промежутку времени и числу ядер  $N$  в момент  $t$ , т. е.

$$dN = -\lambda N dt. \quad (6.29)$$

Интегрируя это уравнение, получаем закон радиоактивного распада Кюри

$$N = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (6.30)$$

Входящая в это выражение постоянная радиоактивного распада имеет смысл вероятности распада и может быть связана с периодом полураспада  $T_{1/2}$ , т. е. со временем, в течение которого распадается половина исходного количества вещества. Обозначая

первоначальное количество ядер через  $N_0$ , для определения времени полураспада  $T_{1/2}$  получаем очевидное соотношение

$$N_0 e^{-\lambda T_{1/2}} = \frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-\ln 2}, \quad (6.31)$$

из которого следует, что

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (6.32)$$

Закон Кюри был впервые установлен чисто эмпирическим путем. Теоретическое объяснение явления альфа-распада оказалось возможным лишь после появления квантовой механики.

Оставляя в стороне механизм образования альфа-частицы в процессе распада ядра, рассмотрим систему, состоящую из вторичного (дочернего) ядра и альфа-частицы. Потенциальная энергия взаимодействия альфа-частицы (заряд  $2e_0$ ) и дочернего ядра (заряд  $(Z - 2)e_0$ ) должна, помимо кулоновских сил отталкивания

$$V = \frac{2(Z-2)e_0^2}{r}, \quad (6.33)$$

содержать также потенциальную энергию ядерных сил притяжения, действующих лишь на малых расстояниях  $r \leq R$ , имеющих порядок  $10^{-13} - 10^{-12}$  см. Для приближенных оценок можно аппроксимировать потенциальную энергию следующим выражением (фиг. 6.8):

$$V = \frac{2(Z-2)e_0^2}{r} \quad \text{при } r > R, \quad (6.34)$$

$$V = 0 \quad \text{при } r < R. \quad (6.35)$$

С точки зрения квантовой механики альфа-распад представляет собой типичное явление прохождения частицы сквозь потенциальный барьер (1928 г. Гамов, Кондон, Герни).

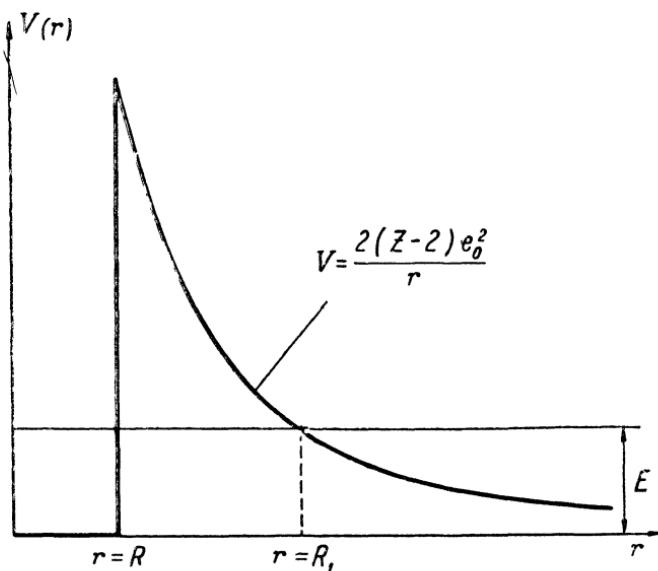
Для построения теории необходимо прежде всего связать постоянную радиоактивного распада  $\lambda$  с коэффициентом прозрачности барьера [см. (6.8)]:

$$D = e^{-2/\lambda \sqrt{2M} \int_R^{R_1} \sqrt{V-E} dr}, \quad (6.36)$$

где  $M$  — масса альфа-частицы, а  $R$  и  $R_1$  — начало и конец потенциального барьера (фиг. 6.8).

Поскольку коэффициент прозрачности представляет собой вероятность прохождения частицы сквозь барьер при одном ее ударе о стенку барьера, закон распада можно записать в виде

$$dN = -\lambda N dt = -n D N dt, \quad (6.37)$$



Фиг. 6.8. Схема потенциальной энергии альфа-частицы в поле радиоактивного ядра.

где  $n$  — число ударов в 1 сек. Величину  $n$  можно легко оценить из следующих простых соображений. Предположим, что альфа-частица движется внутри потенциальной ямы с радиусом  $R$ . Тогда очевидно, что  $n \sim v_0/R$ , где  $v_0$  — скорость альфа-частицы внутри ядра ( $r < R$ ). Нетрудно связать эти последние величины друг с другом. Действительно, согласно соотношению неопределенности импульс  $Mv_0$  частицы и область ее локализации  $R$  связаны друг с другом соотношением  $Mv_0R \approx \hbar$ . Поэтому

$$n \cong \frac{\hbar}{MR^2} . \quad (6.38)$$

С учетом этих замечаний связь постоянной радиоактивного распада  $\lambda$  с коэффициентом прозрачности  $D$  определяется формулой:

$$\lambda = nD = \frac{\hbar}{MR^2} e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2M} \int_R^{R_1} \sqrt{V-E} dr} . \quad (6.39)$$

Логарифмируя обе части равенства, получаем:

$$\ln \lambda = \ln \frac{\hbar}{MR^2} - \frac{2}{\hbar} \sqrt{2M} J, \quad (6.40)$$

где интеграл

$$J = \int_R^{R_1} \sqrt{V - E} dr \quad (6.41)$$

должен быть взят между точками  $R$  (радиус ядра) и  $R_1$ . Последний радиус может быть найден из условия, что полная энергия равняется потенциальной, т. е. в данном случае кулоновской

$$\frac{2(Z-2)}{R_1} e_0^2 = E. \quad (6.42)$$

Подставляя выражение для  $V = \frac{ER_1}{r}$  в интеграл (6.41), находим:

$$J = \sqrt{E} \int_R^{R_1} \sqrt{\frac{R_1}{r} - 1} dr, \quad (6.43)$$

или после замены переменных  $r = R_1 x^2$  имеем:

$$J = 2R_1 \sqrt{E} \int_{\sqrt{\frac{R}{R_1}}}^1 \sqrt{1-x^2} dx. \quad (6.44)$$

Производя новую замену переменных  $x = \sin \varphi$  и полагая  $\sin \varphi_0 = \sqrt{\frac{R}{R_1}}$ , получаем интеграл:

$$J = 2R_1 \sqrt{E} \int_{\varphi_0}^{\pi/2} \cos^2 \varphi d\varphi, \quad (6.45)$$

который легко может быть вычислен

$$J = \frac{R_1 \sqrt{E}}{2} (\pi - 2\varphi_0 - \sin 2\varphi_0). \quad (6.46)$$

Учитывая, далее, что обычно  $\frac{R}{R_1} \ll 1$ , можно в последнем выражении положить

$$\varphi_0 \sim \sin \varphi_0 = \sqrt{\frac{R}{R_1}}, \quad J = R_1 \sqrt{E} \left\{ \frac{\pi}{2} - 2 \sqrt{\frac{R}{R_1}} \right\}. \quad (6.47)$$

Исключая теперь  $R_1$  с помощью соотношения (6.42) и вводя обозначения

$$B = \ln \frac{\hbar}{MR^2} + \frac{8e_0}{\hbar} \sqrt{MR(Z-2)} - \ln \ln 2, \quad (6.48)$$

$$A = \frac{2\pi(Z-2)e_0^2}{\hbar} \sqrt{2M}, \quad (6.49)$$

находим:

$$\ln T_{1/2} = \frac{A}{\sqrt{E}} - B. \quad (6.50)$$

Последнее соотношение устанавливает связь между периодом полураспада  $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$  и энергией вылетевших альфа-частиц. Соотношение (6.50) представляет собой современную формулировку закона Гейгера — Неттоля, установленного еще до появления квантовой механики чисто эмпирическим путем.

Из закона Гейгера — Неттоля видно, что, чем больше энергия  $E$ , с которой альфа-частица вылетает из ядра, тем меньше время полураспада, причем небольшое увеличение энергии, например, с 4 Мэв до 9 Мэв (примерное значение крайних энергий вылета альфа-частицы в радиоактивном семействе урана) приводит к сильному уменьшению среднего времени жизни с нескольких миллиардов лет до нескольких десятимилионных долей секунды. Это связано с тем обстоятельством, что хотя изменение энергии не так сильно изменяет площадь потенциального барьера, но эта площадь входит в показатель степени, определяющей среднее время жизни.

## § 7. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ТОЛКОВАНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

**Средние значения операторов.** Как известно, в классической теории движение отдельной материальной точки вполне определяется зависимостью координат от времени, что однозначно может быть найдено из основного закона движения Ньютона

$$m_0 \ddot{\mathbf{r}} = -\text{grad } V(\mathbf{r}), \quad (7.1)$$

если при этом заданы еще и начальные условия (динамическая закономерность). Определив  $\mathbf{r}$  как функцию времени, можно найти также импульс и энергию материальной точки.

Несколько иначе обстоит дело при наличии многих частиц, например, в кинетической теории газов. В этом случае проявляются новые присущие большому коллективу частиц статистические закономерности.

Оказывается, что частицы такого коллектива имеют определенный закон распределения, вообще говоря, как в координатном, так и в импульсном пространстве. При этом можно говорить только о вероятности того или иного значения координаты или импульса частицы. Функция распределения  $f$  позволяет найти средние значения координаты и импульса

$$\bar{x} = \int x f d^3x d^3p, \quad \bar{p}_x = \int p_x f d^3x d^3p, \quad (7.2)$$

или средние квадраты этих величин

$$\bar{x^2} = \int x^2 f d^3x d^3p \text{ и т. д.,} \quad (7.3)$$

которые и должны совпадать согласно закону больших чисел с соответствующими экспериментальными значениями.

Обратим внимание на одну особенность статистической закономерности. Эта статистическая закономерность в классической физике появляется в результате усреднения по так называемым скрытым параметрам, определяющим точное движение каждой частицы согласно уравнению Ньютона. В окончательные же результаты эти скрытые параметры не входят. Вообще классическая теория по крайней мере в принципе позволяет указать (хотя это и очень сложно математически), почему в каждый момент времени координаты и импульсы отдельных частиц имеют данное наблюдаемое отклонение от средних значений.

Поведение частиц в микромире описывается волновой функцией  $\psi(r, t)$ , которая носит вероятностный характер, причем даже в том случае, когда описываемая ею система состоит всего лишь из одной-единственной частицы. В связи с этим квантовая механика позволяет определить лишь средние значения физических величин независимо от того, имеется много микрочастиц или только одна. Следует подчеркнуть, что, ограничиваясь рамками квантовой механики, даже в принципе невозможно объяснить отклонение наблюдаемых величин от средних<sup>1</sup>. Вычисляются же эти средние значения в квантовой механике подобно тому, как это делается в статистической теории, г. е. по формуле<sup>2</sup>:

$$\bar{M} = \int \psi^*(t) M \psi(t) d^3x, \quad (7.4)$$

где  $M$  может быть любым оператором (в том числе и числом), а величина  $\psi^*(t)\psi(t)$  играет роль функции распределения  $f$ . Средние значения координаты и импульса являются числами, т. е.

<sup>1</sup> Как доказал Нейман, в основе статистических закономерностей квантовой механики не могут лежать скрытые параметры. Однако доказательство Неймана ограничено рамками самой же квантовой механики, и если последней не придавать значение абсолютной теории, то теорема Неймана не может претендовать на общность.

<sup>2</sup> В настоящее время средние квантовомеханические величины все чаще начинают обозначать с помощью угольных скобок. Эти обозначения мы и примем в дальнейшем.

Тогда формула (7.4) будет иметь следующую запись:

$$\langle M \rangle = \int \psi^*(t) M \psi(t) d^3x. \quad (7.4a)$$

Чертой же в дальнейшем мы будем обозначать лишь классические усреднения.

обычными функциями, и будут определяться фактически по одному и тому же закону:

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int \psi^*(t) x \psi(t) d^3x, \\ \langle p_x \rangle &= \int \psi^*(t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(t) d^3x,\end{aligned}\quad (7.5)$$

несмотря на то что  $x$  является числом, а  $\frac{\partial}{\partial x}$  — производной. При этом  $\langle x \rangle$  будет координатой центра тяжести волнового пакета, а  $\langle p_x \rangle$  — импульсом этого центра тяжести.

Для того чтобы средние значения являлись физически наблюдаемыми величинами, они должны быть вещественными:

$$\langle M \rangle^* = \langle M \rangle. \quad (7.6)$$

Когда это требование выполняется, соответствующие операторы называются самосопряженными (или эрмитовыми).

Покажем, в частности, что оператор  $p_x$  удовлетворяет условию (7.6), несмотря на то что по внешнему виду он является чисто мнимым.

Докажем для этого прежде всего важную для дальнейшего теорему о «перебросе» производной. Заключается она в следующем. Допустим, что мы имеем интеграл

$$G = \int_{-\infty}^{\infty} u v^{(n)} dx, \quad (7.7)$$

где  $v^{(n)} = \frac{d^n v}{dx^n}$ . Тогда если все подстановки пределов типа

$$[uv^{(n-1)}]_{-\infty}^{\infty}, [u^{(1)}v^{(n-2)}]_{-\infty}^{\infty}, \dots, [u^{(n-1)}v]_{-\infty}^{\infty} \quad (7.8)$$

обращаются в нуль, то результат интегрирования  $G$  не изменится, если мы в (7.7)  $n$ -ю производную с функции  $v$  «перебросим» на функцию  $u$  и поставим при этом перед интегралом множитель  $(-1)^n$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} u v^{(n)} dx = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} u^{(n)} v dx. \quad (7.9)$$

В самом деле, производя в (7.7)  $n$ -кратное интегрирование по частям и учитывая нулевые значения подстановок (7.8), приходим к соотношению (7.9). В случае дискретного спектра условия (7.8) будут всегда выполнены, так как волновая функция убывает на бесконечности по экспоненциальному закону. В случае же свободного движения (непрерывный спектр) эти выражения обращаются в нуль вследствие условия периодичности. Физически условие (7.8) означает, что на бесконечности нет никаких частиц и никаких токов.

Возвращаясь к доказательству самосопряженности оператора  $p_x$  в равенстве (7.9), мы должны положить

$$u = \psi^*(t), v = -i\hbar\psi(t) \text{ и } n = 1.$$

Отсюда автоматически следует, что

$$\langle p_x \rangle = - \int \psi^*(t) i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(t) dx = \int \psi(t) i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi^*(t) dx = \langle p_x \rangle^*,$$

т. е. условие самосопряженности (7.6) для  $p_x$  оказывается выполненным. Заметим, что в противоположность оператору  $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  вещественный оператор  $\frac{\partial}{\partial x}$  не является самосопряженным, и его среднее значение не имеет физического смысла.

Если оператор  $M$  имеет только одно собственное значение  $\lambda$  (и одну собственную функцию  $\psi$ ), то оно, как нетрудно видеть, будет совпадать со средним значением этого оператора. Действительно, следуя общему правилу (7.7) определения среднего значения оператора и учитывая, что

$$M\psi(t) = \lambda\psi(t), \quad (7.10)$$

получаем:

$$\langle M \rangle = \int \psi^*(t) M\psi(t) d^3x = \lambda \int \psi^*(t) \psi(t) d^3x = \lambda. \quad (7.11)$$

Если оператор  $M$  уравнения (7.10) имеет несколько собственных значений  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$ , соответствующих функциям  $\psi_1(t), \psi_2(t), \dots, \psi_n(t)$  (например, это может иметь место для оператора энергии  $E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ ,  $\lambda_n = E_n$ ), то, принимая во внимание, что общее решение  $\psi(t)$  может быть записано в виде

$$\psi(t) = \sum_n C_n \psi_n(t), \quad (7.12)$$

для среднего значения оператора энергии  $E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  находим:

$$\langle E \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n. \quad (7.13)$$

Здесь  $|C_n|^2$  суть вероятности осуществления того или иного квантового состояния микрочастицы. Если все  $C_n$ , за исключением одного  $C_{n_0}$ , равны нулю, то  $\langle E \rangle = E_{n_0}$ , т. е. средняя энергия совпадает с собственным значением  $E_{n_0}$  и, следовательно, последнее будет соответствовать той энергии, которую можно наблюдать на опыте. В том же случае, когда отличны от нуля несколько коэффициентов  $C_n$ :  $C_{n_1}, C_{n_2}, \dots, C_{n_l}, \dots$ , в резуль-

такие экспериментального измерения мы будем получать либо то, либо другое значение энергии. При многократном повторении опытов число случаев, когда обнаруживаются частицы с энергией  $E_{n_i}$ , должно быть пропорционально соответствующим теоретическим вероятностям  $|C_{n_i}|^2$ .

**Вывод соотношения неопределенности.** Как мы указали в предыдущем параграфе, наблюдаемые физические величины, т. е. величины, которые мы можем измерять, следует математически характеризовать лишь средним значением, вычисляемым по формуле (7.4).

Покажем, что если средним квантовым значениям соответствуют некоммутирующие друг с другом операторы, то в рамках квантовой механики они не могут быть одновременно вычислены точно. Наиболее важным в этом отношении является вычисление отклонения от средних значений операторов двух канонически сопряженных величин: координаты  $x$  и импульса  $p_x$ . В дальнейшем ограничимся рассмотрением случая, когда волновая функция не зависит от времени (стационарный случай). Тогда средние значения координаты и импульса могут быть найдены соответственно из соотношений:

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi d^3x, \quad (7.14)$$

$$\langle p_x \rangle = - \int \psi^* i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} d^3x. \quad (7.15)$$

Прежде всего заметим, что, хотя средняя ошибка, или отклонение от среднего, вычисляемая по формуле

$$\langle \Delta x \rangle = \int \psi^* (x - \langle x \rangle) \psi d^3x = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0, \quad (7.16)$$

и равна нулю, это все же никоим образом не означает отсутствия других возможных положений частицы, отличных от  $\langle x \rangle$ , поскольку отклонения могут иметь относительно центра тяжести  $\langle x \rangle$  различные знаки и, следовательно, в среднем взаимно компенсировать друг друга.

Поэтому отклонение от среднего значения следует характеризовать средней квадратичной ошибкой, которая при любом отклонении от  $\langle x \rangle$  имеет положительный знак. Эта средняя квадратичная ошибка для координаты может быть вычислена по формуле:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int \psi^* (x - \langle x \rangle)^2 \psi d^3x = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (7.17)$$

Обращение в нуль средней квадратичной ошибки, например,  $\langle (\Delta x)^2 \rangle = 0$ , означает, что вероятность пребывания электрона

в пространстве отлична от нуля лишь при  $x = \langle x \rangle$ . В этом случае среднее значение равняется точному, т. е. соответствующая вероятность пребывания частицы будет описываться δ-образной функцией.

Аналогично для средней квадратичной ошибки по импульсу имеем:

$$\langle (\Delta p_x)^2 \rangle = \int \Psi^* (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \Psi d^3x = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2. \quad (7.18)$$

Чтобы установить связь между  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$  и  $\langle (\Delta p_x)^2 \rangle$ , мы можем без ограничения общности доказательства выбрать систему координат с началом в центре тяжести волнового пакета ( $\langle x \rangle = 0$ ), причем так, что она движется вместе с последним ( $\langle p_x \rangle = 0$ ). В этом случае получаем:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta x)^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle = \int \Psi^* x^2 \Psi d^3x, \\ \langle (\Delta p_x)^2 \rangle &= \langle p_x^2 \rangle = \int \Psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \Psi d^3x. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Рассмотрим следующий интеграл:

$$I(\alpha) = \int \left( \alpha x \Psi^* + \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) \left( \alpha x \Psi + \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) d^3x, \quad (7.20)$$

где  $\alpha$  — некоторая произвольная вещественная величина, не зависящая от  $x$ . Последнее выражение можно представить в виде

$$I(\alpha) = A\alpha^2 - B\alpha + C, \quad (7.21)$$

где

$$A = \int \Psi^* x^2 \Psi d^3x = \langle x^2 \rangle > 0,$$

$$\begin{aligned} B &= - \int \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} x \Psi + x \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) d^3x = \\ &= - \int x \frac{\partial \Psi^* \Psi}{\partial x} d^3x = \int \Psi^* \Psi d^3x = 1, \end{aligned} \quad (7.22)$$

$$C = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial x} d^3x = \frac{1}{\hbar^2} \int \Psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \Psi d^3x = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{\hbar^2} > 0.$$

Так как подынтегральное выражение в (7.20) существенно положительная величина или нуль, то

$$I(\alpha) \geq 0. \quad (7.23)$$

Условие (7.23) накладывает определенное ограничение на коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $C$ . В самом деле, это соотношение будет иметь

место для любых вещественных значений  $\alpha$ , если оно выполняется при  $\alpha = \alpha_0$ , отвечающем минимуму функции  $I(\alpha)$ . Значение  $\alpha_0$  может быть найдено из условия

$$I'(\alpha_0) = 2A\alpha_0 - B = 0, \text{ т. е.}$$

$$\alpha_0 = \frac{B}{2A},$$

а

$$I''(\alpha_0) = 2A > 0.$$

Поэтому минимальное значение  $I(\alpha)$  равно:

$$I_{\min} = I(\alpha_0) = -\frac{B^2}{4A} + C \geqslant 0. \quad (7.24)$$

Отсюда следует, что неравенство (7.23) имеет место для любых вещественных значений  $\alpha$ , если выполняется условие

$$B^2 \leqslant 4AC.$$

Подставляя сюда значения для  $A$ ,  $B$  и  $C$  из (7.22) и принимая во внимание (7.19), находим соотношение между  $\langle (\Delta p_x)^2 \rangle$  и  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ :

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p_x)^2 \rangle \geqslant \frac{\hbar^2}{4}. \quad (7.25)$$

Это неравенство и представляет собой строгую формулировку соотношения неопределенности.

Если учесть, что  $p_x x - x p_x = -i\hbar^1$ , то последнее соотношение можно записать в виде

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p_x)^2 \rangle \geqslant \frac{1}{4} \langle |p_x x - x p_x|^2 \rangle. \quad (7.26)$$

Обобщая последний результат, мы можем вообще сказать, что если два оператора  $M_1$  и  $M_2$  не коммутируют друг с другом, то для них всегда имеет место соотношение неопределенности:

$$\langle (\Delta M_1)^2 \rangle \langle (\Delta M_2)^2 \rangle \geqslant \frac{1}{4} \langle |M_1 M_2 - M_2 M_1|^2 \rangle, \quad (7.27)$$

где

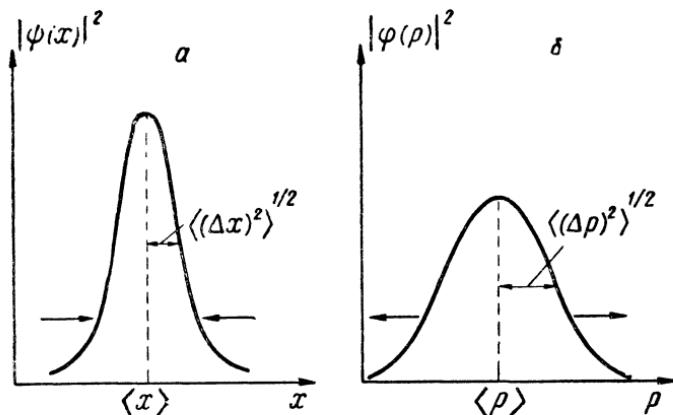
$$\langle (\Delta M_i)^2 \rangle = \int \psi^* (M_i - \langle M_i \rangle)^2 \psi d^3x, \quad (i = 1, 2). \quad (7.28)$$

<sup>1</sup> Некоммутативность операторов  $p_x$  и  $x$  можно доказать с помощью равенств:

$$x p_x \psi = -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad p_x x \psi = -i\hbar \frac{\partial x \psi}{\partial x} = -i\hbar \left(1 + x \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi.$$

Отсюда следует:  $(p_x x - x p_x) \psi = -i\hbar \psi$ , или в операторной форме:

$$p_x x - x p_x = -i\hbar. \quad (7.25a)$$



Фиг. 7.1. Распределение плотности вероятности в координатном (а) и импульсном (б) пространствах:

$$[(\Delta x)^2 (\Delta p)^2]^{1/2} = \frac{\hbar}{2}.$$

Если распределение в координатном пространстве (а) сужается, то распределение в импульсном пространстве (б) расплывается.

Как мы указывали, соотношение неопределенности является следствием корпускулярно-волнового дуализма, лежащего в основе квантовой механики, и не связано с субъективной стороной опыта, т. е. с наблюдением.

Эксперименты могут только подтвердить те выводы, которые из него следуют.

Смысл соотношения неопределенности заключается в том, что распределение плотности по переменным, которым соответствуют некоммутирующие операторы, принципиально не могут одновременно иметь вид  $\delta$ -функции (фиг. 7.1). Более того, чем ближе к  $\delta$ -функции распределение вероятности по одной переменной, тем более размытым становится это распределение по другой. В пределе, когда, например, распределение по  $x$ , т. е.  $|\psi(x)|^2$ , примет вид  $\delta$ -функции [ $\langle (\Delta x)^2 \rangle = 0$ ], по импульсу  $p_x$  оно станет таким, что для всех значений  $p_x$  величина  $|\varphi(p_x)|^2$  будет постоянной, т. е.  $\langle (\Delta p_x)^2 \rangle = \infty$ .

Условие коммутативности двух операторов является необходимым условием того, чтобы соответствующие им физические переменные могли быть точно вычислены одновременно.

**Классические и квантовые скобки Пуассона.** Как известно, состояние системы в классической механике определяется так называемыми динамическими переменными. Величины, фигурирующие в канонической (гамильтоновой) форме, за-

висят, как правило, от координат  $x_i$ , импульса  $p_i$  и времени  $t$ , т. е.

$$f = f(p_i, x_i, t). \quad (7.29)$$

Например, в одномерной стационарной задаче функция Гамильтона зависит лишь от  $x$  и  $p_x$ :

$$H = \frac{p_x^2}{2m_0} + V(x). \quad (7.30)$$

С помощью канонических уравнений (уравнений Гамильтона) находим:

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m_0} \quad \text{и} \quad \dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial V}{\partial x}, \quad (7.31)$$

или

$$m_0 \ddot{x} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}.$$

При наличии  $n$  степеней свободы ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) уравнения (7.31) принимают вид:

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}. \quad (7.32)$$

Отсюда изменение величины  $f$  [см. (7.29)] со временем определяется выражением

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \dot{x}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right).$$

Учитывая, далее, канонические уравнения (7.32), мы можем написать:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + [H, f], \quad (7.33)$$

где выражение

$$[H, f] = \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial x_i} - \frac{\partial H}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \quad (7.34)$$

получило название классических скобок Пуассона.

Если  $f$  не зависит явно от  $t$ , то  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ , и поэтому ее изменение будет полностью определяться скобками Пуассона

$$\frac{df}{dt} = [H, f]. \quad (7.35)$$

При обращении последних в нуль ( $[H, f] = 0$ ) величина  $f$  не должна зависеть от времени, т. е. будет сохраняться

$$f = \text{const.}$$

Например, если энергия явно от времени не зависит, то  $\partial H / \partial t = 0$ , и в силу очевидного равенства  $[H, H] = 0$  мы найдем, что

функция Гамильтона (т. е. в данном случае энергия) является величиной постоянной ( $H = \text{const}$ ). Заметим также, что, подставляя в (7.35) вместо  $f$  координату  $x_i$ , а затем  $p_i$ , находим равенства (7.32), т. е. канонические уравнения Гамильтона.

Произведем обобщение классических скобок Пуассона на квантовый случай.

Прежде всего заметим, что в квантовой механике физический смысл имеют, как мы указали в предыдущем параграфе, только средние значения операторов (координаты, импульса и т. д.), изменение со временем которых мы и хотим найти.

В общем случае среднее значение произвольного оператора  $f$ дается в квантовой механике формулой (7.4), причем время  $t$  входит в нее как параметр. Учитывая эту формулу, найдем полную производную  $\langle f \rangle$  по времени:

$$\frac{d \langle f \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \int \psi^*(t) f \psi(t) d^3x = \int \psi^*(t) \frac{\partial f}{\partial t} \psi(t) d^3x + \\ + \int \frac{\partial \psi^*(t)}{\partial t} f \psi(t) d^3x + \int \psi^*(t) f \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} d^3x. \quad (7.36)$$

Подставляя сюда вместо  $\frac{\partial \psi^*(t)}{\partial t}$  и  $\frac{\partial \psi(t)}{\partial t}$  соответственно выражения  $\left( \frac{i}{\hbar} H \psi^* \right)$  и  $\left( -\frac{i}{\hbar} H \psi \right)$ , приведем (7.36) к виду

$$\frac{d \langle f \rangle}{dt} = \int \psi^*(t) \frac{\partial f}{\partial t} \psi(t) d^3x + \\ + \frac{i}{\hbar} \int [(H \psi^*(t)) (f \psi(t)) - \psi^*(t) f (H \psi(t))] d^3x, \quad (7.37)$$

где

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V.$$

Пользуясь теперь теоремой о перебросе производной [см. (7.9)] и принимая во внимание, что потенциальная энергия  $V$  является обычной функцией, получаем:

$$\int (H \psi^*(t)) (f \psi(t)) d^3x = \int \psi^*(t) H f \psi(t) d^3x.$$

Вследствие этого изменение  $\langle f \rangle$  со временем должно определяться формулой

$$\frac{d \langle f \rangle}{dt} = \langle \frac{\partial f}{\partial t} \rangle + \frac{i}{\hbar} \int \psi^*(t) (H f - f H) \psi(t) d^3x = \langle \frac{\partial f}{\partial t} \rangle + \langle \{H, f\} \rangle. \quad (7.38)$$

Выражение

$$\{H, f\} = \frac{i}{\hbar} (H f - f H) \quad (7.39)$$

представляет собой обобщение классических скобок Пуассона (7.34) на квантовый случай и поэтому носит название квантовых скобок Пуассона.

Очевидно, в том случае, когда  $\langle \frac{\partial f}{\partial t} \rangle = 0$  (как правило, оператор  $f$  явно не содержит времени), уравнение (7.38) принимает вид

$$\frac{d \langle f \rangle}{dt} = \langle \{H, f\} \rangle. \quad (7.40)$$

Отсюда следует, что изменение  $\langle f \rangle$  со временем в этом случае полностью определяется квантовыми скобками Пуассона. Если к тому же оператор  $f$  коммутирует с оператором Гамильтона  $H$ , то соответствующая оператору  $f$  физическая величина  $\langle f \rangle$ , как то видно из (7.40), сохраняется.

С помощью (7.40) легко доказать, что энергия частицы, движущейся в потенциальном поле  $V(\mathbf{r})$ , не зависящем от времени, должна сохраняться. В самом деле, в этом случае выражение  $\langle H, H \rangle = \frac{i}{\hbar} (HH - HH)$  обращается в нуль, и поэтому на основании (7.40) имеем:

$$\langle H \rangle = \text{const.}$$

С другой стороны, согласно стационарному уравнению Шредингера  $H\psi_n = E_n \psi_n$ , и поэтому, когда  $\psi = \psi(t)$  [см. (7.12)],

$$\langle H \rangle = \int \psi^* H \psi d^3x = \sum_n |C_n|^2 E_n = E, \quad (7.41)$$

т. е. (7.41) представляет собой не что иное, как закон сохранения энергии ( $E = \text{const}$ ) для частицы, движущейся в силовом поле, не зависящем от времени.

**Теоремы Эренфеста.** Найдем квантовый аналог классических уравнений движения (7.32); для этого используем квантовые скобки Пуассона. Замечая, что  $x$  и  $p_x$  не содержат времени явно, воспользуемся для определения производных соотношением (7.40), полагая в нем соответственно  $f = x$  и  $f = p_x$ . В случае  $f = x$  находим:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \langle \{H, x\} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle Hx - xH \rangle, \quad (7.42)$$

где

$$H = \frac{p_x^2}{2m_0} + V(x). \quad (7.43)$$

Учитывая при этом коммутативность  $x$  и  $V(x)$ , можно привести (7.42) к виду

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i}{2m_0 \hbar} \langle p_x^2 x - x p_x^2 \rangle. \quad (7.44)$$

Добавляя в правую часть этого равенства величину  $(p_x x p_x - p_x x p_x)$ , имеем:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i}{2m_0 \hbar} \langle p_x (p_x x - x p_x) + (p_x x - x p_x) p_x \rangle. \quad (7.45)$$

Принимая, далее, во внимание формулу (7.25а), получим:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{\langle p_x \rangle}{m_0}. \quad (7.46)$$

Чтобы определить изменение импульса со временем, мы должны в формулу (7.40) вместо оператора  $f$  подставить оператор импульса  $p_x$ . Тогда, замечая, что  $p_x p_x^2 - p_x^2 p_x = 0$ , находим:

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \langle [H, p_x] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle V p_x - p_x V \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle; \quad (7.47)$$

отсюда, используя (7.46), получаем:

$$m_0 \frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = \langle F(x) \rangle. \quad (7.48)$$

Уравнения (7.46) и (7.48) представляют собой теоремы Эренфеста, согласно которым для обобщения основных уравнений классической механики на квантовый случай мы должны в соответствующие классические соотношения подставить средние значения операторов.

**\* Переход от квантовых уравнений движения к классическим.** Сравним классическое уравнение движения

$$m_0 \ddot{x} = F(x) \quad (7.49)$$

с соответствующей квантовой формой (7.48).

Как было отмечено, роль классической координаты в квантовой теории играет величина  $\langle x \rangle$ . Поэтому мы могли бы считать, что квантовое уравнение совпадает с классическим, если бы вместо (7.48) имели

$$m_0 \frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle = F(\langle x \rangle), \quad (7.50)$$

т. е. если бы в классическое соотношение между силой и координатой было подставлено вместо  $x$  его среднее значение  $\langle x \rangle$ . Однако согласно теореме Эренфеста в уравнения движения в квантовом случае входит среднее значение самой силы, т. е.  $\langle F(x) \rangle$ . Поэтому, чтобы перейти от квантовых уравнений движения к классическим, прежде всего следует установить связь между  $\langle F(x) \rangle$  и  $F(\langle x \rangle)$ .

Представим для этого оператор силы  $F(x)$  в виде

$$F(x) = F(\langle x \rangle + \Delta x), \quad (7.51)$$

где  $\Delta x = x - \langle x \rangle$ , и разложим  $F(x)$  в ряд Тейлора вблизи точки  $x = \langle x \rangle$ . Тогда получаем:

$$F(x) = F(\langle x \rangle) + (\Delta x) F'(\langle x \rangle) + \frac{(\Delta x)^2}{2} F''(\langle x \rangle) + \dots \quad (7.52)$$

Производя усреднение этого выражения по формуле (7.4) и принимая во внимание, что  $\langle \Delta x \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle = 0$ , получаем:

$$\langle F(x) \rangle = F(\langle x \rangle) + \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{2} F''(\langle x \rangle) + \dots \quad (7.53)$$

Поэтому квантовые уравнения движения (7.48) принимают вид

$$m_0 \frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle = F(\langle x \rangle) + \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{2} F''(\langle x \rangle). \quad (7.54)$$

Здесь выражение  $\frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{2} F''(\langle x \rangle)$  является квантовой поправкой к классическому уравнению Ньютона. Очевидно, критерием перехода квантовых уравнений движения в классические является неравенство

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \ll 2 \left| \frac{F(\langle x \rangle)}{F''(\langle x \rangle)} \right|. \quad (7.55)$$

Однако следует заметить, что выполнение этого условия еще не означает возможность применимости всех классических понятий для описания движения микрочастицы. В самом деле, в квантовой механике среднее значение кинетической энергии  $\langle T \rangle$  определяется выражением

$$\langle T(p_x) \rangle = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m_0}, \quad (7.56)$$

в то время как классическим аналогом кинетической энергии следует считать величину

$$T(\langle p_x \rangle) = \frac{\langle p_x \rangle^2}{2m_0}. \quad (7.57)$$

Выразим теперь квантовое определение кинетической энергии  $\langle T(p_x) \rangle$  через ее классический аналог  $T(\langle p_x \rangle)$ . Для этого воспользуемся соотношением

$$T(p_x) = T(\langle p_x \rangle + \Delta p_x) = \frac{\langle (p_x + \Delta p_x)^2 \rangle}{2m_0}, \quad (7.58)$$

где  $\Delta p_x = p_x - \langle p_x \rangle$ . Раскрывая в последнем равенстве скобки и принимая во внимание, что при усреднении

$$\langle \Delta p_x \rangle = \langle (p_x - \langle p_x \rangle) \rangle = 0,$$

имеем:

$$\langle T(p_x) \rangle = T(\langle p_x \rangle) + \frac{1}{2m_0} \langle (\Delta p_x)^2 \rangle. \quad (7.59)$$

Отсюда следует условие перехода от квантового выражения кинетической энергии (7.56) к классическому

$$\langle(\Delta p_x)^2\rangle \ll \langle p_x\rangle^2 = 2m_0T(\langle p_x\rangle). \quad (7.60)$$

Умножая равенство (7.60) на (7.55), находим общее условие возможности использования классического приближения в микромире

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p_x)^2\rangle \ll 4m_0T(\langle p_x\rangle)\left|\frac{F(x)}{F''(x)}\right|. \quad (7.61)$$

Если к тому же учесть еще соотношение неопределенности

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p_x)^2\rangle \geqslant \frac{\hbar^2}{4},$$

то последнее условие принимает вид

$$m_0T(\langle p_x\rangle)\left|\frac{F(x)}{F''(x)}\right| \gg \frac{\hbar^2}{16}. \quad (7.62)$$

## § 8. ЛИНЕЙНЫЙ ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Задача об одномерном гармоническом осцилляторе является одной из важных задач теоретической физики. Она находит свое применение при построении простейшей теории колебаний, которая имеет большое значение в самых разнообразных областях физики (в механике, классической электродинамике, радиофизике, оптике, атомной физике и т. д.). Новые теории, которые за последнее время появлялись в атомной физике, как правило, «испытывались» на ряде простейших задач, в том числе и на построении теории гармонического осциллятора.

Часто оказывается возможным свести изучение движения сложных систем к рассмотрению совокупности нормальных колебаний, эквивалентных колебаниям гармонических осцилляторов. Для нас построение теории гармонического осциллятора интересно еще и в методическом отношении. В самом деле, эту задачу можно решить точно и тем самым проиллюстрировать на наиболее простом примере применение уравнения Шредингера для исследования конкретных задач. Задача о гармоническом осцилляторе сыграла большую роль также при создании квантовой теории поля (вторичного квантования) и при анализе так называемой нулевой энергии электромагнитного вакуума.

Конкретное применение задача о гармоническом осцилляторе нашла в теории равновесного излучения, а также при построении теории спектров и теории теплоемкости двухатомных молекул (см. ниже).

**Осциллятор по классической теории и по теории Бора.** Рассмотрим сначала классическую теорию гармонического осциллятора<sup>1</sup>. Для этого представим себе, что на некоторую материальную точку с массой  $m_0$  действует упругая сила

$$F = -kx, \quad (8.1)$$

где  $k$  — коэффициент упругости. Тогда классическое уравнение движения гармонического осциллятора запишется в форме

$$m_0\ddot{x} = -kx, \quad (8.2)$$

описывающей простейший колебательный процесс.

Решение этого уравнения имеет вид

$$x = a \cos \omega t, \quad (8.3)$$

где  $\omega = \frac{2\pi}{\tau} = \sqrt{\frac{k}{m_0}}$  — круговая частота, а  $a$  — амплитуда колебаний. Из (8.3), в частности, видно, что ускорение

$$\omega = \ddot{x} = -a\omega^2 \cos \omega t \quad (8.4)$$

отлично от нуля и, следовательно, колебание заряженной частицы должно сопровождаться излучением, интенсивность (средняя энергия, излучаемая в 1 сек) которого будет согласно (8.4) определяться выражением

$$W_{\text{кл}} = \frac{2e^2}{3c^3} \bar{x}^2 = \frac{e^2 a^2 \omega^4}{3c^3}. \quad (8.5)$$

При выводе (8.5) мы учли, что среднее значение  $\cos^2 \omega t$  равно:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \cos^2 \omega t dt = \frac{1}{2}. \quad (8.6)$$

Выразим теперь интенсивность излучения  $W_{\text{кл}}$  через полную энергию  $E = T + V$  гармонического осциллятора. Воспользовавшись известными выражениями для потенциальной

$$V(x) = - \int_0^x F(x) dx = \frac{m_0 \omega^2 x^2}{2} = \frac{m_0 \omega^4 a^2}{2} \cos^2 \omega t \quad (8.7)$$

и кинетической энергии

$$T = \frac{m_0 \dot{x}^2}{2} = \frac{m_0 \omega^2 a^2}{2} \sin^2 \omega t, \quad (8.8)$$

<sup>1</sup> В данном параграфе мы рассмотрим случай одномерного движения и в дальнейшем вместо выражения «линейный гармонический осциллятор» будем говорить просто «гармонический осциллятор».

находим:

$$E = V(x) + T = \frac{m_0\omega^2 a^2}{2} = \text{const.} \quad (8.9)$$

Исключая с помощью последнего соотношения величину  $a^2$  из (8.5), имеем:

$$W_{\text{кн}} = \frac{2e^2\omega^2 E}{3 m_0 c^3}. \quad (8.10)$$

Итак, с помощью классической теории определяется как интенсивность, так и частота излучения, причем последняя совпадает с механической частотой колебания гармонического осциллятора. Энергия же гармонического осциллятора может принимать любые непрерывные значения.

Ряд новых моментов в теорию гармонического осциллятора был введен квантовой теорией Бора. Энергетические уровни по этой теории должны быть дискретными и могут быть найдены из правил квантования

$$\oint p_x dx = 2\pi\hbar n, \quad (8.11)$$

где

$$p_x = \frac{\partial T}{\partial x} = m_0 \dot{x}. \quad (8.12)$$

Подставляя в (8.11) выражение для

$$p_x dx = m_0 \dot{x} \frac{dx}{dt} dt = m_0 \omega^2 a^2 \sin^2 \omega t dt$$

и учитывая равенство (8.9), в результате интегрирования по всему периоду находим:

$$E_n = n\hbar\omega, \quad (8.13)$$

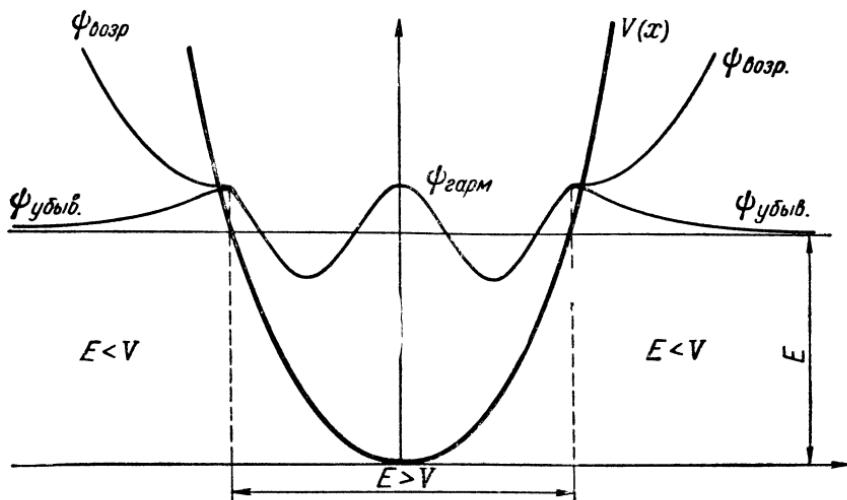
причем квантовое число  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Таким образом, гипотеза Планка о дискретности спектра осциллятора получила в квантовой теории Бора свое обоснование.

**Собственные функции и собственные значения энергии.** Чтобы определить характер волновой функции  $\psi$  в задаче о гармоническом осцилляторе, прежде всего представим графически зависимость потенциальной энергии  $V$  от  $x$  (фиг. 8.1):

$$V = \frac{m_0\omega^2 x^2}{2}.$$

Из графика видно, что в области потенциальной ямы, где полная энергия  $E$  гармонического осциллятора больше  $V$  ( $E > V$ ), решение для  $\psi$  должно носить характер гармонической функции. В области же потенциального барьера ( $E < V$ ) эти решения должны содержать две части: убывающую и возрастающую



Фиг. 8.1. Волновая функция гармонического осциллятора при произвольном значении энергии.

(фиг. 8.1). Очевидно, что решение задачи сводится к нахождению таких условий, при которых возрастающее решение должно отсутствовать. Это возможно, так же как и в прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками (см. § 4), лишь при некоторых дискретных значениях энергии, которые мы и должны здесь определить.

Так как потенциальная энергия  $V$  гармонического осциллятора зависит лишь от координаты  $x$ , то уравнение Шредингера для него можно записать в виде

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E - \frac{m_0\omega^2 x^2}{2} \right) \psi = 0. \quad (8.14)$$

Полагая здесь

$$\alpha = \frac{2m_0 E}{\hbar^2}, \quad \beta = \frac{1}{x_0^2} = \frac{m_0 \omega}{\hbar}, \quad \frac{\alpha}{\beta} = \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

и вводя новую переменную

$$\xi = x \sqrt{\beta} = \frac{x}{x_0}, \quad (8.15)$$

получаем:

$$\psi'' + (\lambda - \xi^2) \psi = 0, \quad (8.16)$$

где

$$\psi'' = \frac{d^2\psi}{d\xi^2}. \quad (8.17)$$

Прежде всего найдем асимптотическое поведение волновой функции при  $\xi \rightarrow \pm \infty$ , когда постоянной величиной  $\lambda$  по сравнению с  $\xi^2$  можно пренебречь. Тогда

$$\psi''_{\infty} - \xi^2 \psi_{\infty} = 0. \quad (8.18)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде

$$\psi_{\infty} = e^{i\xi^2}. \quad (8.19)$$

Учитывая, что

$$\psi''_{\infty} = (4\xi^2 + 2) e^{i\xi^2} \approx 4\xi^2 e^{i\xi^2},$$

находим:

$$\epsilon = \pm \frac{1}{2} \quad (8.20)$$

и, следовательно,

$$\psi_{\infty} = C_1 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} + C_2 e^{\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (8.21)$$

Поскольку при  $\xi \rightarrow \pm \infty$  волновая функция должна быть ограниченной, коэффициент  $C_2$  необходимо положить равным нулю; коэффициент же  $C_1$  можно считать равным единице, так как волновая функция не является еще нормированной. Таким образом, асимптотическое поведение волновой функции  $\psi$  будет характеризоваться функцией

$$\psi_{\infty} = e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (8.21a)$$

Общее решение волновой функции будем искать в виде<sup>1</sup>:

$$\psi = \psi_{\infty} u = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} u, \quad (8.22)$$

учитывающем особенности поведения на бесконечности. Подставляя последнее выражение в (8.16) и принимая во внимание, что

$$(e^{-\frac{1}{2}\xi^2} u)'' = [u'' - 2\xi u' + (\xi^2 - 1) u] e^{-\frac{1}{2}\xi^2},$$

получаем следующее уравнение для  $u$ :

$$u'' - 2\xi u' + (\lambda - 1) u = 0. \quad (8.23)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде ряда

$$u = \sum_{k=0} b_k \xi^k; \quad (8.24)$$

подставляя последнее выражение для  $u$  в уравнение (8.23), находим

$$\sum_{k=0} b_k [k(k-1)\xi^{k-2} - (2k+1-\lambda)\xi^k] = 0.$$

<sup>1</sup> Заметим, что само преобразование (8.22) при произвольном значении функции  $u(x)$  не может исключить каких-либо решений, и поэтому, чтобы экспоненциально возрастающее решение вновь не могло появиться, на функцию  $u$  необходимо наложить еще дополнительное условие, а именно следует потребовать, чтобы она являлась полиномом порядка  $n$  (см. ниже).

Производя преобразование индекса суммирования таким образом, чтобы сгруппировать члены с одинаковыми степенями  $\xi$ , получаем:

$$\sum_{k=0} \xi^k [b_{k+2}(k+2)(k+1) - b_k(2k+1-\lambda)] = 0.$$

Отсюда, приравнивая нулю коэффициенты при  $\xi^k$ , найдем рекуррентное соотношение для коэффициентов  $b_k$ :

$$b_{k+2} = b_k \frac{(2k+1-\lambda)}{(k+2)(k+1)}. \quad (8.25)$$

Последнее соотношение связывает коэффициент  $b_k$  с  $b_{k+2}$  и т. д. Аналогично можно найти связь коэффициента  $b_{k+1}$  с  $b_{k+3}$  и т. д. Поэтому мы получаем два независимых решения, определяемых рядом (8.24). Первое независимое решение связывает между собой коэффициенты, например, при четных степенях  $\xi$ , второе — коэффициенты с нечетными степенями  $\xi$  или наоборот.

Как видно из соотношения (8.25), один из этих рядов мы можем оборвать (т. е. сделать полиномом) на некотором члене  $n$  ( $n$  — целое положительное число, включая нуль).

Для этого мы должны положить

$$\lambda = 2n + 1. \quad (8.26)$$

В этом случае  $b_n \neq 0$ , в то время как

$$b_{n+2} = b_{n+4} = b_{n+6} = \dots = 0. \quad (8.27)$$

Из (8.26) и (8.14) находим дискретный спектр возможных значений энергий

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (8.28)$$

где квантовое число  $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ .

В отличие от теории Бора нулевая энергия ( $n = 0$ ) не обращается в нуль и равна

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega. \quad (8.28a)$$

Ниже мы покажем, что появление нулевой энергии связано с соотношением неопределенности, т. е. с волновыми свойствами частиц. На частоте излучения она не сказывается.

Другой ряд с коэффициентами  $b_{n+1}$ ,  $b_{n+3}$  и т. д., образующий второе независимое решение, при введении условия (8.26) мы оборвать не можем. В этом ряде отношение двух последующих коэффициентов согласно (8.25) при  $s \rightarrow \infty$  стремится к пределу

$$\frac{b_{n+3+2s}}{b_{n+1+2s}} = \frac{1}{s} \quad (8.29)$$

и будет таким же, как у функции  $e^{\xi^2}$ , разложенной в ряд

$$e^{\xi^2} = \sum_{s=0,1} \frac{1}{s!} \xi^{2s}. \quad (8.29a)$$

Поэтому при  $\xi \rightarrow \pm \infty$  мы имеем  $u_{ac} \rightarrow e^{\xi^2}$ , т. е. в асимптотическом выражении [см. (8.21)] появится второе расходящееся решение ( $\psi_\infty \rightarrow e^{1/2\xi^2}$ ), которое следует отбросить<sup>1</sup>, точнее, выбрать с коэффициентом, равным нулю. Первый же ряд [см. (8.24)] должен представлять собой конечный полином порядка  $n$ .

Полагая коэффициент при максимальной степени  $k_{\max} = n$  равным<sup>2</sup>

$$b_n = 2^n, \quad (8.30)$$

находим:

$$b_{n-2} = -2^{n-2} \frac{n(n-1)}{1!},$$

$$b_{n-4} = 2^{n-4} \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} \text{ и т. д.} \quad (8.31)$$

Конечный степенной ряд для функции  $u$  образует так называемый полином Эрмита

$$\begin{aligned} u = H_n(\xi) = & (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2\xi)^{n-2} + \\ & + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2\xi)^{n-4} + \dots + \begin{cases} b_1 \xi & \text{при } n \text{ нечетном,} \\ b_0 & \text{при } n \text{ четном.} \end{cases} \end{aligned} \quad (8.32)$$

Отсюда, в частности, следует, что

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi. \end{aligned} \quad (8.33)$$

Полином Эрмита  $H_n(\xi)$  можно записать в замкнутой форме

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}. \quad (8.34)$$

### П р и м е ч а н и е

Чтобы это показать, введем функцию  $v = e^{-\xi^2}$ , удовлетворяющую уравнению

$$v' + 2\xi v = 0.$$

<sup>1</sup> Если на параметр  $\lambda$  не наложить условия (8.26), то оба решения при  $\xi \rightarrow \pm \infty$  будут расходящимися.

<sup>2</sup> Заметим, что этот коэффициент всегда можно выбрать произвольно, поскольку нормировочный множитель волновой функции  $\psi_n$  еще не определен.

Дифференцируя последнее уравнение  $n+1$  раз, используя при этом формулу Лейбница:

$$(yz)^{(n)} = y^{(n)}z + ny^{(n-1)}z' + \frac{n(n-1)}{2!}y^{(n-2)}z'' + \dots, \quad (8.34a)$$

находим:

$$v^{(n+2)} + 2\xi v^{(n+1)} + 2(n+1)v^{(n)} = 0.$$

Производя далее замену

$$v^{(n)} = e^{-\frac{\xi^2}{2}}w,$$

получим, что функция  $w$  удовлетворяет уравнению (8.35), т. е. будет пропорциональна полиному Эрмита

$$w = e^{\frac{\xi^2}{2}} \frac{d^n e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{d\xi^n} = A_n H_n.$$

Множитель пропорциональности  $A_n$  может быть найден путем приравнивания друг другу коэффициентов при  $\xi^{2n}$ . В результате оказывается  $A_n = (-1)^n$ , откуда мы и получаем формулу (8.34).

Из (8.32) видно, что  $H_n(\xi)$  подчиняется уравнению (8.23), если в последнем положить  $\lambda = 2n + 1$

$$H_n'' - 2\xi H_n' + 2n H_n = 0. \quad (8.35)$$

Решение уравнения Шредингера для гармонического осциллятора согласно (8.22) и (8.32) имеет вид

$$\psi_n = C_n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi), \quad (8.36)$$

причем  $\xi$  связано с координатой  $x$  соотношением (8.15). Коэффициент  $C_n$  можно определить из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_n dx = x_0 C_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_n(\xi) d\xi = 1. \quad (8.37)$$

Подставляя сюда вместо одного полинома  $H_n(\xi)$  замкнутый вид (8.34), имеем:

$$(-1)^n x_0 C_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\xi) \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} d\xi = 1. \quad (8.38)$$

Учитывая, далее, правило переброса производной с одной функции на другую [см. (7.9)], т. е. совершая  $n$  раз интегрирование по частям, получаем:

$$x_0 C_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} d\xi = 1. \quad (8.39)$$

Принимая во внимание, что согласно (8.32)

$$\frac{d^n}{d\xi^n} H_n(\xi) = 2^n n!, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}, \quad (8.40)$$

находим:

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} x_0},$$

т. е.

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} x_0} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_0}\right)^2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right). \quad (8.41)$$

### П р и м е ч а н и е

Как видно из формулы (8.32), квантовое число  $n$ , кроме энергии [см. (8.28)], характеризует еще четность полиномов Эрмита, а вместе с тем и четность волновой функции  $\psi_n(x)$ . Заметим, что при четных  $n$  волновая функция  $\psi_n(x)$  является также четной функцией, т. е. при замене  $x$  на  $-x$  она не изменяет своего знака

$$\psi_n(-x) = \psi_n(x). \quad (8.42)$$

При нечетных же  $n$  функция  $\psi_n(x)$  является нечетной, т. е.

$$\psi_n(-x) = -\psi_n(x). \quad (8.42a)$$

Покажем далее непосредственным вычислением условие ортогональности волновых функций

$$I_{nn'} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_{n'} dx = 0 \quad \text{при } n \neq n'$$

или, учитывая (8.36), можем записать:

$$I_{nn'} = x_0 C_n C_{n'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_{n'}(\xi) d\xi.$$

Подставляя сюда, как и в предыдущем случае, вместо одного полинома Эрмита  $H_n$  с большим индексом (не нарушая общности, мы можем предположить, что  $n' < n$ ) его замкнутый вид (8.34), легко докажем условие ортогональности

$$I_{nn'} = (-1)^n x_0 C_n C_{n'} \int_{-\infty}^{+\infty} H_{n'}\left(\frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}\right) d\xi = x_0 C_n C_{n'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_n}{d\xi^n} d\xi = 0.$$

В последнем равенстве мы воспользовались правилом переброса производной (7.9), а также учили, что  $n$ -я производная от полинома  $H_n$  степени  $n'$  при  $n$  большем, чем  $n'$ , равняется нулю

$$\frac{d^n H_{n'}}{d\xi^n} = 0.$$

Таким образом, в случае гармонического осциллятора условие ортонормированности принимает вид

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m dx = \delta_{nm}. \quad (8.43)$$

В области малых квантовых чисел, например для  $n = 0, 1, 2, \dots$  имеем:

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} \hbar \omega, \quad \psi_0 = C_0 e^{-\frac{1}{2} \xi^2}, \\ E_1 &= \frac{3}{2} \hbar \omega, \quad \psi_1 = C_1 2\xi e^{-\frac{1}{2} \xi^2}, \\ E_2 &= \frac{5}{2} \hbar \omega, \quad \psi_2 = C_2 (4\xi^2 - 2) e^{-\frac{1}{2} \xi^2}. \end{aligned} \quad (8.44)$$

График собственных значений и собственных функций осциллятора представлен на фиг. 8.2. Мы видим, что по внешней форме он напоминает аналогичный график, полученный для потенциальной ямы (фиг. 4.3). Функция  $\psi_0$  соответствует основному тону, функция  $\psi_1$  — первой гармонике, функция  $\psi_2$  — второй гармонике и т. д.

**Нулевая энергия гармонического осциллятора и соотношение неопределенности.** Выше мы нашли, что минимальная энергия гармонического осциллятора (8.28а) отлична от нуля, в то время как по классической теории или по теории Бора она равна нулю.

Покажем, что появление в теории Шредингера нулевой энергии (8.28а) самым тесным образом связано, как мы упоминали, с соотношением неопределенности (7.25), которое в нашем случае можно представить в виде

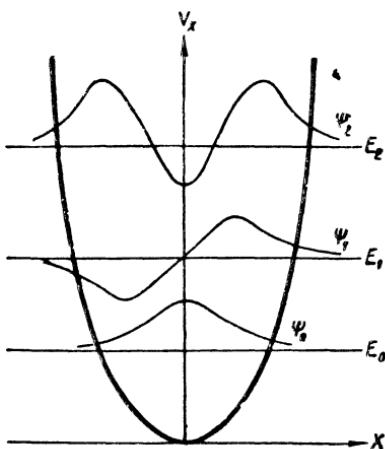
$$\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (8.45)$$

При этом сделана замена  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$  на  $\langle x^2 \rangle$  и  $\langle (\Delta p)^2 \rangle$  на  $\langle p^2 \rangle$ . Это следует из условия, что волновые функции вещественны и являются либо четными, либо нечетными. В самом деле, в силу нечетности выражения  $\psi^* x \psi = x \psi^2$  имеем

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi dx = 0.$$

Отсюда

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle.$$



Фиг. 8.2. График собственных значений и собственных функций осциллятора.

Точно так же, используя граничные условия на бесконечности, находим:

$$\langle p \rangle = \frac{\hbar}{i} \int \Psi \frac{d\Psi}{dx} dx = \frac{\hbar}{2i} \Psi^2 \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

т. е.

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \langle p^2 \rangle.$$

Подставляя значения для  $\langle p^2 \rangle$  из (8.45) в выражение для полной энергии

$$E = \langle H \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m_0} + \frac{m_0\omega^2 \langle x^2 \rangle}{2}, \quad (8.46)$$

получаем:

$$E \geqslant \frac{\hbar^2}{8m_0 \langle x^2 \rangle} + \frac{m_0\omega^2 \langle x^2 \rangle}{2}. \quad (8.47)$$

Отсюда видно, что ни при каких значениях  $\langle x^2 \rangle$  энергия  $E$  не может обратиться в нуль. В самом деле, хотя при  $\langle x^2 \rangle = 0$  второй член обращается в нуль, но зато первый обращается в бесконечность. Точно так же, наоборот при  $\langle x^2 \rangle = \infty$  первый член обращается в нуль, а второй — в бесконечность.

Таким образом, отличное от нуля  $E_{\min}$  непосредственно связано с соотношением неопределенности (8.45), т. е. с тем обстоятельством, что координата и импульс одновременно не могут быть точно вычислены.

Найдем, при каких  $\langle x^2 \rangle$  выражение (8.47) будет минимальным. Приравнивая производную от этой функции по  $\langle x^2 \rangle$  нулю, имеем:

$$\frac{m_0\omega^2}{2} - \frac{\hbar^2}{8m_0 \langle x^2 \rangle^2} = 0,$$

или

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m_0\omega} = \frac{1}{2} x_0^2.$$

Подставляя это значение в (8.47), находим:

$$E \geqslant \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (8.48)$$

Отсюда  $E_{\min} = \frac{\hbar\omega}{2}$ , что точно совпадает со значением для  $E_0$ , найденным по волновой теории [см. (8.28а)].

Существование конечной нулевой энергии гармонического осциллятора является одним из наиболее характерных проявлений волновых свойств частиц. В связи с этим экспериментальное подтверждение нулевых колебаний имело большое значение для всей квантовой механики.

Впервые нулевая энергия  $E_0$  была обнаружена экспериментально в опытах по рассеянию рентгеновских лучей в кристаллах при низких температурах. Если бы никаких колебаний решетки при низких температурах не было ( $E_0 = 0$ ), как это, например,

следует из теории Бора, то взаимодействие рентгеновских лучей с кристаллической решеткой, а следовательно и рассеяние, не имело бы места. Наоборот, если минимальная энергия будет отличной от нуля ( $E_0 \neq 0$ ), то эффективное сечение рассеяния при низких температурах должно стремиться к некоторому конечному пределу. Эксперимент доказал последнее, т. е. подтвердил правильность выводов волновой теории Шредингера.

**Элементы теории представлений в квантовой механике.** В рассматриваемой нами теории Шредингера волновая функция  $\psi$  зависит от пространственных координат. Согласно принятой статистической интерпретации квадрат модуля функции связан с плотностью вероятности обнаружить частицу в точке пространства с координатами  $r, r + dr$ . В этом случае принято говорить, что волновая функция (а также и все операторы) задана в координатном представлении. Такое представление, как мы уже убедились, удобно для решения ряда конкретных задач. Однако это представление не является единственным возможным. Кроме координатного представления, в квантовой механике рассматриваются также импульсное, матричное (энергетическое) и другие представления.

На конкретном примере гармонического осциллятора рассмотрим более подробно этот вопрос.

С этой целью напишем гамильтониан (в нашем конкретном случае для гармонического осциллятора), сохраняя связь с импульсом и координатой, которая была установлена в классической теории

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{m_0\omega^2 x^2}{2}. \quad (8.49)$$

Затем потребуем, чтобы  $p$  и  $x$  были бы не обычными величинами, коммутирующими друг с другом (т. е. так называемые  $c$ -числа), а какими-то операторами (т. е.  $q$ -числами), закон перестановок между которыми должен иметь вид

$$px - xp = \frac{\hbar}{i}. \quad (8.50)$$

Удовлетворить последнему соотношению мы можем несколькими способами, каждый из которых соответствует своему представлению в квантовой механике.

В связи с этим мы сформулируем три основных представления и установим связь между ними.

1) Координатное представление ( $x$ -представление) мы получим, полагая импульс оператором ( $q$ -число)

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad (8.51)$$

оставляя в то же самое время координату  $x$  обычным  $c$ -числом.

Тогда величина  $\hbar/i$  является собственным значением оператора (8.50) при действии его на волновую функцию  $\psi(x)$ , зависящую от координаты  $x$ :

$$(px - xp)\psi(x) = \frac{\hbar}{i}\psi(x). \quad (8.52)$$

Подставляя (8.51) в уравнение (8.49), мы находим, что гамильтониан становится также оператором:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_0\omega^2}{2}x^2, \quad (8.53)$$

задача о собственных значениях которого приводит к уравнению Шредингера ( $x$ -представление) для гармонического осциллятора:

$$\left(E - Ax^2 + B \frac{d^2}{dx^2}\right)\psi(x) = 0, \quad (8.54)$$

где

$$A = \frac{m_0\omega^2}{2}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2m_0}. \quad (8.55)$$

Вводя величину

$$\lambda = \frac{E}{\sqrt{AB}} = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (8.56)$$

и

$$x_0 = \sqrt[4]{\frac{B}{A}} = \sqrt{\frac{\hbar}{m_0\omega}}, \quad (8.57)$$

находим собственные значения [см. (8.26) и (8.28)] для постоянной

$$\lambda_n = 2n + 1. \quad (8.58)$$

Отсюда следует, что

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad (8.59)$$

где  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Собственные функции определяются равенством (8.41)

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} x_0}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_0}\right)^2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) \quad (8.60)$$

и удовлетворяют условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1. \quad (8.61)$$

Согласно основным принципам теории наблюдаемыми величинами являются средние значения соответствующих операторов. Сама же волновая функция играет вспомогательную роль. Так, в частности, в теории гармонического осциллятора существенная роль принадлежит матричным элементам координаты

$$x_{n'n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* x \psi_n dx \quad (8.62)$$

и импульса

$$p_{n'n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n'}^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_n dx, \quad (8.63)$$

которые, как будет показано ниже, характеризуют процесс излучения.

Для того чтобы раскрыть последние интегралы, воспользуемся следующими соотношениями, которым удовлетворяют волновые функции гармонического осциллятора<sup>1</sup>:

$$x\psi_n = x_0 \left( \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1} \right), \quad (8.64)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_n}{\partial x} = -im_0\omega x_0 \left( \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1} \right). \quad (8.65)$$

Подставляя (8.64) и (8.65) соответственно в равенства (8.62) и (8.63) и учитывая условие ортонормированности (8.43), находим следующие отличные от нуля значения для матричных элементов координаты:

$$x_{n-1,n} = x_0 \sqrt{\frac{n}{2}}, \quad x_{n+1,n} = x_0 \sqrt{\frac{n+1}{2}}, \quad (8.68)$$

и импульса:

$$p_{n-1,n} = -im_0\omega x_{n-1,n}, \quad p_{n+1,n} = im_0\omega x_{n+1,n}. \quad (8.69)$$

2) Импульсное представление (*p*-представление) мы получим, если в операторном соотношении (8.50) мы, наоборот, импульс *p* приравняем обычному *c*-числу, а координату оператору (*q*-число):

$$x = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p}. \quad (8.69a)$$

<sup>1</sup> Для того чтобы обосновать эти соотношения, найдем производную от полинома Эрмита

$$H'_n = 2n \left[ (2\xi)^{n-1} - \frac{(n-1)(n-2)}{1!} (2\xi)^{n-3} + \dots \right] = 2nH_{n-1}. \quad (8.66)$$

Аналогичным путем легко показать, что  $H''_n = 2n2(n-1)H_{n-2}$ .

Подставляя эти значения для производных в (8.35) и производя замену  $n \rightarrow n+1$ , находим рекуррентное соотношение между полиномами Эрмита

$$\xi H_n = nH_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1}. \quad (8.67)$$

С помощью равенств (8.66) и (8.67) легко обосновать соотношения (8.64) и (8.65), если при этом учесть еще (8.41).

Нетрудно убедиться тогда, что при действии этого оператора на волновую функцию, зависящую теперь от импульса  $p$ <sup>1</sup>, должно соблюдаться равенство

$$(px - xp)\varphi(p) = \frac{\hbar}{i}\varphi(p). \quad (8.70)$$

Построим теорию гармонического осциллятора в импульсном представлении.

Подставляя значение оператора (8.69а) в уравнение (8.49), найдем

$$\left(E - A_1 p^2 + B_1 \frac{d^2}{dp^2}\right)\varphi(p) = 0, \quad (8.71)$$

где

$$A_1 = \frac{1}{2m_0}, \quad B_1 = \frac{m_0\omega^2\hbar^2}{2}. \quad (8.72)$$

Отсюда видим, что для гармонического осциллятора при переходе от  $x$ -представления к  $p$ -представлению волновое уравнение при введении новых масштабов

$$\lambda_1 = \frac{E}{\sqrt{A_1 B_1}} = \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad (8.73)$$

$$p_0 = \sqrt[4]{\frac{B_1}{A_1}} = \sqrt{m_0\omega\hbar} = \frac{\hbar}{x_0}, \quad \eta = \frac{p}{p_0}$$

тождественно переходит само в себя

$$\varphi'' + (\lambda_1 - \eta^2)\varphi = 0 \quad (8.74)$$

(здесь штрихом обозначена производная по  $\eta$ ) Поэтому мы можем воспользоваться решениями (8.28) и (8.41) и написать в  $p$ -представлении<sup>2</sup>

$$E_n = \frac{\lambda_1 \hbar \omega}{2} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (8.75)$$

$$\varphi_n(p) = \frac{(-i)^n}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} p_0} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{p}{p_0}\right)^2} H_n\left(\frac{p}{p_0}\right), \quad (8.76)$$

причем волновая функция  $\varphi_n(p)$  должна удовлетворять условию ортонормированности

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp \varphi_{n'}^*(p) \varphi_n(p) = \delta_{n'n}. \quad (8.77)$$

<sup>1</sup> Заметим, что в пространстве импульсов квадрат модуля волновой функции следует интерпретировать как плотность вероятности обнаружить частицу с импульсом, лежащим в пределах  $p$  и  $p+dp$ .

<sup>2</sup> Целесообразность введения множителя  $(-i)^n$ , квадрат модуля которого равняется единице, показана ниже [см. (8.82)].

Нетрудно проверить, что в этом случае  $\varphi(p)$  является фурье-образом функции  $\psi(x)$ :

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \varphi(p) e^{i \frac{p}{\hbar} x} dp, \quad (8.78)$$

$$\varphi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(x) e^{-i \frac{p}{\hbar} x} dx, \quad (8.79)$$

поскольку в этом случае

$$\psi(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx' \psi(x') \int dp e^{i \frac{p}{\hbar} (x-x')}, \quad (8.80)$$

в чем нетрудно убедиться, если учсть соотношение

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int dp e^{i \frac{p}{\hbar} (x-x')} = \delta(x - x').$$

Наконец, получим формулу (8.76) с помощью фурье-преобразования (8.79). Подставляя сюда значение для  $\varphi_n(x)$  из (8.41), имеем:

$$\begin{aligned} \varphi_n(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} x_0}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_0}\right)^2} e^{-i \frac{p}{\hbar} x} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{x_0}}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} \hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\frac{1}{2} \xi^2} e^{-i \frac{px}{\hbar} \xi} H_n(\xi). \end{aligned} \quad (8.81)$$

Как известно, фурье-образ функции (8.60) переходит сам в себя<sup>1</sup> с коэффициентом  $\sqrt{2\pi}(-i)^n$ :

$$\varphi_n(p) = \frac{(-i)^n}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} p_0}} H_n\left(\frac{p}{p_0}\right) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{p}{p_0}\right)^2}. \quad (8.82)$$

Отсюда и оправдывается введение множителя  $(-i)^n$  в волновую функцию (8.76).

Определив волновую функцию  $\varphi_n(p)$  в пространстве импульсов, можем найти по следующим формулам матричные элементы координаты

$$x_{n'n} = \int \varphi_{n'}^* \left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) \varphi_n dp \quad (8.83)$$

и импульса

$$p_{n'n} = \int \varphi_{n'}^* p \varphi_n dp, \quad (8.84)$$

<sup>1</sup> См.: Н. Н. Лебедев. Специальные функции и их приложения. М. — Л., «Наука», 1963, стр. 87.

для которых получим те же значения, которые были найдены в координатном представлении [см. (8.68) и (8.69)].

3) Матричное представление. Мы сможем упростить также перестановочным соотношениям квантовой механики (8.50), если операторы импульса и координаты станем описывать с помощью матриц, которые в общем случае, как известно, не коммутируют друг с другом.

Обозначая матричные величины круглыми скобками, соотношение (8.50), а также гамильтониан для гармонического осциллятора (8.49) мы можем представить в виде

$$(px) - (xp) = \frac{\hbar}{i} I, \quad (8.85)$$

$$(H) = \frac{(p)^2}{2m_0} + \frac{m_0\omega^2}{2} (x)^2. \quad (8.86)$$

Кстати, заметим, что законы квантовой механики были впервые сформулированы Гейзенбергом именно с помощью подобных матричных уравнений, из которых и были найдены  $(x)$ ,  $(p)$  и  $(H)$ .

Ради краткости мы воспользуемся найденными в случае гармонического осциллятора значениями для матричных элементов и покажем, что они удовлетворяют соотношению (8.85). Затем с помощью формулы (8.86) найдем спектр энергий.

Оказывается, решением уравнения (8.85) являются матрицы, составленные из матричных элементов координаты и импульса, полученных нами в  $x$ -представлении (или  $p$ -представлении).

Матричные элементы (8.68) и (8.69) образуют при этом следующие бесконечные околодиагональные матрицы<sup>1</sup>:

$$(x) = \begin{pmatrix} x_{00} & x_{01} & x_{02} & \dots \\ x_{10} & x_{11} & x_{12} & \dots \\ x_{20} & x_{21} & x_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = x_0 \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (8.87)$$

<sup>1</sup> Заметим, что совокупность матричных элементов

$$F_{n'n} = \int \psi_n^* F \psi_n d^3x$$

оператора  $F$  называется также описанием оператора  $F$  в энергетическом представлении.

$$(p) = \begin{pmatrix} p_{00} & p_{01} & p_{02} & \dots \\ p_{10} & p_{11} & p_{12} & \dots \\ p_{20} & p_{21} & p_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = m_0 \omega x_0 \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ i\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & -i\sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & i\sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & -i\sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (8.88)$$

Эти матрицы являются эрмитовыми, так как соблюдается соотношение

$$p_{n'n'} = p_{nn'}^*$$

Учитывая, что матричные элементы произведения двух матриц равняются сумме произведений соответствующей строки на столбец

$$(px)_{n'n} = \sum_{k=0}^{\infty} p_{n'k} x_{kn}, \quad (8.89)$$

мы находим с помощью (8.87) и (8.88)

$$(px)_{n'n} - (xp)_{n'n} = \sum_k (p_{n'k} x_{kn} - x_{n'k} p_{kn}) = \frac{\hbar}{i} \delta_{nn'}, \quad (8.90)$$

т. е. правая часть этого равенства образует единичную матрицу, умноженную на  $\frac{\hbar}{i}$ .

Поэтому основное соотношение (8.85) квантовой теории в матричном представлении будет удовлетворено.

Вычислим теперь матричный элемент гамильтониана (8.86), который равен:

$$H_{n'n} = \sum_k \left( \frac{1}{2m_0} p_{n'k} p_{kn} + \frac{m_0 \omega^2}{2} x_{n'k} x_{kn} \right).$$

Подставляя сюда значения для матричных элементов координаты и импульса из равенств (8.87) и (8.88), находим:

$$H_{n'n} = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \delta_{n'n}.$$

<sup>1</sup> Если быть последовательным, то при решении задачи в матричном представлении, наоборот, из равенства (8.90), учитывая при этом (8.69), следует найти матрицы (8.87) и (8.88).

Таким образом, гамильтониан ( $H$ ) образует диагональную матрицу

$$(H) = \hbar\omega \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \end{Bmatrix} \quad (8.21)$$

Если рассматриваемая величина образует диагональную матрицу, то это означает на языке волнового уравнения Шредингера, что данный оператор обладает спектром собственных значений, определяемым диагональными элементами.

Таким образом, на примере гармонического осциллятора мы убедились, что все три представления ( $x$ -представление,  $p$ -представление и матричное представление) приводят к одному и тому же результату для матричных элементов координаты, импульса и энергии. Поэтому если при возникновении квантовой механики с первого взгляда казалось, что матричный и волновой подход могут привести к различным результатам, то дальнейшие исследования показали их полную тождественность.

Существует еще ряд других представлений квантовой механики, например, представление Гейзенberга, представление взаимодействия и т. д. Читатель может с ними познакомиться в специальной литературе.

## § 9. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

**Спонтанные и вынужденные переходы.** Согласно классической электродинамике источником излучения света может стать, например, ускоренно движущийся заряд, причем количество излучаемой энергии в единицу времени определяется известной формулой<sup>1</sup>

$$W^{\text{кл}} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{\vec{r}}^2, \quad (9.1)$$

где  $\ddot{\vec{r}} = \dot{\vec{w}}$  — ускорение частицы.

Если источником излучения является одномерный гармонический осциллятор

$$x = a \cos \omega t, \quad (9.2)$$

<sup>1</sup> Черга сверху будет означать усреднение по времени.

то частота излучения будет совпадать с механической частотой колебания осциллятора, а интенсивность излучения пропорциональна квадрату амплитуды  $a^2$  [см. (8.5)].

В том случае, когда движение заряда происходит по более сложному периодическому закону  $x = f(t)$  с периодом  $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$ , функцию  $f(t)$  можно разложить в ряд Фурье

$$x = \sum_k a_k \cos \omega k t, \quad (9.2a)$$

и рассматривать излучение так, как будто оно порождается системой осцилляторов с частотами  $\omega_k = k\omega$ , где  $k = 1, 2, 3, \dots$ . При этом излучаться будет как основной тон  $\omega$  ( $k = 1$ ), так и гармоники  $k\omega$  ( $k = 2, 3, 4, \dots$ ), причем интенсивность излучения соответствующей гармоники пропорциональна  $a_k^2$ .

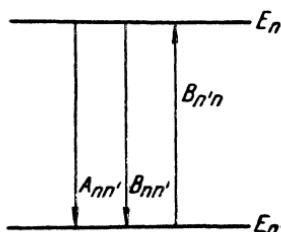
Таким образом, согласно классической теории излучение системы полностью определяется ее механическими свойствами: частота излучения оказывается либо равной, либо кратной механической частоте колебаний системы, а интенсивность излучения соответствующей гармоники пропорциональна квадрату амплитуды.

В квантовой механике к вопросу об излучении следует подходить несколько иначе, поскольку само излучение по квантовой теории происходит только при переходе частицы (или системы) из одного квантового состояния в другое, энергетически более низкое, или, как говорят, «сверху вниз».

Впервые квантовое рассмотрение проблемы излучения было предложено в 1917 г. Эйнштейном, который ввел коэффициенты  $A$  и  $B$  (называемые теперь коэффициентами Эйнштейна). Они характеризуют соответственно спонтанные (самопроизвольные) и вынужденные (происходящие под действием внешнего электромагнитного поля) переходы системы с одного энергетического уровня на другой.

Основные идеи квантовой теории излучения заключаются в следующем. Пусть один из электронов какой-либо атомной системы находится на возбужденном уровне  $n$  с энергией  $E_n$ . Тогда для такого электрона существует определенная вероятность  $A_{nn'}$ , отнесенная к единице времени, спонтанного перехода в более низкое энергетическое состояние  $n'$  с энергией  $E_{n'}$ . При этом происходит испускание фотона с энергией  $\hbar\omega = E_n - E_{n'}$ . Если число подобных возбужденных атомов равно  $N_n$ , то энергия излучения в единицу времени, обусловленная спонтанными переходами, может быть записана в виде

$$W_{\text{исп}}^{\text{спонт}} = N_n A_{nn'} \hbar\omega. \quad (9.3)$$



Фиг. 9.1. Переходы сверху вниз (спонтанные и вынужденные) и снизу вверх (вынужденные).

падающего излучения, находим соответственно для энергии излучения и поглощения, обусловленной вынужденными переходами:

$$\begin{aligned} W_{\text{исп}}^{\text{вынужд}} &= N_n B_{nn'} \rho \hbar \omega, \\ W_{\text{погл}}^{\text{вынужд}} &= N_{n'} B_{n'n} \rho \hbar \omega, \end{aligned} \quad (9.4)$$

где  $N_{n'}$  — число атомов в состоянии  $n'$ . Рассмотрим случай, когда должно наступить состояние термодинамического равновесия между нагретыми атомами и излучаемым ими светом (черное излучение), обратно действующим на эти атомы, т. е. когда число переходов сверху вниз и обратно одинаково (фиг. 9.1):

$$N_n A_{nn'} + N_{n'} \rho B_{nn'} = N_{n'} \rho B_{n'n}. \quad (9.5)$$

Учитывая, что в этом случае распределение электронов по энергиям задается распределением Максвелла

$$N_n = C e^{-E_n/kT}, \quad N_{n'} = C e^{-E_{n'}/kT},$$

получаем

$$A_{nn'} e^{-E_n/kT} + \rho B_{nn'} e^{-E_n/kT} = \rho B_{n'n} e^{-E_{n'}/kT}.$$

Отсюда, сокращая на множитель  $e^{-E_n/kT}$  и принимая во внимание, что  $E_n - E_{n'} = \hbar \omega$ , имеем:

$$\rho(\omega) = \frac{\frac{A_{nn'}}{B_{nn'}}}{\frac{B_{n'n}}{B_{nn'}} e^{\hbar \omega / kT} - 1}. \quad (9.6)$$

Выражение для коэффициента спонтанного излучения  $A_{nn'}$  может быть написано, если исходить из принципа соответствия путем сравнения квантовой формулы с соответствующей формулой классической теории.

Если же атомы подвергнуть воздействию со стороны внешнего электромагнитного излучения, то последнее будет в свою очередь вызывать так называемые вынужденные переходы как сверху вниз, так и снизу вверх, причем переходы снизу вверх будут происходить, конечно, с поглощением фотонов.

Обозначим, следуя Эйнштейну, вероятности вынужденного перехода с уровня  $n$  на  $n'$  через  $B_{nn'}$ , а с уровня  $n'$  на  $n$  через  $B_{n'n}$ . Тогда, считая, что число вынужденных переходов должно быть пропорционально спектральной плотности  $\rho \omega$  падающего излучения, находим соответственно для энергии излучения и поглощения, обусловленной вынужденными переходами:

Подобное сравнение мы произведем на примере гармонического осциллятора: по классической теории энергия, излучаемая гармоническим осциллятором в единицу времени, определяется формулой (8.10):

$$W^{kl} = \frac{2e^2\omega^2 E}{3m_0c^3}. \quad (9.7)$$

По квантовой же теории она определяется выражением (9.3), которое при наличии одного осциллятора ( $N_n = 1$ ) дает

$$W^{kb} = \hbar\omega_{nn'}A_{nn'}. \quad (9.7a)$$

Предположим, что коэффициент спонтанного излучения пропорционален квадрату матричного элемента<sup>1</sup>

$$A_{nn'} = C |x_{n'n}|^2.$$

При переходах сверху вниз ( $n \rightarrow n'$ ) отличным от нуля будет только матричный элемент [см. (8.68)]

$$x_{n-1,n}^2 = \frac{\hbar n}{2m_0\omega} = \frac{1}{2m_0\omega^2} |E_n - E_0|,$$

причем

$$\omega_{n,n-1} = \frac{E_n - E_{n-1}}{\hbar} = \omega.$$

Отсюда, приравнивая классическое приближение ( $\hbar \rightarrow 0$ ) квантового выражения для энергий излучения (9.7a)<sup>2</sup> соответствующему классическому выражению (9.7), мы найдем уравнение для определения постоянной  $C$ :

$$\frac{CE\hbar\omega}{2m_0\omega^2} = \frac{2}{3} \frac{\omega^2 E e^2}{m_0 c^3}.$$

Определив постоянную  $C$ , найдем значение для коэффициента спонтанного излучения<sup>3</sup>:

$$A_{nn'} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega^3}{\hbar c^3} |r_{n'n}|^2. \quad (9.8)$$

Далее, если считать известной еще формулу Планка [см. (2.3)]

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

<sup>1</sup> При этом мы можем исходить из аналогии с классической теорией, где излучение пропорционально квадрату амплитуды колебаний [см. (8.5)].

<sup>2</sup> Математически это приводит к отбрасыванию нулевой энергии  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ , имеющей в классическом приближении, т. е. в области больших квантовых чисел ( $n \gg 1$ ) по сравнению с энергией  $E_n - E_0$ , порядок  $\hbar$ .

<sup>3</sup> Здесь мы сделали переход от одномерного случая к трехмерному путем замены матричного элемента координаты  $|x_{n'n}|^2$  матричным элементом радиус-вектора

$$|r_{n'n}|^2 = |x_{n'n}|^2 + |y_{n'n}|^2 + |z_{n'n}|^2.$$

то, сопоставляя ее с формулой (9.6), можем написать также и коэффициенты Эйнштейна для вынужденных переходов

$$B_{nn'} = B_{n'n} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} A_{nn'} = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 e^2}{\hbar^2} |\mathbf{r}_{n'n}|^2. \quad (9.8a)$$

Для интенсивности излучения согласно (9.7а) имеем:

$$W_{nn'} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega^4}{c^3} |\mathbf{r}_{n'n}|^2. \quad (9.8b)$$

Хотя этот вывод и дает точные квантовые результаты для так называемого дипольного излучения (см. ниже), тем не менее его нельзя признать последовательным (это относится также и к первоначальному выводу формулы Планка, см. § 2). При первом чтении книги, однако, можно ограничиться этими простыми соображениями.

Для лиц, желающих познакомиться с современной квантовой теорией излучения, следует прежде всего получить коэффициенты Эйнштейна  $A$  и  $B$ , а затем, подставляя эти значения в формулу (9.6), дать строгое квантовое обоснование формулы Планка.

Все это будет проделано ниже в оставшейся части § 9 и § 10. Здесь же мы ограничимся некоторыми общими замечаниями о квантовой теории излучения.

В общих чертах квантовая теория излучения сводится к следующему. В рамках теории Шредингера можно объяснить лишь вынужденные переходы, происходящие в результате взаимодействия электронов атома с внешней электромагнитной волной. Спонтанные же переходы из возбужденных энергетических состояний в более низкие остаются в этом случае фактически не объясненными, поскольку отсутствует внешнее воздействие, которое могло бы привести к этим переходам. Ответ на этот вопрос был найден только после создания квантовой теории излучения, в которой был использован аппарат квантования электромагнитного поля (вторичное квантование). При этом электроны и поле излучения рассматриваются как две взаимодействующие квантовые системы, причем это взаимодействие не исчезает даже при отсутствии реальных фотонов. Фотоны, которые в данный момент не существуют, но могут появиться, называются виртуальными. Они образуют так называемый электромагнитный вакуум.

Классическим аналогом взаимодействия электронов с полем виртуальных фотонов является действие на движущийся электрон силы лучистого трения Планка

$$F_{\text{планк}} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{x},$$

обусловленной электромагнитным полем, создаваемым самим же электроном. Именно это поле и может отрываться от электрона

в виде светового излучения. На языке вторичного квантования это соответствует переходу фотонов из виртуального состояния в реальное.

Прежде чем приступить к построению квантовой теории излучения, остановимся на вопросах, связанных с квантованием свободного электромагнитного поля, что, как мы уже отмечали, выходит за рамки обязательной программы и поэтому соответственно отмечено \*.

\* **Квантование свободного электромагнитного поля.** Как известно, поле фотонов (поперечные электромагнитные волны) можно описывать вектор-потенциалом, удовлетворяющим уравнению Даламбера:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0. \quad (9.9)$$

Решение уравнения (9.9) будем искать в виде ряда Фурье:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{L^{y_1}} \sum_{\mathbf{x}} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) e^{i \mathbf{x} \cdot \mathbf{r}}, \quad (9.10)$$

наложив на волновую функцию (9.10) условие периодичности

$$e^{i \mathbf{x} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{L})} = e^{i \mathbf{x} \cdot \mathbf{r}},$$

причем

$$L_x = L_y = L_z = L \quad [\text{см. также (4.57)}].$$

Тогда для составляющих волнового вектора  $\mathbf{x}$  мы имеем

$$x_x = n_1 \frac{2\pi}{L}, \quad x_y = n_2 \frac{2\pi}{L}, \quad x_z = n_3 \frac{2\pi}{L}, \quad (9.11)$$

где

$$n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \dots$$

Подставляя (9.11) в (9.9) и учитывая, что

$$\nabla^2 e^{i \mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} = - \mathbf{x}^2 e^{i \mathbf{x} \cdot \mathbf{r}},$$

найдем, что амплитуды  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$  подчиняются уравнению, которому удовлетворяет также гармонический осциллятор

$$\ddot{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, t) + c^2 \mathbf{x}^2 \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (9.12)$$

с решением

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{x}) e^{-i \omega t} + \mathbf{B}(\mathbf{x}) e^{i \omega t}. \quad (9.13)$$

Для того чтобы вектор-势ential  $\mathbf{A}$  был веществен, следует положить

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}) = \mathbf{A}^*(-\mathbf{x}). \quad (9.14)$$

Последнее соотношение легко доказать, если подставить (9.13) в (9.10) и в сумме, составленной из коэффициентов  $\mathbf{B}(\mathbf{x})$ , сделать замену

$$\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$$

Учитывая еще равенство (9.14), разложение (9.10) приведем к виду:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{A}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{kx}t + i\mathbf{kxr}} + \mathbf{A}^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{kx}t - i\mathbf{kxr}}). \quad (9.15)$$

Поскольку последнее выражение представляет собой сумму двух комплексно-сопряженных величин, оно является вещественным.

Найдем далее полную энергию поля фотонов, которая, как известно, равна:

$$H = \frac{1}{8\pi} \int (E^2 + H^2) d^3x, \quad (9.16)$$

причем в случае наличия только поперечных электромагнитных волн

$$\Phi = \operatorname{div} \mathbf{A} = 0, \quad (9.17)$$

имеем

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \quad (9.18)$$

#### П р и м е ч а н и е

Вообще говоря, в переменном во времени электромагнитном поле наряду с вектор-потенциалом  $\mathbf{A}'$  должен быть отличным от нуля также и скалярный потенциал  $\Phi'$ . Однако в вакууме мы всегда можем произвести калибровочные преобразования

$$\Phi = \Phi' + \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}, \quad \mathbf{A} = \mathbf{A}' - \operatorname{grad} f,$$

которые не изменяют связи векторов электрической

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \operatorname{grad} \Phi$$

и магнитной  $\mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$  напряженности как со штрихованными, так и с нештрихованными потенциалами. Точно так же и условие Лоренца  $(\operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{1}{c} \partial \Phi / \partial t = 0)$  не изменится, если калибровочная функция  $f$  будет удовлетворять уравнению Даламбера

$$\nabla^2 f - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0.$$

Поскольку для вакуума все составляющие потенциалов также должны удовлетворять уравнению Даламбера, то, не нарушая общности, мы можем положить  $\frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} = -\Phi'$ , что автоматически ведет к условию поперечности (9.17), а также к выражению (9.18).

Подставляя разложение (9.18) в (9.16) и принимая во внимание соотношение

$$\begin{aligned} \frac{1}{L^3} \int d^3x e^{i(\boldsymbol{\kappa} + \boldsymbol{\kappa}') \cdot \boldsymbol{r}} &= \frac{1}{L} \int dx e^{\frac{2\pi i x}{L} (n_1 + n'_1)} \times \\ &\times \frac{1}{L} \int dy e^{\frac{2\pi i y}{L} (n_2 + n'_2)} \frac{1}{L} \int dz e^{\frac{2\pi i z}{L} (n_3 + n'_3)} = \\ &= \delta_{n_1, -n'_1} \cdot \delta_{n_2, -n'_2} \cdot \delta_{n_3, -n'_3} = \delta_{\boldsymbol{\kappa}, -\boldsymbol{\kappa}'}, \end{aligned} \quad (9.19)$$

а также (9.15), найдем гамильтониан:

$$H = \frac{1}{8\pi} \sum_{\boldsymbol{\kappa}} \left\{ \frac{1}{c^2} \left( \frac{\partial \mathbf{A}(\boldsymbol{\kappa}, t)}{\partial t} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}(-\boldsymbol{\kappa}, t)}{\partial t} \right) + [\boldsymbol{\kappa} \mathbf{A}(\boldsymbol{\kappa}, t)] [\boldsymbol{\kappa} \mathbf{A}(-\boldsymbol{\kappa}, t)] \right\}. \quad (9.20)$$

При дальнейших вычислениях учтем, что согласно (9.14) равенство (9.13) мы можем представить в виде

$$\mathbf{A}(\boldsymbol{\kappa}, t) = \mathbf{A}(\boldsymbol{\kappa}) e^{-ic\kappa t} + \mathbf{A}^*(-\boldsymbol{\kappa}) e^{ic\kappa t}. \quad (9.21)$$

Кроме того, при вычислении гамильтониана необходимо учесть еще выражение для производной

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\boldsymbol{\kappa}, t)}{\partial t} = -i\boldsymbol{\kappa} [\mathbf{A}(\boldsymbol{\kappa}) e^{-ic\kappa t} - \mathbf{A}^*(-\boldsymbol{\kappa}) e^{ic\kappa t}], \quad (9.22)$$

а также условие поперечности поля фотонов, которое следует из (9.17)

$$(\boldsymbol{\kappa} \mathbf{A}(\boldsymbol{\kappa})) = (\boldsymbol{\kappa} \mathbf{A}^*(\boldsymbol{\kappa})) = 0. \quad (9.23)$$

Подставляя последние соотношения в (9.20), легко показать, что гамильтониан не зависит от времени и равен:

$$H = \frac{1}{4\pi} \sum_{\boldsymbol{\kappa}} \sum_{s=1, 2, 3} \boldsymbol{\kappa}^2 [A_s^*(\boldsymbol{\kappa}) A_s(\boldsymbol{\kappa}) + A_s(\boldsymbol{\kappa}) A_s^*(\boldsymbol{\kappa})]. \quad (9.24)$$

В последнем члене правой части равенства (9.24) мы сделали замену  $\boldsymbol{\kappa} \rightarrow -\boldsymbol{\kappa}$ .

Из условия поперечности (9.23) следует, что нельзя все три составляющие амплитуды вектор-потенциала считать за независимые переменные. За независимые переменные можно выбрать только две, что связано с двумя возможными поляризациями фотона. Хотя разложение амплитуд потенциалов по состояниям поляризации не является однозначным, однако конечный результат не должен зависеть от этого, если произвести усреднение или суммирование по состояниям поляризации. Поэтому мы выразим три составляющие амплитуды потенциалов через две независимые таким образом, чтобы автоматически выполнялось условие поперечности и сохранялась бы квад-

ратичная форма связи гамильтониана через независимые амплитуды. Для этого мы полагаем

$$\begin{aligned} A_x(\boldsymbol{\kappa}) &= \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{\kappa}} a_1 = \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{\kappa}} \left( \frac{\kappa_z \kappa_x}{\kappa \kappa_{12}} b_1 - \frac{\kappa_y}{\kappa_{12}} b_2 \right), \\ A_y(\boldsymbol{\kappa}) &= \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{\kappa}} a_2 = \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{\kappa}} \left( \frac{\kappa_z \kappa_y}{\kappa \kappa_{12}} b_1 + \frac{\kappa_x}{\kappa_{12}} b_2 \right), \\ A_z(\boldsymbol{\kappa}) &= \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{\kappa}} a_3 = - \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{\kappa}} \frac{\kappa_{12}}{\kappa} b_1, \end{aligned} \quad (9.25)$$

где

$$\begin{aligned} \kappa_{12} &= \sqrt{\kappa_x^2 + \kappa_y^2}, \\ \kappa &= \sqrt{\kappa_{12}^2 + \kappa_z^2} = \sqrt{\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2}. \end{aligned} \quad (9.26)$$

Зависимость амплитуд  $b_1$  и  $b_2$  от вектора  $\boldsymbol{\kappa}$  мы ради краткости писать не будем, т. е.  $b_1 = b_1(\boldsymbol{\kappa})$ , а<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} b_1(t) &= b_1 e^{-i\omega nt}, \\ b_1^+(t) &= b_1^+ e^{i\omega nt}. \end{aligned} \quad (9.27)$$

Точно так же мы введем обозначение

$$b'_1 = b_1(\boldsymbol{\kappa}').$$

Нормировочный коэффициент  $\sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{\kappa}}$  введен для того, чтобы правила перестановок [см. ниже (9.32)] были бы нормированы на единицу.

Подставляя (9.25) в выражение для гамильтониана (9.24), мы найдем:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mu' = 1, 2} \sum_{\boldsymbol{\kappa}'} c \delta \boldsymbol{\kappa}' (b_{\mu'}^+ b_{\mu'}' + b_{\mu'}' b_{\mu'}^+). \quad (9.28)$$

Если волновое уравнение рассматривать как результат первого квантования (более строго это замечание относится лишь к уравнению Шредингера, а не Максвелла), то в результате первого квантования могут быть описаны волновые свойства процесса, когда постоянные амплитуды  $b_{\mu}$  являются обычными числами ( $c$ -числа), т. е. должны коммутировать друг с другом.

Можно ввести дополнительную гипотезу, что квадрат амплитуды описывает число частиц, однако это число не должно изменяться со временем.

<sup>1</sup> В дальнейшем амплитуды  $b$  мы представим в виде матриц, и поэтому сопряженные амплитуды будут не комплексно-сопряженными, а эрмитово-сопряженными величинами, обозначаемыми через  $b^+$ .

В процессах же излучения и поглощения фотонов должно изменяться общее число частиц. Поэтому для описания подобного процесса необходимо создать теорию с возможным изменением амплитуд  $b$ , считая их, например, операторами ( $q$ -числа). Математически это можно осуществить, прокvantовав выражение (9.27). Заметим, что квантование волнового уравнения получило название вторичного. В основу вторичного квантования мы положим квантовое уравнение движения [см. (7.40)], с помощью которого можно произвести также и первое квантование. Учитывая зависимость амплитуды  $b(t)$  от времени [см. (9.27)], мы будем иметь

$$-ic\hbar b_\mu = \frac{i}{\hbar} (H b_\mu - b_\mu H). \quad (9.29)$$

Аналогично легко показать, что

$$ic\hbar b_\mu^+ = \frac{i}{\hbar} (H b_\mu^+ - b_\mu^+ H). \quad (9.30)$$

Подставляя сюда гамильтониан (9.28), соотношение (9.29) преобразуем к виду

$$\begin{aligned} -c\hbar b_\mu = & \sum_{\mu'=1,2} \sum_{\kappa'} \frac{c\hbar'}{2} [b_{\mu'}^{'+} (b_{\mu'} b_\mu - b_\mu b_{\mu'}) + (b_{\mu'}^{'+} b_\mu - b_\mu b_{\mu'}^{'+}) b_{\mu'} + \\ & + b_{\mu'}' (b_{\mu'}^{'+} b_\mu - b_\mu b_{\mu'}^{'+}) + (b_{\mu'}' b_\mu - b_\mu b_{\mu'}')] b_{\mu'}'. \end{aligned} \quad (9.31)$$

Мы удовлетворим последнему равенству, если положим

$$[b_\mu b_{\mu'}^{'+}] = b_\mu b_{\mu'}^{'+} - b_{\mu'}^{'+} b_\mu = \delta_{\mu\mu'} \delta_{\kappa\kappa'}, \quad (9.32)$$

$$[b_\mu b_{\mu'}'] = b_\mu b_{\mu'}' - b_{\mu'}' b_\mu = 0, \quad (9.33)$$

Из (9.30) следует еще

$$[b_\mu^+ b_{\mu'}^{'+}] = 0. \quad (9.34)$$

Последние равенства и определяют вторичное квантование амплитуды электромагнитного поля.

#### Примечание

Заметим, что перестановочные соотношения (9.32) — (9.34), которые соответствуют гамильтониану (9.28), описывают вторичное квантование частиц, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна. В случае, если бы гамильтониан имел другой вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\kappa'} c\hbar \kappa' (C^+ C' - C' C^+), \quad (9.35)$$

как, например, для частиц, подчиняющихся уравнению Дирака (см. § 22), то тогда квантовое уравнение движения (9.29) привело бы к так называемым ферми — дираковским перестановочным соотношениям

$$C'^+ C + C C'^+ = \delta_{\kappa\kappa'}, \quad (9.36)$$

$$C' C + C C' = C'^+ C^+ + C^+ C'^+ = 0.$$

В частности, из (9.32) следует, что некоммутирующими друг с другом будут только амплитуды, соответствующие одному и тому же импульсу и поляризации<sup>1</sup>:

$$b_\mu b_\mu^+ - b_\mu^+ b_\mu = 1, \quad (9.37)$$

поэтому амплитуды  $b_\mu$  не могут быть обычными,  $c$ -числами. Они должны быть операторами, т. е.  $q$ -числами (наподобие операторов  $p_x$  и  $x$  в первично квантованном уравнении).

Мы попробуем удовлетворить равенству (9.37), положив операторы  $b$  и  $b^+$  равными следующим эрмитово-сопряженным бесконечным матрицам<sup>2</sup>:

$$b = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (9.38)$$

$$b^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (9.39)$$

Отсюда следует, что

$$bb^+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 4 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (9.40)$$

$$b^+b = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (9.41)$$

<sup>1</sup> Если бы в равенстве (9.25) мы не ввели нормировочного коэффициента  $\sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{x}}$ , то в правой части равенства стоял бы квадрат этого коэффициента.

<sup>2</sup> Ради простоты индекс поляризации  $\mu$  у амплитуд  $b$  мы опускаем.

или

$$bb^+ - b^+b = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \end{pmatrix} \quad (9.42)$$

Эти матричные значения для амплитуд  $b$  и  $b^+$  удовлетворяют равенству (9.37).

Физически вторичное квантование электромагнитного поля приводит к описанию квантовой системы с переменным числом фотонов. Иными словами, мы сможем описывать испускание и поглощение фотонов, учитывая их корпускулярную структуру.

Для того чтобы удовлетворить последним соотношениям, выберем функцию  $f(N)$  от числа фотонов  $N$ , на которую действуют матрицы  $b$  и  $b^+$ , в следующем виде<sup>1</sup>:

$$f(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad f(1) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad f(2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (9.43)$$

где  $f(0)$  описывает состояние, когда фотоны отсутствуют,  $f(1)$  — состояние с одним фотоном,  $f(2)$  — с двумя фотонами и т. д.

Учитывая значение матриц (9.38) и (9.39), легко показать, что

$$bf(0) = 0, \quad bf(1) = f(0), \quad bf(2) = \sqrt{2} f(1),$$

или

$$bf(N) = \sqrt{N} f(N-1).$$

Точно так же действие сопряженных амплитуд определяется соотношениями

$$b^+f(0) = f(1), \quad b^+f(1) = \sqrt{2} f(2) \dots,$$

<sup>1</sup> Каждая амплитуда, зависящая от заданных значений  $\mu$  и  $\chi$ , должна действовать на свою матрицу от числа частиц  $f(N)$ . Общая функция от числа частиц должна быть равной произведению всех этих матриц:

$$f(N, N', N'' \dots) = f(N)f(N')f(N'')\dots$$

или

$$b^+f(N) = \sqrt{N+1} f(N+1), \quad (9.44)$$

т. е. оператор  $b$  является оператором поглощения ( $N \rightarrow N-1$ ), а оператор  $b^+$  — оператором испускания ( $N \rightarrow N+1$ ) фотонов.

Из последних равенств следует:

$$\begin{aligned} b^+b f(N) &= N f(N), \\ b b^+ f(N) &= (N+1) f(N), \end{aligned} \quad (9.45)$$

т. е. операторы  $b^+b$  и  $bb^+$ , действующие на функцию числа фотонов, имеют собственные значения, которые равны или числу фотонов  $N$  (для произведения  $b^+b$ ), или на единицу больше, чем число фотонов  $N+1$  (для произведения  $bb^+$ ).

Как видно из формулы (9.45), в каждом квантовом состоянии может находиться любое целое число частиц. Поэтому перестановочные соотношения (9.37) ведут к статистике Бозе—Эйнштейна.

#### П р и м е ч а н и е

Для того чтобы удовлетворить перестановочным соотношениям вида (9.36), из которых следует единственная, отличная от нуля, антисимметрирующая комбинация

$$C^+C + CC^+ = 1, \quad (9.46)$$

мы должны были бы вместо бесконечных матриц (9.38), (9.39) и (9.43) выбрать соответственно матрицы

$$\begin{aligned} C &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & C^+ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ f(0) &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & f(1) &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (9.47)$$

Тогда автоматически будут удовлетворены перестановочные соотношения (9.46). Кроме того,

$$\begin{aligned} Cf(0) &= 0, & Cf(1) &= f(0), \\ C^+f(0) &= f(1), & C^+f(1) &= 0. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что  $C^+$  является оператором испускания, а  $C$  — оператором поглощения, причем в отличие от статистики Бозе—Эйнштейна в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы (статистика Ферми — Дирака), т. е. действия квадратов амплитуд на функцию от числа частиц определяется другим по сравнению с (9.45) выражением

$$C^+Cf(N) = Nf(N), \quad CC^+f(N) = (1-N)f(N). \quad (9.48)$$

Более подробно см. § 22.

Если в начальный момент фотоны отсутствуют ( $N = 0$ ), то  $b^+b = 0$ , в то время как  $bb^+ = 1$ . Последние соотношения говорят о том, что квантовая система (например, атом) должна взаимодействовать с вторично квантованным полем фотонов (или,

как говорят, электромагнитным вакуумом) даже в том случае, когда реальные фотоны отсутствуют ( $N = 0$ ). Зная перестановочные соотношения для амплитуд  $b_\mu$ , мы, учитывая еще (9.25), легко можем найти перестановочные соотношения для амплитуд поля фотонов

$$[a_s, a'_{s'}^+] = \delta_{ss'} (\delta_{ss'} - \kappa_s^0 \kappa_{s'}^0) \quad (9.49)$$

или для амплитуд, имеющих одинаковый импульс ( $\kappa = \kappa'$ ),

$$[a_s, a_{s'}^+] = \delta_{ss'} - \kappa_s^0 \kappa_{s'}^0. \quad (9.50)$$

Для того чтобы удовлетворить последнему соотношению, мы должны положить [см. также (9.45)]<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} a_s a_{s'}^+ &= (1 + N) (\delta_{ss'} - \kappa_s^0 \kappa_{s'}^0), \\ a_{s'}^+ a_s &= N (\delta_{ss'} - \kappa_s^0 \kappa_{s'}^0), \end{aligned} \quad (9.51)$$

где  $N$  — общее число частиц, обладающих импульсом  $\hbar\kappa$ , усредненным по двум возможным состояниям поляризации. В частности, если в состоянии  $\kappa$  частицы отсутствуют, то  $N = 0$ .

Из (9.51) и (9.24) получаем:

$$H = \sum_{\kappa} 2c\hbar\kappa \left( N(\kappa) + \frac{1}{2} \right). \quad (9.52)$$

Коэффициент 2 соответствует двум возможным поляризациям. Кроме того, в случае отсутствия частиц ( $N(\kappa = 0)$  остается нулевая энергия, равная

$$H_0 = \sum_{\kappa} 2c\hbar\kappa \frac{1}{2}. \quad (9.53)$$

Математически она обязана сумме нулевых энергий бесконечного числа осцилляторов, образующих поле фотонов. Физически она соответствует наличию электромагнитного вакуума, представляющего собой своеобразный резервуар, откуда «извлекаются» реальные фотоны при их испускании и куда они «переходят» при их поглощении (например, атомом).

<sup>1</sup> Заметим, что при конкретных исследованиях проблемы излучения необходимо знать только формулу (9.51), а весь матричный аппарат былведен только для ее обоснования. Операторы электромагнитного поля носят весьма специфический характер и поэтому мы не будем обозначать их прямым шрифтом.

## § 10. ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

**Нестационарная теория возмущений.** Для описания движения электронов в поле фотонов реально существующих (обусловливающих вынужденные переходы), а также виртуальных, т. е. еще не появившихся (обусловливающих спонтанные переходы), воспользуемся нестационарным уравнением Шредингера, которое при наличии не только электрического, но и магнитного поля принимает вид [см. (5.9 а)]

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - V - \frac{1}{2m_0} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \right) \psi = 0. \quad (10.1)$$

Отбрасывая величины второго порядка малости, пропорциональные  $A^2$ , и учитывая условие поперечности электромагнитных волн поля фотонов ( $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ ), а также соотношение

$$(\mathbf{p} \mathbf{A}) \psi = (\mathbf{A} \mathbf{p}) \psi + \psi \frac{\hbar}{i} \operatorname{div} \mathbf{A},$$

что приводит к коммутативности (в скалярном произведении) оператора  $\mathbf{p}$  с вектор-потенциалом  $\mathbf{A}$

$$(\mathbf{p} \mathbf{A}) = (\mathbf{A} \mathbf{p}), \quad (10.2)$$

мы можем уравнение (10.1) привести к виду

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 - V'(t) \right) \psi = 0. \quad (10.3)$$

Здесь гамильтониан  $H^0$  при отсутствии поля фотонов не зависит от времени

$$H^0 = V + \frac{1}{2m_0} \mathbf{p}^2,$$

а потенциальная энергия, получившая название **энергии возмущения**, равна:

$$V'(t) = - \frac{e}{cm_0} (\mathbf{A}(t) \mathbf{p}). \quad (10.4)$$

Заметим, что далеко не все волновые уравнения могут быть решены точно. Это замечание относится также и к уравнению (10.3). Для решения подобных уравнений приходится прибегать к различным приближенным методам. Одним из таких методов, получившим наиболее широкое распространение, является метод теории возмущений. Этот термин заимствован из астрономии, где он с успехом использовался при исследовании движения двух или более планет вокруг Солнца с учетом взаимодействия планет между собой. Последнее дает некоторое «возмущение» по сравнению с кеплеровским движением.

Метод теории возмущений в квантовой механике применяется в том случае, когда так называемая энергия возмущения  $V'$  приводит к небольшим поправкам к основному (т. е. без  $V'$ ) решению.

Последовательное вычисление этих поправок (первое, второе, третье и т. д. приближение) дает, как правило, разложение по некоторому параметру.

В квантовой механике развиты два основных метода теории возмущений: 1) метод теории возмущений Шредингера; 2) метод теории возмущений Дирака.

1) Метод теории возмущений Шредингера, как правило, используется, когда энергия возмущения не зависит от времени или когда время в энергии возмущения может быть исключено с помощью какого-либо преобразования. Этот метод особенно просто позволяет найти, например, поправки к спектру энергии в стационарных задачах [более подробно см. ниже (§ 15)].

2) Метод теории возмущений Дирака, который мы хотим использовать для решения уравнения (10.3), пригоден и для нестационарных задач, когда энергия возмущения зависит от времени.

Остановимся здесь на методе теории возмущения Дирака, который, в частности, позволяет построить теорию переходных процессов.

Допустим, что мы знаем собственные значения и собственные функции невозмущенного ( $V' = 0$ ) стационарного уравнения Шредингера

$$E_n \psi_n = H^0 \psi_n. \quad (10.5)$$

Тогда полное решение нестационарного, но невозмущенного уравнения Шредингера

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 \right) \psi(t) = 0 \quad (10.6)$$

мы можем представить в виде

$$\psi(t) = \sum_n C_n e^{-\frac{i E_n t}{\hbar}} \psi_n, \quad (10.7)$$

где  $C_n$  — некоторые постоянные коэффициенты, квадрат модуля которых характеризует вероятность нахождения частицы в квантовом состоянии  $n$ .

При учете в уравнении (10.3) энергии возмущения  $V'$  мы общее решение также ищем в форме (10.7) [ $\psi_n$  и  $E_n$  — собственные функции и собственные значения стационарной задачи (10.5)], но вводим дополнительное условие, согласно которому коэффициенты  $C_n$  должны быть функциями времени. Матема-

тически этот метод напоминает решение дифференциальных уравнений способом вариаций постоянных коэффициентов. Поскольку под действием возмущения вероятностные коэффициенты  $C_n$  сами должны быть функциями времени, становится возможным описать переход электрона из одного квантового состояния в другое.

Подставляя решение (10.7) в уравнение (10.3) и считая, что коэффициенты  $C_n$  зависят от времени, мы найдем, учитывая еще равенство (10.5):

$$-\sum_{n''} \frac{\hbar}{i} \dot{C}_{n''} \psi_{n''} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n''} t} = \sum_{n''} V'(t) C_{n''} \psi_{n''} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n''} t}. \quad (10.8)$$

Умножим обе части равенства на  $\psi_{n'}^* e^{\frac{i}{\hbar} E_{n'} t} d^3x$ , и проинтегрируем по всему пространству. Тогда, принимая во внимание условие ортонормированности

$$\int \psi_{n'}^* \psi_{n''} d^3x = \delta_{n'n''}, \quad (10.9)$$

получаем систему следующих уравнений для определения коэффициентов  $C_{n'}$ :

$$-\frac{\hbar}{i} \dot{C}_{n'} = \sum_{n''} C_{n''} e^{it\omega_{n'n''}} V'_{n'n''}(t), \quad (10.10)$$

где частота

$$\omega_{n'n''} = \frac{E_{n'} - E_{n''}}{\hbar}, \quad (10.11)$$

а матричный элемент

$$V'_{n'n''}(t) = \int \psi_{n'}^* V'(t) \psi_{n''} d^3x. \quad (10.12)$$

Заметим, что система уравнений (10.10) является точной, т. е. совершенно эквивалентной начальному уравнению (10.3). Однако в общем случае решить ее точно невозможно и аппроксимация теории возмущений состоит в том, что решение ищется в виде разложения

$$C_{n'} = C_{n'}^0 + C_{n'}' + C_{n'}'' + \dots, \quad (10.13)$$

где коэффициенты нулевого приближения  $C_{n'}^0$  не должны зависеть от  $V'$ . Коэффициенты же первого приближения  $C_{n'}'$ , второго приближения  $C_{n'}''$ , и т. д. должны быть пропорциональны соответственно  $V'$ ,  $(V')^2$  и т. д.

Подставляя (10.13) в (10.10) и учитывая лишь члены нулевого и первого приближения, находим следующую систему урав-

нений для определения коэффициентов  $C_{n'}$ :

$$\begin{aligned}\dot{C}_{n'}^0 &= 0 \text{ (нулевое приближение),} \\ -\frac{\hbar}{i} \dot{C}'_{n'} &= \sum_{n''} C_{n''}^0 e^{it\omega_{n'n''}} V'_{n'n''}(t) \text{ (первое приближение)}\end{aligned}\quad (10.14)$$

и т. д.

Первое из уравнений (10.14) показывает, что искомые коэффициенты в нулевом приближении не должны зависеть от времени, т. е.

$$C_{n'}^0 = \text{const.} \quad (10.15)$$

Их значения задаются начальными условиями и характеризуют начальное состояние электрона до того, как на него начинает действовать возмущение.

Допустим, что в начальный момент времени, т. е. при  $t = 0$  электрон находится в состоянии  $n$ . Тогда можно написать

$$C_{n''}^0 = \delta_{nn''}. \quad (10.16)$$

Последнее выражение определяет начальные условия нашей задачи. Подставляя (10.16) в (10.14), находим ( $n' = n$ ):

$$C'_{n'} = C_{n'}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt e^{it\omega_{nn'}} V'_{n'n}(t). \quad (10.17)$$

Как правило, в квантовой механике вычисляется вероятность перехода  $\omega$  за единицу времени. Учитывая, что вероятность нахождения частицы в состоянии  $n'$  равна квадрату модуля амплитуды  $|C_{n'}|^2$ , для вероятности перехода в единицу времени, получаем выражение

$$\omega = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n'} |C_{n'}|^2. \quad (10.18)$$

Формулы (10.18) и (10.17) и лежат в основе исследований многих квантовомеханических задач первого приближения нестационарной теории возмущений. С помощью этих формул можно, в частности, построить теорию переходных процессов.

**\*Вывод коэффициентов Эйнштейна по квантовой теории излучения.** При определении энергии возмущения в формулу (10.4) мы подставим вместо вектора-потенциала [см. (9.15) и (9.25)] выражение

$$A = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\kappa} \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{\kappa}} [a(\kappa) e^{-i\omega t + i\kappa r} + a^+(\kappa) e^{i\omega t - i\kappa r}], \quad (10.19)$$

при условии, что амплитуды  $a_s(\kappa)$  подчинены перестановочным соотношениям (9.51), а частота  $\omega = c\kappa$ .

Тогда для коэффициентов  $C_{n'}(t)$  согласно (10.17) найдем

$$C_{n'}(t) = \frac{ie}{cm_0 L^{3/2} \hbar} \sum_{\kappa} \sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{\kappa}} \left[ \int d^3x \psi_n^* e^{i\kappa r} (\mathbf{a}(\kappa) \mathbf{p}) \psi_n \frac{e^{i(\omega_{n'n} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{n'n} - \omega)} \right. \\ \left. - \int d^3x \psi_n^* e^{-i\kappa r} (\mathbf{a}^+(\kappa) \mathbf{p}) \psi_n \frac{e^{-i(\omega_{nn'} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{nn'} - \omega)} \right]. \quad (10.20)$$

Если мы хотим исследовать излучение фотонов, то в последней формуле следует оставить член, пропорциональный  $\mathbf{a}^+(\kappa)$  (оператор испускания). Тогда имеем:

$$C_{n'}(t) = \frac{-e}{m_0 L^{3/2}} \sum_{\kappa} \sqrt{\frac{2\pi}{\omega \hbar}} \frac{e^{-i(\omega_{nn'} - \omega)t} - 1}{(\omega_{nn'} - \omega)} \int d^3x \psi_n^* e^{-i\kappa r} (\mathbf{a}^+ \mathbf{p}) \psi_n. \quad (10.21)$$

Отсюда для суммарной вероятности перехода (спонтанный плюс вынужденный)

$$\omega_{nn'} = A_{nn'} + \rho(\omega) B_{nn'} = \frac{\partial}{\partial t} C_{n'}^+(t) C_{n'}(t) \quad (10.22)$$

получаем

$$\omega_{nn'} = \frac{e^2}{L^3 m_0^2} \sum_{\kappa} \frac{4\pi}{\hbar \omega} \frac{\sin t(\omega - \omega_{nn'})}{\omega - \omega_{nn'}} (\mathbf{a} \mathbf{P}_{n'n}^*) (\mathbf{a}^+ \mathbf{P}_{n'n}), \quad (10.23)$$

где матричный элемент

$$\mathbf{P}_{n'n} = \int d^3x \psi_n^* e^{-i\kappa r} \mathbf{p} \psi_n. \quad (10.24)$$

Сделаем далее переход от ряда к интегралу при помощи соотношения<sup>1</sup>

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\kappa} \rightarrow \frac{1}{8\pi^3} \int d^3\kappa, \quad (10.25)$$

а также учтем, что при достаточно больших значениях времени мы можем положить

$$\frac{1}{\pi} \frac{\sin(\omega - \omega_{nn'})t}{\omega - \omega_{nn'}} = \delta(\omega - \omega_{nn'}). \quad (10.26)$$

<sup>1</sup> Для обоснования (10.25) следует воспользоваться равенством (9.11), из которого следует, что  $\Delta\kappa_x = \Delta\kappa_y = \Delta\kappa_z = \frac{2\pi}{L}$ . Отсюда при переходе к пределу  $L \rightarrow \infty$  получаем (10.25).

**П р и м е ч а н и е**

Равенство (10.26) означает, что

$$\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin(\omega - \omega_{nn'})t}{\omega - \omega_{nn'}} f(\omega) d\omega = f(\omega_{nn'}). \quad (10.27)$$

Для доказательства последнего соотношения в левой части равенства (10.27) сделаем замену

$$(\omega - \omega_{nn'})t = \xi,$$

тогда оно принимает вид

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\omega_{nn'}t}^{\infty} \frac{\sin \xi}{\xi} f\left(\omega_{nn'} + \frac{\xi}{t}\right) d\xi = f(\omega_{nn'}) \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \xi}{\xi} d\xi.$$

Здесь мы перешли к пределу  $t \rightarrow \infty$ . Учитывая затем, что

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \xi}{\xi} d\xi = 1,$$

мы докажем соотношение (10.27), а вместе с тем и (10.26). Вообще говоря, сама функция, стоящая в левой части равенства (10.26), имеет острый максимум при  $\omega = \omega_{nn'}$ . Однако для конечных моментов времени  $t = \Delta t$ , прошедших от начала процесса, эта функция допускает «разброс» (т. е. будет практически отлична от нуля) для интервала частот  $|\Delta\omega| = |\omega - \omega_{nn'}|$ , лежащих в области  $|\Delta\omega|\Delta t \sim 1$ , что эквивалентно разбросу энергии

$$|\Delta E|\Delta t \sim \hbar. \quad (10.28)$$

Последнее соотношение можно рассматривать как четвертое соотношение неопределенности. Оно хорошо известно в любом волновом процессе. В частности, в классической оптике оно характеризует уширение спектральных линий, связанных с конечным значением длительности излучения (см. также § 3).

Формула (10.26) для достаточно больших времен  $t \rightarrow \infty$  приводит к постулату частот Бора или к квантовой формулировке закона сохранения энергии

$$\omega = \omega_{nn'}, \quad (10.29)$$

где

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}. \quad (10.30)$$

Таким образом излучение возможно только при переходе с более высоких энергетических уровней на более низкие  $E_n > E_{n'}$ . Используя далее перестановочные соотношения (9.51), легко показать, что

$$(\mathbf{aP}_{n'n}^*)(\mathbf{a}^+ \mathbf{P}_{n'n}) = S(1 + N(\omega \mathbf{x}^0)), \quad (10.31)$$

где

$$S = (\mathbf{P}_{n'n}^* \mathbf{P}_{n'n}) - (\mathbf{x}^0 \mathbf{P}_{n'n}^*)(\mathbf{x}^0 \mathbf{P}_{n'n}). \quad (10.32)$$

Перейдем далее к сферическим координатам волнового вектора  $\mathbf{x}$  ( $\mathbf{x} = \frac{\omega}{c}, \theta, \varphi$ ), когда

$$d^3x = \frac{\omega^2 d\omega d\Omega}{c^3}, \quad (10.33)$$

где  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  — элемент телесного угла.

Предполагая, что внешнее излучение изотропно, т. е. число частиц не зависит от сферических углов  $\theta$  и  $\varphi$  ( $N = N(\omega)$ ), найдем после интегрирования по  $\delta$ -функции следующее значение для вероятности перехода сверху вниз (с излучением света) <sup>1</sup>:

$$w_{nn'} = \frac{e^2 \omega_{nn'}}{2\pi m_0^2 c^3 \hbar} (1 + N(\omega_{nn'})) \oint d\Omega S. \quad (10.34)$$

С другой стороны, перепишем равенство (10.22)

$$w_{nn'} = A_{nn'} + \rho B_{nn'}. \quad (10.35)$$

Сопоставляя две последние формулы, мы видим, что вероятность спонтанного перехода ( $N = 0$ ) определяется выражением

$$A_{nn'} = \frac{e^2 \omega_{nn'}}{2\pi m_0^2 c^3 \hbar} \oint d\Omega S. \quad (10.36)$$

Для вероятности же вынужденного перехода имеем

$$B_{nn'} = \frac{N}{\rho} A_{nn'}. \quad (10.37)$$

Для того чтобы число частиц  $N$  выразить через плотность  $\rho$ , будем исходить из следующих соображений.

Плотность энергии электромагнитного поля равна

$$u = \int_0^\infty \rho(\omega) d\omega. \quad (10.38)$$

С числом же частиц  $N(\omega)$  ее можно связать при помощи формулы (изотропное излучение)

$$u = \sum_x \frac{c \hbar x 2N(\omega)}{L^3} = \frac{2c \hbar 4\pi}{8\pi^3} \int_0^\infty x^3 d\omega N(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^3 d\omega N(\omega). \quad (10.39)$$

Из последних формул находим:

$$\frac{N}{\rho} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3}. \quad (10.40)$$

<sup>1</sup> Заметим, что после интегрирования по  $\delta$ -функции в выражении для  $S$  следует положить  $x = \omega_{nn'} x^0$ .

Отсюда, учитывая еще (10.37), имеем:

$$B_{nn'} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} A_{nn'}. \quad (10.41)$$

Определим далее вероятность перехода с нижнего состояния  $n'$  на верхний  $n$ , т. е. найдем вероятность перехода с поглощением света.

Для этого в формуле (10.20) мы должны поменять местами уровни  $n$  (в данном случае конечный) и  $n'$  (в данном случае начальный), а также оставить члены, пропорциональные амплитуде  $a(\mathbf{n})$  (оператор поглощения).

Тогда имеем:

$$C_n(t) = \frac{e}{m_0 L^{3/2}} \sum_{\mathbf{x}} \sqrt{\frac{2\pi}{\omega \hbar}} \frac{e^{i(\omega_{nn'} - \omega)t} - 1}{\omega_{nn'} - \omega} \int d^3x \psi_n^* e^{i\mathbf{x}\mathbf{r}} (\mathbf{a}\mathbf{p}) \psi_{n'}. \quad (10.42)$$

Сопоставляя формулы (10.42) и (10.21), мы видим, что их правые части представляют собой две комплексно-сопряженные величины.

При вычислении квадрата модуля обе величины должны дать как будто один и тот же результат. Однако здесь, благодаря тому что амплитуды  $a$  и  $a^+$  являются операторами, возникает одно существенное различие, имеющее большое принципиальное значение.

Как видно из формулы (9.51),

$$\begin{aligned} a_s a_s^+ &\sim (1 + N), \\ a_s^+ a_s &\sim N \neq a_s a_s^+. \end{aligned}$$

Поэтому при вычислении вероятности поглощения света  $\omega_{n'n}$  мы получим результат (10.34), в котором вместо множителя  $(1 + N(\omega_{nn}))$  будет стоять множитель  $N(\omega_{nn'})$ , т. е.

$$\omega_{n'n} = \rho B_{n'n} = \frac{e^2 \omega_{nn'}}{2\pi m_0^2 c^3 \hbar} N(\omega_{nn'}) \oint d\Omega S. \quad (10.43)$$

Отсутствие единицы говорит о том, что поглощение может быть только вынужденным (спонтанное поглощение, как и следовало ожидать, должно отсутствовать).

Сравнивая формулу (10.43) с формулой (10.34), имеем:

$$B_{n'n} = B_{nn'}, \quad (10.44)$$

т. е. вероятности вынужденных переходов сверху вниз и снизу вверх оказываются равными и пропорциональными соответствующей вероятности спонтанного перехода [см. (10.41)].

Подставляя соотношения (10.41) и (10.44) в формулу (9.6), дадим квантовомеханическое обоснование формуле Планка:

$$\rho_{\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad (10.45)$$

характеризующей распределение спектральной плотности равновесного излучения.

Напомним, что первоначально формула Планка была получена из принципа соответствия (см. § 2), путем обобщения соответствующей классической теории на квантовый случай.

**Дипольное, магнитное (дипольное) и квадрупольное излучение.** Исследуем спонтанное излучение в более точном, чем в дипольном, приближении. Полагая в формуле (10.34)  $N = 0$ , найдем для вероятности перехода следующее выражение:

$$w_{nn'} = A_{nn'} = \frac{e^2 \omega_{nn'}}{2\pi m_0^2 c^3 \hbar} \oint d\Omega S, \quad (10.46)$$

где  $S$  определяется формулой (10.32), а для матричного элемента  $P_{n'n}$  мы имеем выражение (10.24).

Определив вероятность спонтанного перехода, можно легко вычислить также и соответствующую интенсивность излучения

$$W_{nn'} = \hbar\omega_{nn'} A_{nn'}, \quad (10.47)$$

а также и вероятности вынужденных переходов по формулам (10.41) и (10.44).

При вычислении матричного элемента (10.24) следует учитывать, что величина  $(\chi r) \sim \frac{r}{\lambda}$  является малой. В самом деле длина волны излучаемого света  $\lambda \sim 10^{-5} \text{ см}$ , а размеры атома  $r \sim \sim 10^{-8} \text{ см}$ . Поэтому  $\frac{r}{\lambda} \approx 10^{-3} \ll 1$ .

В дальнейшем наряду с дипольным членом ( $(\chi r) \sim 0$ ) мы учтем еще члены, пропорциональные  $(\chi r)$ , которые позволяют определить так называемые квадрупольное и магнитное (дипольное) излучения.

Тогда полагая

$$e^{-i\chi r} \approx 1 - i(\chi r), \quad (10.48)$$

найдем для матричного элемента (10.24) значение

$$P_{n'n} \approx P_{n'n} - i((\chi r) p)_{n'n}, \quad (10.49)$$

где  $\mathbf{P}_{n'n} = \int \psi_n^* \mathbf{p} \psi_{n'} d^3x$  — матричный элемент оператора импульса. Воспользуемся далее следующим тождеством:

$$\omega_{n'n} (\mathbf{f}(\mathbf{r}))_{n'n} = \frac{1}{\hbar} (\mathbf{H}\mathbf{f}(\mathbf{r}) - \mathbf{f}(\mathbf{r})\mathbf{H})_{n'n} = \frac{1}{m_0} \left( \frac{1}{i} (\nabla \mathbf{f} \cdot \mathbf{p}) - \frac{\hbar}{2} \nabla^2 \mathbf{f} \right)_{n'n}, \quad (10.50)$$

которое легко получить, если подставить сюда выражение для гамильтониана

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}). \quad (10.51)$$

Заметим, что в (10.50) оператор  $\nabla$  действует только на функцию  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ .

Полагая в формуле (10.50) функцию  $\mathbf{f}$  равной  $x$ , найдем, что

$$-\omega_{nn'} x_{n'n} = \frac{1}{m_0 i} (p_x)_{n'n},$$

или в векторной форме

$$\mathbf{P}_{n'n} = -im_0 \omega_{nn'} \mathbf{r}_{n'n}. \quad (10.52)$$

Полагая далее  $f = x(\kappa r)$ , получаем

$$-\omega_{nn'} (x(\kappa r))_{n'n} = \frac{1}{m_0 i} ((\kappa r) p_x + x(\kappa p) - i\hbar \kappa_x)_{n'n}.$$

Заметим, что последний член правой части равенства в силу ортогональности собственных функций ( $n' \neq n$ ) равен нулю

$$(x_x)_{n'n} = x_x \delta_{n'n} = 0.$$

Поэтому в векторной форме последнее соотношение можно записать в виде

$$-\omega_{nn'} (\mathbf{r}(\kappa r))_{n'n} = \frac{1}{im_0} ((\kappa r) \mathbf{p} + \mathbf{r}(\kappa p))_{n'n}. \quad (10.53)$$

Учитывая (10.53), второй член правой части равенства (10.49) можно представить в виде

$$(\kappa r) \mathbf{p} = \frac{1}{2} (\kappa r) \mathbf{p} + \frac{1}{2} (\kappa r) \mathbf{p} = \frac{1}{2} (\kappa r) \mathbf{p} - \frac{1}{2} \mathbf{r} (\kappa p) - \frac{im_0 \omega_{nn'}}{2} \mathbf{r}(\kappa r).$$

Отсюда для матричного элемента (10.49) в нашем приближении находим следующее выражение:

$$\mathbf{P}_{n'n} = -im_0 \omega_{nn'} \mathbf{r}_{n'n} + \frac{i}{2} ([\kappa [\mathbf{r} \mathbf{p}]])_{n'n} - \frac{m_0 \omega_{nn'}}{2} (\mathbf{r}(\kappa r))_{n'n}. \quad (10.54)$$

Первый член в правой части равенства (10.54) описывает обычное дипольное излучение, второй — магнитное (дипольное) и, наконец, третий — так называемое квадрупольное.

Найдем прежде всего вероятность дипольных переходов.

Подставляя первый член правой части равенства (10.54) в формулу (10.32), получим:

$$S = m_0^2 \omega_{nn'}^2 [(\mathbf{r}_{n'n}^* \mathbf{r}_{n'n}) - (\mathbf{x}^0 \mathbf{r}_{n'n}^*) (\mathbf{x}^0 \mathbf{r}_{n'n})].$$

Последнее равенство легко проинтегрировать по углам с помощью соотношений:

$$\oint d\Omega = 4\pi,$$

$$\oint (\mathbf{x}^0 \mathbf{A}) (\mathbf{x}^0 \mathbf{B}) d\Omega = \frac{4\pi}{3} (\mathbf{AB}). \quad (10.55)$$

Тогда находим значение для вероятности дипольного перехода

$$A_{nn'}^{\text{дип}} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega_{nn'}^3}{\hbar c^3} |\mathbf{r}_{n'n}|^2, \quad (10.56)$$

где

$$|\mathbf{r}_{n'n}|^2 = |x_{n'n}|^2 + |y_{n'n}|^2 + |z_{n'n}|^2. \quad (10.57)$$

Если ввести матричный элемент дипольного момента

$$\mathbf{d}_{n'n} = e \mathbf{r}_{n'n}, \quad (10.58)$$

то выражение (10.56) можно представить в виде

$$A_{nn'}^{\text{дип}} = \frac{4}{3} \frac{\omega_{nn'}^3}{\hbar c^3} |\mathbf{d}_{n'n}|^2. \quad (10.59)$$

Вычислим далее вероятность переходов, обусловленных магнитным излучением.

Подставляя второй член выражения (10.54) в формулу (10.32) и вводя оператор

$$\mathbf{\mu} = \frac{e}{2m_0c} [\mathbf{rp}], \quad (10.60)$$

который в классическом приближении играет роль магнитного момента (более подробно см. § 16), найдем:

$$S = \frac{m_0^2 \omega_{nn'}^2}{e^2} [(\mathbf{\mu}_{n'n}^* \mathbf{\mu}_{n'n}) - (\mathbf{x}^0 \mathbf{\mu}_{n'n}^*) (\mathbf{x}^0 \mathbf{\mu}_{n'n})]. \quad (10.61)$$

Учитывая при интегрировании по углам равенство (10.55), для вероятности магнитных переходов получаем следующее выражение:

$$A_{nn'}^{\text{магн}} = \frac{4\omega_{nn'}^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{\mu}_{n'n}|^2. \quad (10.62)$$

Так же как и в классическом случае, магнитное излучение отличается от электрического заменой дипольного электрического момента дипольным магнитным моментом.

Как мы увидим в дальнейшем, вероятность магнитных переходов (в особенности в атоме) во много раз меньше вероятности электрических переходов.

Наконец, вычислим вероятность квадрупольных переходов.

Подставляя третий член правой части равенства (10.54) в формулу (10.32), будем иметь:

$$S = \frac{m_0^2 \omega_{nn'}^4}{4c^2} [(x_s(\mathbf{x}^0 \mathbf{r}))_{n'n}^* (x_s(\mathbf{x}^0 \mathbf{r}))_{n'n} - ((\mathbf{x}^0 \mathbf{r})(\mathbf{x}^0 \mathbf{r}))_{n'n}^* ((\mathbf{x}^0 \mathbf{r})(\mathbf{x}^0 \mathbf{r}))_{n'n}], \quad (10.63)$$

причем по индексу  $s$ , входящему дважды, мы должны просуммировать от 1 до 3 ( $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ ).

В данном случае при интегрировании по углам, кроме (10.55), следует учесть еще выражение:

$$\oint (\mathbf{x}^0 \mathbf{A})(\mathbf{x}^0 \mathbf{B})(\mathbf{x}^0 \mathbf{C})(\mathbf{x}^0 \mathbf{D}) d\Omega = \frac{4\pi}{15} [(AB)(CD) + (AC)(BD) + (AD)(BC)]. \quad (10.64)$$

Тогда с помощью равенства (10.46) для вероятности квадрупольного перехода находим:

$$A_{nn'}^{\text{квадр}} = \frac{e^2 \omega_{nn'}^5}{30c^5 \hbar} [3(x_s x_{s'})_{n'n}^* (x_s x_{s'})_{n'n} - (r^2)_{n'n}^* (r^2)_{n'n}]. \quad (10.65)$$

Вводя далее понятие квадрупольного момента (тензор)

$$Q_{ss'} = e(3x_s x_{s'} - r^2 \delta_{ss'}),$$

мы окончательно получаем:

$$A_{nn'}^{\text{квадр}} = \frac{\omega_{nn'}^5}{90c^5 \hbar} (Q_{ss'})_{n'n}^* (Q_{ss'})_{n'n}. \quad (10.66)$$

**Излучение гармонического осциллятора.** Рассмотрим на примере гармонического осциллятора вопросы, связанные со спонтанным излучением.

Как было показано в § 8 [см. формулы (8.68), (8.69)], отличными от нуля будут только следующие матричные элементы координаты

$$x_{n-1, n} = x_0 \sqrt{\frac{n}{2}}, \\ x_{n+1, n} = x_0 \sqrt{\frac{n+1}{2}}, \quad (10.67)$$

где

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m_0 \omega}},$$

т. е. дипольные переходы возможны лишь между соседними уровнями и правила отбора для дипольного излучения имеют вид:

$$\Delta n = n - n' = \pm 1. \quad (10.68)$$

В частности, спонтанный переход возможен по схеме  $n \rightarrow n - 1$  (фиг. 8.1).

Соответствующая частота излучения

$$\omega_{n, n-1} = \frac{E_n - E_{n-1}}{\hbar} = \omega \quad (10.69)$$

равна механической частоте колебаний. Здесь мы учли, что согласно (8.28)  $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ .

Для интенсивности излучения найдем согласно (10.47) и (10.56) выражение

$$W_{n, n-1}^{\text{дип}} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{m_0 c^3} n \hbar \omega = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{m_0 c^3} (E_n - E_0), \quad (10.70)$$

где

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

Полагая  $\hbar \rightarrow 0$ , мы получим для энергии излучения гармонического осциллятора известное классическое выражение [см. (8.10)]

$$W^{\text{дип}} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{m_0 c^3} E. \quad (10.71)$$

Переходы в более высокие энергетические состояния  $n \rightarrow n + 1$  возможны лишь при вынужденном поглощении.

Спрашивается: возможно ли в случае гармонического осциллятора излучение гармоник?

С этой целью мы подсчитаем интенсивность квадрупольного излучения, которая пропорциональна матричному элементу  $(x^2)_{n'n}$ , поскольку

$$Q_{yy} = Q_{zz} = -e(x^2), \quad Q_{xx} = 2e(x^2). \quad (10.72)$$

С помощью формул (10.47) и (10.66) находим следующее выражение для интенсивности квадрупольного излучения:

$$W_{nn'}^{\text{квадр}} = \frac{e^2 \omega_{nn'}^6}{15 c^5} (x^2)_{n'n}. \quad (10.73)$$

Матричный элемент произведения двух операторов может быть вычислен по формуле (8.89) (сумма произведений соответствующей строки на столбец):

$$(x^2)_{n'n} = \sum_{k=0} (x_{n'k} x_{kn}). \quad (10.74)$$

Принимая во внимание значения для матричных элементов  $x_{n'n}$  [см. (8.68)], найдем следующие три отличных от нуля значения матричных элементов квадрупольного излучения:

$$\begin{aligned} (x^2)_{n-2, n} &= \frac{x_0^2}{2} \sqrt{n(n-1)}, \\ (x^2)_{n+2, n} &= \frac{x_0^2}{2} \sqrt{(n+2)(n+1)}, \\ (x^2)_{n, n} &= x_0^2(n + 1/2). \end{aligned} \quad (10.75)$$

Таким образом, правила отбора для квадрупольного излучения осциллятора имеют вид:

$$\Delta n = n - n' = 0, \pm 2. \quad (10.76)$$

В частности, в случае спонтанного излучения, когда  $n \rightarrow n - 2$ , должен излучаться не основной тон (как для дипольных переходов), а первая гармоника

$$\omega_{n, n-2} = \frac{E_n - E_{n-2}}{2} = 2\omega. \quad (10.77)$$

Учитывая формулы (10.77) и (10.75), найдем:

$$W_{n, n-2}^{\text{квадр}} = \frac{16e^2}{15c^5} \frac{\hbar^2\omega^4}{m_0^2} n(n-1). \quad (10.78)$$

Производя замену в классическом приближении  $\hbar\omega n \rightarrow E$ , получим:

$$W_{n, n-2}^{\text{квадр}} = \frac{16e^2}{15c^5} \frac{E^2\omega^2}{m_0^2}. \quad (10.79)$$

Сопоставляя формулы для дипольного и квадрупольного излучения, мы видим, что дипольные переходы происходят при  $\Delta n = \pm 1$ , а квадрупольные при  $\Delta n = 0, \pm 2$ . Так как квантовое число  $n$  характеризует четность волновой функции [см. (8.42)], то дипольные переходы возможны из четного состояния в нечетное или наоборот. Квадрупольные же из четного состояния в четное или из нечетного состояния в нечетное.

Определим далее отношение интенсивности излучения. Из формулы (10.79) и (10.71) находим:

$$\frac{W^{\text{квадр}}}{W^{\text{дип}}} = \frac{8}{5} \frac{E}{m_0 c^2} \sim \left( \frac{a}{\lambda} \right)^2, \quad (10.80)$$

где  $a^2 = \frac{2E}{m_0 \omega^2}$  — квадрат классической амплитуды колебаний. Отсюда видно, что в нерелятивистском приближении ( $E \ll m_0 c^2$ ) вероятность квадрупольных переходов будет во много раз меньше, чем для дипольных.

Правила отбора для дипольных переходов равны

$$\Delta n = \pm 1, \quad (10.81)$$

а для квадрупольных<sup>1</sup>

$$\Delta n = 0, \pm 2. \quad (10.82)$$

Заметим, что магнитные переходы для гармонического осциллятора будут отсутствовать, так как при прямолинейном движении механический момент, а вместе с тем и магнитный должны обращаться в нуль.

**Понятие о квантовых усилителях и генераторах.** Вынужденное, или индуцированное, излучение за последнее время нашло весьма большое применение при создании советскими учеными Басовым и Прохоровым квантовых усилителей и генераторов.

Для простоты рассмотрим систему, состоящую из двух уровней  $E_2 > E_1$ .

Спонтанное излучение, связанное с самопроизвольными переходами  $E_2 \rightarrow E_1$  (вероятность перехода  $A_{21}$ ) испускается по различным направлениям с беспорядочной фазой, т. е. представляет собой некогерентное излучение.

Направление распространения, фаза и поляризация вынужденного индуцированного излучения (вероятность перехода  $\rho B_{21}$ , где  $\rho$  — спектральная плотность внешнего излучения) должны совпадать с направлением распространения, фазой и поляризацией внешнего электромагнитного излучения. Это приводит к тому, что вынужденное излучение должно быть когерентным.

Полная вероятность перехода с более высокого уровня на нижний ( $E_2 \rightarrow E_1$ ) определяется выражением<sup>2</sup>

$$w_{21} = A_{21} + \rho B_{21}, \quad (10.83)$$

причем частота внешнего излучения  $\omega$  должна лежать в пределах ширины линии резонансного перехода

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} > 0. \quad (10.84)$$

<sup>1</sup> В оптической области дипольные переходы называются разрешенными. Все остальные переходы обычно называют запрещенными, хотя они и могут быть разрешенными для квадрупольных и магнитных излучений. Учет последних существен именно потому, что в ряде случаев слабые линии, запрещенные для дипольного излучения, обязаны своему появлению квадрупольному или магнитному излучению.

Для атомно-молекулярных систем длина волны излучаемого света ( $\lambda \sim 10^{-5}$  см) во много раз больше их размеров ( $a \sim 10^{-8}$  см), и поэтому вероятность квадрупольного перехода [см. (10.80)] понижается примерно в  $10^7$  раз по сравнению с дипольным.

<sup>2</sup> Поскольку нас интересует качественная сторона вопроса, мы ограничиваемся рассмотрением изотропного излучения. Обобщение теории на распространение лучей с заданным направлением можно найти в специальной литературе.

Ради простоты мы ограничимся рассмотрением только резонансных переходов ( $\omega = \omega_{21}$ ). В этом случае система может под действием внешней волны также переходить с нижнего на более высокий энергетический уровень, поглощая при этом соответствующий квант энергии.

Вероятность такого процесса равна

$$\omega_{12} = \rho B_{12}. \quad (10.85)$$

Обозначим число атомов в единице объема с энергией  $E_2$  через  $N_2$ , а с энергией  $E_1$  через  $N_1$ . Числа  $N_2$  и  $N_1$  носят названия и асценности уровней.

Тогда интенсивность (мощность) индуцированного излучения будет равна

$$p_{21} = \hbar\omega_{21}N_2B_{21}\rho. \quad (10.86)$$

Точно так же для индуцированного поглощения имеем

$$p_{12} = \hbar\omega_{12}N_1B_{12}\rho = -\hbar\omega_{21}N_1B_{12}\rho. \quad (10.87)$$

Принимая во внимание, что согласно формуле (10.44)

$$B_{12} = B_{21},$$

для суммарной мощности индуцированного излучения и поглощения находим значение

$$p = p_{21} + p_{12} = \hbar\omega_{21}\rho B_{21}(N_2 - N_1). \quad (10.88)$$

В случае термодинамического равновесия температура  $T$  вполне определяет населенность уровней, т. е. распределение атомов по энергетическим состояниям

$$N_2 = Ce^{-\frac{E_2}{kT}}, \quad N_1 = Ce^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad (10.89)$$

что всегда дает

$$N_1 > N_2. \quad (10.90)$$

Поэтому электромагнитное излучение, проходящее сквозь вещество, находящееся в состоянии термодинамического равновесия, должно всегда им поглощаться ( $p < 0$ ).

Для того чтобы излучение не поглощалось, а, наоборот, усиливалось, необходимо нарушить состояние термодинамического равновесия и создать такой ансамбль атомов или молекул, для которых населенность нижних уровней была бы меньше верхних ( $N_1 < N_2$ ). Говорят, такой ансамбль имеет инверсную населенность. Усиление, основанное на инверсной населенности, мы можем создать в принципе для любой частоты.

Если формально ввести понятие температуры, воспользовавшись соотношением

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}, \quad (10.91)$$

то при инверсной населенности ( $N_2 > N_1$ ) значение для температуры  $T$  должно быть отрицательным ( $T < 0$ ). Заметим, что понятие отрицательной температуры носит совершенно условный характер и может относиться лишь к паре уровней и то в заданный момент времени (состояние не является термодинамически равновесным). В противоположность этому в случае термодинамического равновесия температура характеризует распределение населеностей по всем энергетическим состояниям и для любого момента времени.

Следует подчеркнуть, что спонтанное излучение может уменьшить время пребывания электронов на верхнем уровне, т. е. уменьшить время жизни инверсного состояния.

Допустим, что переход  $E_2 \rightarrow E_1$  может быть осуществлен дипольным путем, т. е. является разрешенным. Тогда время пребывания  $\tau_{\text{спонт}}$  электрона на верхнем уровне, обусловленное спонтанным переходом, может быть найдено из соотношения<sup>1</sup>

$$\frac{1}{\tau_{\text{спонт}}} = A_{21}^{\text{тип}} \sim \frac{ca^2}{137\lambda^3}, \quad (10.92)$$

где  $\frac{e_0^2}{c\hbar} = \frac{1}{137}$  носит название постоянной тонкой структуры, а амплитуда колебаний  $a \sim 10^{-8} - 10^{-9}$  см. В случае радиодиапазона ( $\lambda \sim 1$  см) время дипольного спонтанного излучения будет сравнительно большой величиной ( $\tau_{\text{спонт}} \sim 10^7$  сек), поскольку оно пропорционально  $\lambda^3$ , в то время  $\tau_{\text{иннд}}$  согласно (10.41)

$$\frac{1}{\tau_{\text{иннд}}} = \rho B_{21} \sim \frac{\rho ca^2}{137\hbar} \quad (10.93)$$

не будет зависеть от  $\lambda$  и при сравнительно большом значении  $\rho$  его можно сделать много меньше  $\tau_{\text{спонт}}$ . При этом интенсивность вынужденного излучения будет много больше спонтанного, благодаря чему спонтанное излучение обуславливает лишь шумы.

В оптическом же диапазоне ( $\lambda \sim 10^{-4}$  или  $10^{-5}$  см) в случае разрешенных переходов [формула (10.92)] находим для време-

<sup>1</sup> Для получения формулы (10.92) воспользуемся выражением (10.71), характеризующим интенсивность дипольного спонтанного излучения гармонического осциллятора (вероятность перехода в других системах имеет тот же порядок).

Полагая в (10.71)  $E = \frac{m_0 a^2 \omega^2}{2}$  и деля все равенство на  $\hbar\omega$ , получим соотношение (10.92).

ни жизни:  $\tau_{\text{спонт}} \sim 10^{-7}$  сек. Для того чтобы его увеличить, желательно взять возбужденный уровень, переходы с которого на основной являются запрещенными (т. е. должны отсутствовать дипольные переходы  $A_{21}^{\text{дип}} = 0$ ).

Если предположить, что между уровнями возможны квадрупольные переходы, то тогда время перехода может быть найдено из соотношений (10.92) и (10.80):

$$\frac{1}{\tau_{\text{спонт}}} = A_{21}^{\text{квадр}} \sim \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \frac{ca^2}{137\lambda^4}. \quad (10.94)$$

В частности, для светового диапазона ( $\lambda \sim 10^{-5}$  см) время квадрупольного перехода может быть увеличено до одной секунды.

Все современные квантовые усилители, а также генераторы (мазеры или лазеры) основаны на создании тем или иным способом инверсной населенности, в результате чего после прохождения электромагнитных волн должно происходить или усиление или даже генерация излучения.

## § 11. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЫ В ЦЕНТРАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ

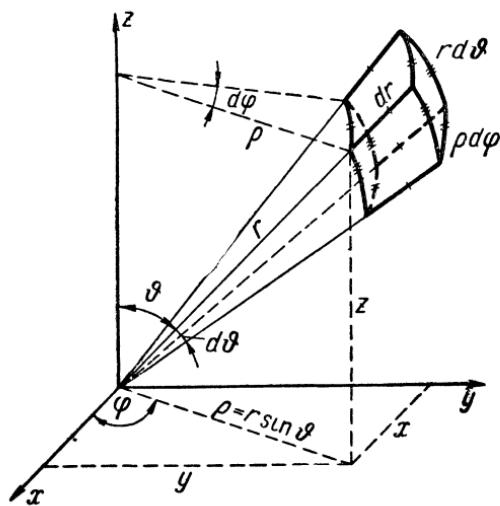
Движение частицы в поле центральных сил (сила направлена по радиусу и является функцией только расстояния) представляет собой наряду с гармоническим осциллятором одну из фундаментальных задач квантовой механики.

Эта задача легла в основу построения квантовой теории ротора, теории атома водорода и т. д. Интересно отметить, что зависимость волновой функции от углов  $\vartheta$  и  $\varphi$  в поле центральных сил (шаровые функции) совершенно не связана с конкретным выбором потенциальной энергии и поэтому шаровые функции имеют универсальный характер, поскольку они относятся к любому центрально-симметричному полю. Классическим аналогом квантового исследования угловой части уравнения Шредингера является закон сохранения момента количества движения для поля центральных сил в механике, который также не зависит от конкретного выбора потенциальной энергии.

**Уравнение Шредингера в сферических координатах.** Задачу о движении частицы в поле центральных сил

$$\mathbf{F} = F(r) \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (11.1)$$

целесообразно решать в сферических координатах, поскольку в сферической системе координат уравнение Шредингера допу-



Фиг. 11.1. Сферические координаты. Элемент объема в сферических координатах.

сказывает разделение переменных. Запишем уравнение Шредингера в сферических координатах  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$ , связанных с декартовыми (фиг. 11.1) при помощи соотношений

$$x = \rho \cos \varphi, \quad y = \rho \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta, \quad \rho = r \sin \theta. \quad (11.2)$$

С этой целью прежде всего найдем выражение для потенциальной энергии, которая может быть найдена из соотношения

$$dV = -(\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}). \quad (11.3)$$

Отсюда в случае центральных сил (11.1) находим

$$dV = -\frac{F}{r}(x dx + y dy + z dz) = -F dr, \quad (11.3a)$$

т. е.

$$V(r) = - \int_{\infty}^r F(r) dr, \quad (11.4)$$

где нижний предел интегрирования мы выбрали из тех соображений, чтобы на бесконечности величина  $V(r)$  обращалась в нуль.

В частности, если центральные силы обусловлены кулоновским взаимодействием, т. е. если

$$\mathbf{F} = -\frac{Ze_0^2}{r^3} \mathbf{r},$$

где  $Ze_0$  — заряд ядра ( $e = -e_0$  — заряд электрона, вращающегося вокруг ядра), то для потенциальной энергии имеем:

$$V(r) = - \int_r^\infty \frac{Ze_0^2}{r^2} dr = -\frac{Ze_0^2}{r}. \quad (11.5a)$$

Далее выразим в сферических координатах лапласиан  $\nabla^2$ , для чего воспользуемся тождеством:

$$\nabla^2 \psi = \operatorname{div} \operatorname{grad} \psi. \quad (11.6)$$

Найдем сначала компоненты вектора:

$$\mathbf{B} = \operatorname{grad} \psi \quad (11.7)$$

в сферических координатах. Принимая во внимание, что градиент всегда характеризует изменение скалярного поля по некоторому направлению  $B_l = \operatorname{grad}_l \psi = \frac{\partial \psi}{\partial l}$  в соответствии с фиг. 11.1 будем иметь:

$$B_r = \frac{\partial \psi}{\partial r}, \quad B_\theta = \frac{\partial \psi}{r \partial \theta}, \quad B_\varphi = \frac{\partial \psi}{r \sin \theta \partial \varphi} = \frac{\partial \psi}{r \sin \theta \partial \varphi}. \quad (11.8)$$

Воспользуемся далее общим определением дивергенции

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = \lim_{S \rightarrow 0} \frac{\oint (\mathbf{B} dS)}{d^3x} = \frac{1}{d^3x} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} (B_i dS_i) dx_i, \quad (11.9)$$

где  $d^3x$  — элемент объема в сферической системе координат

$$d^3x = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (11.10)$$

( $x_i$  — координаты  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$ , а  $dS_i$  — элементарные площадки, перпендикулярные соответственно направлениям  $dr$ ,  $rd\theta$ ,  $r\partial\varphi$ ):

$$\begin{aligned} dS_r &= r^2 \sin \theta d\theta d\varphi, \\ dS_\theta &= r \sin \theta dr d\varphi, \\ dS_\varphi &= r dr d\theta. \end{aligned} \quad (11.11)$$

Тогда с помощью (11.8) получим:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{B} = \nabla^2 \psi &= \frac{1}{r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \right) dr + \right. \\ &+ \left. \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\partial \psi}{r \partial \theta} r \sin \theta dr d\varphi \right) d\theta + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{\partial \psi}{r \sin \theta \partial \varphi} r dr d\theta \right) d\varphi \right\}. \end{aligned} \quad (11.12)$$

Отсюда легко найдем выражение оператора Лапласа в сферических координатах:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (11.13)$$

Полагая в (11.13)

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \nabla_r^2, \quad (11.14)$$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \nabla_{\vartheta, \varphi}^2, \quad (11.15)$$

имеем:

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2. \quad (11.16)$$

Тогда уравнение Шредингера (4.8) принимает вид

$$\left( \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 \right) \psi + k^2(r) \psi = 0, \quad (11.17)$$

причем величина

$$k^2(r) = \frac{2m_0}{h^2} [E - V(r)] \quad (11.18)$$

зависит только от радиуса  $r$ .

**Разделение переменных. Собственные функции.** Будем решать уравнение (11.17), основываясь на методе разделения переменных. Представляя искомую волновую функцию в виде произведения радиальной части на угловую

$$\psi = R(r) Y(\vartheta, \varphi) \quad (11.19)$$

и умножая исходное уравнение на  $\left( \frac{r^2}{R} Y \right)$ , получаем

$$\frac{r^2 \nabla_r^2 R}{R} + r^2 k^2 = -\frac{\nabla_{\vartheta, \varphi}^2 Y}{Y}. \quad (11.20)$$

Так как слева здесь стоит величина, зависящая только от  $r$ , а справа — только от углов  $\vartheta$  и  $\varphi$ , это равенство может иметь место лишь в том случае, когда и левая и правая части равны по отдельности некоторой постоянной величине  $\lambda$ , получившей название постоянной разделения.

Таким образом, для радиальной и угловой частей волновой функции будем иметь соответственно уравнения

$$\nabla_r^2 R + \left( k^2 - \frac{\lambda}{r^2} \right) R = 0, \quad (11.21)$$

$$\nabla_{\vartheta, \varphi}^2 Y + \lambda Y = 0, \quad (11.22)$$

причем весьма важно то обстоятельство, что последнее уравнение для угловой части не содержит переменной  $r$  и не зависит от конкретного вида потенциальной энергии  $V$ , вследствие чего, как мы уже отмечали в начале параграфа, его решение будет справедливым для любых центральных сил.

Полагая далее

$$Y = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi), \quad (11.23)$$

с помощью способа, использованного при отделении радиальной части от угловой, находим для разделенных функций  $\Theta$  и  $\Phi$  следующие уравнения:

$$\nabla_\vartheta^2 \Theta + \left( \lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta = 0, \quad (11.24)$$

$$\nabla_\varphi^2 \Phi + m^2 \Phi = 0. \quad (11.25)$$

Здесь  $m^2$  является постоянной разделения; кроме того, мы ввели обозначения:

$$\nabla_\vartheta^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \right), \quad (11.26)$$

$$\nabla_\varphi^2 = \frac{d^2}{d\varphi^2}, \quad (11.27)$$

в которых частные производные заменены полными, поскольку каждая из функций  $\Theta$  и  $\Phi$  зависит только от одной переменной.

Таким образом, для определения собственных значений энергии  $E$ , и соответствующих им собственных функций  $\psi$ , мы получили три уравнения: (11.21), (11.24), (11.25), причем если последнее из них содержит только один параметр  $m^2$ , то второе и первое — по два.

Поскольку при решении одного уравнения можно найти собственные значения только для одного параметра, решение всей задачи мы должны начинать с решения уравнения (11.25), а затем, зная  $m^2$ , переходить к решению уравнения (11.24) и, наконец, к решению уравнения (11.21) для радиальной функции.

При нахождении нормировочного коэффициента можно воспользоваться соотношением:

$$\int \psi^* \psi d^3x = \int_0^\infty R^* R r^2 dr \int_0^\pi \Theta^* \Theta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi,$$

из которого видно, что нормировку можно производить для каждой из функций по отдельности:

$$\int_0^\infty R^* R r^2 dr = 1, \quad (11.28)$$

$$\int_0^\pi \Theta^* \Theta \sin \vartheta d\vartheta = 1, \quad (11.29)$$

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = 1. \quad (11.30)$$

Частное решение для азимутальной функции [см. уравнение (11.25)] может быть представлено двояким способом:  
либо

$$\Phi = Ce^{im\phi}, \quad (11.31)$$

либо

$$\Phi = A \cos(m\phi + \varphi_0). \quad (11.32)$$

Каждое из этих частных решений имеет различную физическую интерпретацию. В самом деле, решение (11.31) соответствует бегущей по окружности волне и отвечает, например, равномерному вращению электронов, в то время как решение (11.32) связано со стоячими волнами и соответствует, например, колебаниям электрона по некоторой дуге. Чтобы функция  $\Phi$  описывала вращение электрона вокруг ядра, она должна быть выбрана в виде бегущих волн (11.31). Так как второе решение, пропорциональное  $e^{-im\phi}$ , может быть получено из первого путем замены  $m$  на  $-m$ , то, не ограничивая общности, решение следует вообще выбрать в виде:

$$\Phi = Ce^{im\phi}, \quad (11.33)$$

причем величина  $m$  может пробегать как положительные, так и отрицательные значения.

Учитывая, что волновая функция должна удовлетворять требованию однозначности (см. § 4), на функцию  $\Phi(\phi)$  необходимо наложить условие периодичности:

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi), \quad (11.34)$$

из которого следует, что

$$e^{2im\pi} = 1.$$

Отсюда для величины  $m$ , получившей название **магнитного квантового числа**, имеем:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (11.35)$$

Из условия нормировки (11.30) находим  $C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ . Непосредственным вычислением легко показать, что функции

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (11.36)$$

будут удовлетворять условию ортонормированности

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m'}^* \Phi_m d\phi = \delta_{mm'}.$$

Поскольку собственные значения  $m$  известны, а также найдена волновая функция, зависящая от азимутального угла  $\phi$ , можно приступить к решению уравнения (11.24).

Вводя новую переменную

$$x = \cos \vartheta \quad (11.37)$$

и обозначая производные по  $x$  штрихами, вместо (11.24) получаем уравнение:

$$[(1 - x^2)\Theta']' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - x^2}\right)\Theta = 0. \quad (11.38)$$

Нетрудно видеть, что последнее уравнение имеет особые точки при  $x = \pm 1$ . В этих точках один из коэффициентов при  $\Theta$  обращается в бесконечность. Чтобы исключить указанную расходимость, будем искать решение  $\Theta$  в виде

$$\Theta = (1 - x^2)^{s/2} u. \quad (11.39)$$

Подставляя (11.39) в (11.38) и сокращая все равенство на  $(1 - x^2)^{s/2}$ , получаем

$$(1 - x^2)u'' - 2x(s+1)u' + \left[\lambda - s^2 - s + \frac{s^2 - m^2}{1 - x^2}\right]u = 0. \quad (11.40)$$

Мы исключим особенность в последнем члене, полагая

$$s = \pm |m|.$$

Решения, отвечающие этим двум значениям  $s$ , удовлетворяют одному и тому же дифференциальному уравнению, поскольку основное уравнение (11.38) зависит лишь от  $m^2$ . Следовательно, эти решения могут отличаться друг от друга только постоянным множителем

$$\Theta(|m|) = A\Theta(-|m|). \quad (11.41)$$

Учитывая последнее соотношение, будем решать уравнение (11.40) при

$$s = m \geqslant 0. \quad (11.42)$$

В силу же соотношения (11.41) оно автоматически распространяется также и на отрицательные значения  $m$ .

При условии (11.42) уравнение (11.40) принимает вид

$$(1 - x^2)u'' - 2x(m+1)u' + (\lambda - m(m+1))u = 0. \quad (11.43)$$

Поскольку последнее уравнение не имеет особенностей, его решение может быть представлено в виде ряда

$$u = \sum_{k=0} a_k x^k, \quad (11.44)$$

в результате подстановки которого в уравнение (11.43) получаем:

$$\sum_{k=0} \{k(k-1)a_k x^{k-2} + [\lambda - (k+m)(k+m+1)]a_k x^k\} = 0.$$

Группируя члены с одинаковыми степенями  $x$ , приходим к равенству

$$\sum_{k=0} \{(k+2)(k+1)a_{k+2} + [\lambda - (k+m)(k+m+1)]a_k\}x^k = 0,$$

из которого следует рекуррентное соотношение

$$(k+2)(k+1)a_{k+2} = -[\lambda - (k+m)(k+m+1)]a_k, \quad (11.45)$$

связывающее между собой все коэффициенты ряда (11.44). Ввиду того что коэффициенты  $a_k$  связаны лишь  $a_{k+2}$ , т. е. через один, функция  $u$  будет либо четной, либо нечетной в зависимости от того, является ли старший член (см. ниже) четным или нечетным.

Требуя, чтобы ряд (11.44) был ограничен некоторой максимальной степенью  $k=q$ , т. е. был бы полиномом порядка  $q$ , мы должны ввести условие

$$a_{q+2} = 0, \quad a_q \neq 0,$$

Отсюда на основании (11.45) получаем:

$$\lambda = (q+m)(q+m+1), \quad (11.46)$$

где  $q = 0, 1, 2, 3, \dots$ , (11.47)

т. е. равно той степени, на которой мы обрываем ряд. Это орбитальное квантовое число  $l$

$$l = q + m, \quad (11.48)$$

находим, что оно может принимать, так же как и числа  $q$  и  $m$ , лишь положительные целые значения, включая нуль, т. е.

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (11.49)$$

причем в силу (11.48)

$$l \geq m. \quad (11.50)$$

Принимая во внимание, что согласно (11.48) и (11.46)

$$\lambda = l(l+1), \quad (11.51)$$

уравнение (11.40) можно привести к виду

$$(1-x^2)u'' - 2x(m+1)u' + [l(l+1) - m(m+1)]u = 0, \quad (11.52)$$

где  $u = a_{l-m}x^{l-n} + a_{l-m-2}x^{l-m-2} + \dots + \begin{cases} a_0 \\ a_1x \end{cases} \quad (11.53)$

Мы не будем выражать коэффициенты  $a_k$  через  $a_{k+2}$  с помощью рекуррентного соотношения (11.45), а представим сразу последнее решение в свернутой форме.

Для этого введем функцию

$$v = (x^2 - 1)^l, \quad (11.54)$$

подчиняющуюся уравнению

$$(1 - x^2) v' + 2xlv = 0, \quad (11.55)$$

которое нетрудно получить, взяв первую производную от  $v$  по  $x$ . Дифференцируя (11.55) с помощью правила Лейбница [см. (8.34а)] ( $l+m+1$ ) раз и полагая

$$v^{(l+m)} \equiv \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l = u_1, \quad (11.56)$$

для функции  $u_1$  получаем уравнение:

$$(1 - x^2) u_1'' - 2x(m+1) u_1' + [l(l+1) - m(m+1)] u_1 = 0, \quad (11.57)$$

точно совпадающее с дифференциальным уравнением (11.52) для функции  $u$ . Следовательно, функции  $u$  и  $u_1$  должны быть пропорциональными друг другу

$$u = \text{const } u_1. \quad (11.58)$$

Поскольку нормировочный коэффициент функции  $\Theta$  пока еще не определен, эту постоянную положим равной  $\frac{1}{2^l l!}$ , исходя из тех соображений, чтобы при  $m=0$  последнее решение переходило в полином Лежандра

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (x^2 - 1)^l}{dx^l}. \quad (11.59)$$

Таким образом, будем иметь:

$$u = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l.$$

Отсюда с помощью (11.39) находим значение для функции  $\Theta^m$ :

$$\Theta_l^m = C_l^m P_l^m(x). \quad (11.60)$$

<sup>1</sup> Второе решение уравнения (11.38) при  $\lambda=l(l+1)$  будет пропорционально функции

$$Q_l^m = (-1)^m (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} Q_l(x), \quad (11.61a)$$

где функция Лежандра второго рода

$$Q_l(x) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \frac{P_l(y) dy}{x - y} = \frac{1}{2} P_l(x) \ln \frac{1+x}{1-x} - W_{l-1}(x), \quad (11.61b)$$

а  $W_{l-1}(x)$  является неким полиномом степени  $l-1$  (причем  $W_{-1}(x)=0$ ), не содержащим никаких расходимостей. Поскольку первый член правой части равенства (11.61a) дает для функции  $Q_l^m(x)$  расходимость в особых точках ( $x=\pm 1$ ), то поэтому это решение следует в случае уравнения Шредингера вообще отбросить.

Здесь  $P_l^m$  — присоединенный полином Лежандра, определяемый выражением

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left[ \frac{(x^2 - 1)^l}{2^l l!} \right], \quad (11.61)$$

а  $C_l^m$  — нормировочный коэффициент.

Хотя последнее выражение было получено для положительных значений  $m$  в силу известного соотношения<sup>1</sup>

$$P_l^m(x) = (-1)^m \frac{(l + m)!}{(l - m)!} P_l^{-m}(x), \quad (11.62)$$

оно автоматически распространяется также и на отрицательные значения  $m$ . Из равенств (11.61) и (11.62) можно окончательно установить область изменения квантового числа  $m$ :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l; \quad (11.63)$$

это следует из того факта, что при  $|m| > l$  решение  $P_l^m$  обращается в нуль.

Коэффициент  $C_l^m$  в (11.60) может быть найден из условия нормировки

$$\int_0^\pi \Theta_l^m \Theta_l^m \sin \vartheta d\vartheta = \int_{-1}^1 \Theta_l^m(x) \Theta_l^m(x) dx = 1.$$

<sup>1</sup> Для доказательства выражения (11.62) преобразуем его с помощью равенства (11.61) к форме

$$(l - |m|)! (x^2 - 1)^{|m|} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l = (l + |m|)! \frac{d^{l-|m|}}{dx^{l-|m|}} (x^2 - 1)^l. \quad (11.64)$$

Поскольку же  $P_l^m$  и  $P_l^{-m}$  должны быть связаны между собой линейным соотношением [см. (11.41)], нам достаточно показать, что коэффициенты при старшей степени  $x$  в обеих частях равенства (11.63) совпадают друг с другом, т. е.

$$(l - |m|)! x^{2|m|} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} x^{2l} = (l + |m|)! \frac{d^{l-|m|}}{dx^{l-|m|}} x^{2l},$$

в этом нетрудно убедиться, учитывая, что

$$\frac{d^k x^n}{dx^k} = \begin{cases} \frac{n!}{(n-k)!} x^{n-k} & \text{при } k \leq n, \\ 0 & \text{при } k > n. \end{cases}$$

Подставляя сюда решение (11.60) и учитывая (11.62), получаем:

$$\frac{(-1)^m (l+m)!}{(2^l l!)^2 (l-m)!} |C_l^m|^2 \int_{-1}^1 \left[ \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (x^2 - 1)^l \right] \left[ \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l \right] dx = 1.$$

Перебрасывая производную со второго множителя на первый  $(l+m)$  раз, т. е. раскрывая последний интеграл  $l+m$  раз по частям, имеем:

$$\frac{1}{(2^l l!)^2} \frac{(l+1)!}{(l-m)!} |C_l^m|^2 \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^l \frac{d^{2l}}{dx^{2l}} (x^2 - 1)^l dx = 1.$$

Принимая во внимание равенство [см. также (11.64)]

$$\frac{d^{2l}}{dx^{2l}} x^n = \begin{cases} 2l! & (n=2l), \\ 0 & (n < 2l), \end{cases}$$

а также учитывая, что

$$\int_{-1}^{+1} (1-x^2)^l dx = \frac{(l!)^2 2^{2l+1}}{(2l+1)!},$$

находим:

$$C_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}}. \quad (11.65)$$

Тогда

$$\Theta_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(x). \quad (11.66)$$

Для шаровой функции  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , удовлетворяющей уравнению (11.22), на основании (11.23), (11.36) и (11.66) имеем:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta_l^m \Phi_m = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (11.67)$$

причем условие ортонормированности для шаровых функций принимает вид

$$\oint (Y_{l'}^{m'})^* Y_l^m d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (11.68)$$

### П р и м е ч а н и я

1. Чтобы доказать условие ортонормированности (11.68), следует подставить в это равенство для шаровых функций их выражение (11.67). Тогда, интегрируя по углу  $\varphi$ , легко показать, что

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = \delta_{mm'}.$$

При интегрировании же по углу  $\vartheta$  в полиномах Лежандра следует положить  $m' = m$ . Тогда, не ограничивая общности, можно выбрать  $l' < l$ . Случай  $l' = l$  только что рассмотрели при определении нормирсвочного коэффициента. С помощью аналогичного способа легко показать, что при  $l' < l$  в результате переброса производных с функции, характеризуемой индексом  $l+m$ , на функцию с индексом  $l'-m$  интеграл (11.68) обратится в нуль

2. С помощью соотношения (11.62) мы можем выражение для шаровой функции (11.67) представить в виде

$$Y_l^m(\vartheta, \phi) = a_m \sqrt{\frac{(2l+1)(l+|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\phi}, \quad (11.67a)$$

где

$$a_m = \begin{cases} 1 & \text{при } m \geq 0, \\ (-1)^m & \text{при } m < 0. \end{cases} \quad (11.67b)$$

Заметим, что многие авторы вообще полагают коэффициент  $a_m = 1$ .

В том случае, когда можно ограничиться нахождением шаровых функций, удовлетворяющих только условию ортонормированности (11.68), оба решения являются совершенно равноправными, поскольку  $a_m^2 = 1$ . Однако там, где необходимо использовать рекуррентные соотношения между шаровыми функциями с различными индексами  $m$  [см. ниже формулы (12.17), (12.18)], например при нахождении правил отбора для роторатора (см. § 12) или в релятивистской теории центральных сил (см. § 18), следует брать значение для коэффициента  $a_m$  в виде (11.67 б).

Наконец, найдем четность шаровой функции, т. е. ее поведение при инверсии пространства, сводящейся к изменению направления всех трех осей декартовых координат.

Тогда

$$\varphi \rightarrow \pi + \varphi, \quad \vartheta \rightarrow \pi - \vartheta \quad \text{или} \quad \cos \vartheta \rightarrow -\cos \vartheta.$$

Как видно из формулы (11.61), в этом случае

$$P_l^m(x) \rightarrow P_l^m(-x) = (-1)^{l+m} P_l^m(x),$$

а

$$e^{im\varphi} \rightarrow e^{im\varphi} \cdot e^{i\pi m} = (-1)^m e^{im\varphi}.$$

Поэтому шаровая функция при инверсии пространства будет преобразовываться по закону:

$$Y_l^m(\vartheta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} C_l^m P_l^m(x) e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^l Y_l^m(\vartheta, \phi).$$

Отсюда видно, что орбитальное квантовое число  $l$  характеризует четность шаровой функции. При четных  $l$  шаровая функция будет четная (при инверсии пространства она не изменяет своего знака), а при нечетных  $l$  — нечетная (при инверсии пространства она изменяет свой знак на противоположный).

**Физический смысл квантовых чисел  $m$  и  $l$ . Момент количества движения.** Выше мы нашли, что квантовое число  $l$  характеризует собственное значение  $\lambda = -(l+1)$  оператора  $-\nabla_{\vartheta, \phi}^2$  [см.

(11.22) и (11.51)], входящего в квантовое операторное выражение функции Гамильтона (т. е. в гамильтониан):

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_0} + V(r) = -\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_0} - \frac{\hbar^2 \nabla_{\theta, \phi}^2}{2m_0 r^2} + V(r). \quad (11.69)$$

Сравнивая последний гамильтониан с классической функцией Гамильтона

$$H = \frac{m_0 v^2}{2} + V(r) = \frac{p_r^2}{2m_0} + \frac{L^2}{2m_0 r^2} + V(r), \quad (11.70)$$

где  $p_r = m_0 \dot{r}$ , а  $L = m_0 r^2 \dot{\phi}$ , мы видим, что оператору  $(-\hbar^2 \nabla_{\theta, \phi}^2)$  в классическом случае соответствует квадрат момента количества движения  $L^2$ , а оператору  $(-\hbar^2 \nabla_r^2)$  квадрат радиального импульса  $p_r^2$ .

Исследуем это соответствие более подробно. Как известно из классической механики, момент количества движения  $\mathbf{L}$  определяется формулой

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r} \mathbf{p}]. \quad (11.71)$$

Заметим, кстати, что если имеется момент  $\mathbf{M} = [\mathbf{r} \mathbf{F}]$  внешних сил  $\mathbf{F}$ , то изменение  $\mathbf{L}$  со временем будет происходить по закону

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{M}, \quad (11.72)$$

причем в случае центральных сил ( $\mathbf{F} \parallel \mathbf{r}$ ) момент внешних сил  $\mathbf{M}$  обращается в нуль и мы имеем

$$\mathbf{L} = \text{const.}$$

Этот результат известен в классической механике как закон сохранения момента количества движения и используется, в частности, в проблеме Кеплера как закон сохранения секториальной скорости.

Чтобы обобщить классическое выражение момента количества движения на квантовый случай, мы должны в выражении (11.71) классический импульс  $\mathbf{p}$  заменить оператором импульса  $\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$ . Тогда будем иметь:

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r} \mathbf{p}] = \frac{\hbar}{i} [\mathbf{r} \nabla], \quad (11.73)$$

или

$$\begin{aligned} L_x &= y p_z - z p_y, \\ L_y &= z p_x - x p_z, \\ L_z &= x p_y - y p_x. \end{aligned} \quad (11.74)$$

Прежде всего заметим, что операторы компонент момента количества движения  $L_x$ ,  $L_y$  и  $L_z$  не коммутируют между собой.

В самом деле, определяя, например, перестановочные соотношения между  $L_x$  и  $L_y$ , находим:

$$L_x L_y - L_y L_x = (y p_z - z p_y) (z p_x - x p_z) - (z p_x - x p_z) (y p_z - z p_y).$$

Пользуясь далее перестановочными соотношениями между импульсом и соответствующей координатой [см. (7.25а)], находим:

$$L_x L_y - L_y L_x = -i\hbar (y p_x - x p_y) = i\hbar L_z. \quad (11.75)$$

Аналогично можно показать, что

$$\begin{aligned} L_y L_z - L_z L_y &= i\hbar L_x, \\ L_z L_x - L_x L_z &= i\hbar L_y. \end{aligned} \quad (11.76)$$

Чтобы выразить в сферических координатах оператор квадрата момента количества движения

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, \quad (11.77)$$

вычислим сначала в сферических координатах составляющие  $L_x$ ,  $L_y$  и  $L_z$ . Принимая во внимание соотношения (11.2) между декартовыми и сферическими координатами, имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} &= \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \theta} = \\ &= r \cos \vartheta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x} + r \cos \vartheta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial y} - r \sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial z} = \\ &= \frac{xz}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{yz}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial y} - \rho \frac{\partial \psi}{\partial z}, \end{aligned} \quad (11.78)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} &= \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} = \\ &= -r \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x} + r \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial y} = -y \frac{\partial \psi}{\partial x} + x \frac{\partial \psi}{\partial y}. \end{aligned} \quad (11.79)$$

Умножая (11.78) на  $\frac{x}{\rho}$ , а (11.79) на  $\left(-\frac{yz}{\rho^2}\right)$  и учитывая, что  $\rho^2 = x^2 + y^2$ , после сложения этих двух равенств придем к соотношению

$$z \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial z} = \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}. \quad (11.80)$$

Если же равенства (11.78) и (11.79) умножить соответственно на  $\left(-\frac{y}{\rho}\right)$  и  $\left(-\frac{xz}{\rho^2}\right)$ , то аналогичным способом получим:

$$y \frac{\partial \psi}{\partial z} - z \frac{\partial \psi}{\partial y} = -\left\{ \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right\}. \quad (11.81)$$

Отсюда, учитывая равенства (11.79) и (11.74), находим, что

$$L_x = -\frac{\hbar}{i} \left\{ \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}, \quad (11.82)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left\{ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}, \quad (11.83)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (11.84)$$

Вводя переменную  $x = \cos \theta$  (эту переменную не следует путать с декартовой координатой  $x$ ), выражения (11.82) и (11.83) можно представить в виде

$$L_x \pm iL_y = \hbar e^{\pm i\varphi} \left( i \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mp \sqrt{1-x^2} \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (11.85)$$

Чтобы определить действие этих операторов на шаровые функции, воспользуемся тем обстоятельством, что одну и ту же шаровую функцию можно представить двояким образом: либо в виде (11.67), либо в виде

$$Y_l^m = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^{-m}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (11.86)$$

Действуя оператором  $L_z$  непосредственно на шаровую функцию, находим:

$$L_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m. \quad (11.87)$$

Отсюда следует, что квантовое число  $m$  характеризует проекцию количества движения на ось  $z$ .

При определении же действия оператора  $L_x + iL_y$  на шаровую функцию подставим вместо  $Y_l^m$  ее выражение (11.67), а при действии оператора  $L_x - iL_y$  — эквивалентное выражение (11.86).

Тогда из равенства

$$\begin{aligned} e^{\pm i\varphi} \left( i \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mp \sqrt{1-x^2} \frac{\partial}{\partial x} \right) e^{im\varphi} (1-x^2)^{\pm \frac{m}{2}} f(x) = \\ = \mp e^{i\varphi(m \pm 1)} (1-x^2)^{\frac{1 \pm m}{2}} \frac{\partial f(x)}{\partial x} \end{aligned}$$

следует, что

$$(L_x \pm iL_y) Y_l^m = -\hbar \sqrt{(l+1 \pm m)(l \mp m)} Y_l^{m \pm 1}. \quad (11.88)$$

<sup>1</sup> В этом равенстве следует положить

$$f(x) = \frac{d^{l \pm m}}{dx^{l \pm m}} (x^2 - 1)^l.$$

С помощью последних соотношений находим

$$\begin{aligned} L^2 Y_l^m &= \left[ \frac{1}{2} (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (L_x - iL_y)(L_x + iL_y) + L_z^2 \right] Y_l^m = \\ &= -\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m. \end{aligned} \quad (11.88a)$$

Отсюда видно, что  $Y_l^m$  является собственной функцией операторов  $L_z$  и  $L^2$ . Это возможно, так как операторы  $L_z$  и  $L^2$  коммутируют друг с другом, а также с гамильтонианом  $H$ . Поскольку же операторы  $L_x$  и  $L_y$  не коммутируют с  $L_z$ , то поэтому нельзя подобрать такую волновую функцию, которая являлась бы собственной функцией как оператора  $L_z$ , так и операторов  $L_x$  или  $L_y$ . Это, однако, не означает, что произвольное направление  $z$  является каким-то преимущественным.

Можно записать шаровую функцию таким образом, что она будет собственной функцией операторов  $L_x$  и  $L^2$ . Тогда она не будет собственной функцией оператора  $L_z$  [см. ниже (12.38)].

**Анализ полученных результатов.** Как правило, при анализе квантовых результатов или находятся их классические аналоги, или производится сравнение с полуклассической теорией Бора, результаты которой имеют простую физическую интерпретацию.

При исследовании движения в поле центральных сил по теории Бора прежде всего воспользуемся классическим законом сохранения момента количества движения, из которого следует, что движение должно происходить в одной плоскости, а момент, направленный перпендикулярно к этой плоскости, должен иметь значение

$$L = p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = m_0 r^2 \dot{\varphi} = \text{const}. \quad (11.89)$$

Применяя правила квантования, находим дискретные значения, которые может принимать этот момент

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi L_B = 2\pi \hbar n_\varphi,$$

откуда

$$L_B^2 = n_\varphi^2 \hbar^2, \quad (11.90)$$

где квантовое число

$$n_\varphi = 1, 2, 3, \dots. \quad (11.91)$$

Кроме того, если ось  $z$  направлена не перпендикулярно к плоскости орбиты, то, следуя боровской теории, можно произвести квантование проекции момента на ось  $z$ , т. е. произвести так называемое пространственное квантование.

Тогда

$$(L_B)_z = \hbar n_\psi, \quad (11.92)$$

где квантовое число

$$n_\psi = -n_\varphi, -n_\varphi + 1, \dots, 0, \dots, n_\varphi - 1, n_\varphi. \quad (11.93)$$

Произведем сравнение квантовомеханических результатов с результатами боровской теории для квадратов моментов и их проекций на ось

$$\begin{aligned} L^2 &= \hbar^2 l(l+1), \quad L_B^2 = \hbar^2 n_\psi^2, \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, n_\varphi = 1, 2, 3, 4, \dots, \quad (11.94) \\ L_z &= \hbar m, \quad (L_B)_z = \hbar n_\psi, \\ -l &\leq m \leq l, \quad -n_\varphi \leq n_\psi \leq n_\varphi. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что  $L^2$  при  $l=0$  обращается в нуль, в то время как  $L_B^2$  не может вообще обратиться в нуль. Таким образом, состояние с  $l=0$  не имеет классического аналога. Отсюда, в частности, следует, что механический момент атома, находящегося в наименшем состоянии, вопреки результатам теории Бора, обращается в нуль. Экспериментальные данные из области спектроскопии атомов целиком подтверждают этот квантовомеханический результат.

Далее, согласно боровской теории, за направление орбитального момента можно выбрать направление оси  $z$ . В этом случае  $n_\psi = n_\varphi$ , и поэтому

$$L_B^2 = (L_B)_z \text{ макс.} \quad (11.95)$$

По волновой же теории такой случай соответствует  $m=l$ , когда

$$L_{z \text{ макс.}}^2 = \hbar^2 l^2, \quad (11.96)$$

в то время как

$$L^2 = \hbar^2 l^2 + \hbar^2 l = L_{z \text{ макс.}}^2 + \hbar^2 l. \quad (11.97)$$

Появление дополнительного орбитального момента  $\hbar^2 l$  связано с некоммутативностью операторов проекций момента  $L_x$ ,  $L_y$  и  $L_z$  друг с другом, благодаря чему их все невозможно задать точно. Поэтому, когда  $L_z = L_{z \text{ макс.}} = \hbar l$ , проекции  $L_x$  и  $L_y$  не обращаются в нуль и принимают некоторое минимальное значение, в связи с чем

$$L^2 = L_{z \text{ макс.}}^2 + (\Delta L_x)^2_{\text{мин.}} + (\Delta L_y)^2_{\text{мин.}}; \quad (11.98)$$

минимальное значение  $(\Delta L_x)^2$  и  $(\Delta L_y)^2$  может быть получено с помощью соотношения неопределенности [см. (7.27)]:

$$(\Delta L_x)^2_{\text{мин.}} (\Delta L_y)^2_{\text{мин.}} = \frac{1}{4} |L_x L_y - L_y L_x|^2 = \frac{1}{4} \hbar^2 L_{z \text{ макс.}}^2 = \frac{1}{4} \hbar^4 l^2. \quad (11.99)$$

В силу симметрии задачи относительно осей  $x$  и  $y$  можно положить  $(\Delta L_x)_{\min}^2 = (\Delta L_y)_{\min}^2$ , откуда получаем:

$$(\Delta L_x)_{\min}^2 = (\Delta L_y)_{\min}^2 = \hbar^2 \frac{l}{2}; \quad (11.100)$$

сумма же  $(\Delta L_x)_{\min}^2$  и  $(\Delta L_y)_{\min}^2$  как раз и равна дополнительному моменту  $\hbar^2 l$ . В результате приходим к соотношению (11.97).

Таким образом, природа этого дополнительного члена та же, что и природа нулевой энергии гармонического осциллятора, т. е. связана с соотношением неопределенности.

Заметим, что в области больших значений орбитального квантового числа  $l$  членом  $\hbar^2 l$  в (11.97) по сравнению с  $\hbar^2 l/2$  можно пренебречь, и мы в этом случае имеем фактически полуклассическое боровское решение.

## § 12. РОТАТОР И СВОБОДНОЕ ДВИЖЕНИЕ

Ротатор представляет собой частицу, движущуюся вокруг неподвижной точки, находясь от нее на одном и том же расстоянии.

Таким образом, ротатор мы можем рассматривать как свободное движение частицы по сфере.

Задача о ротаторе является частным случаем движения под действием центральных сил, когда потенциальная энергия постоянна. Не нарушая общности, эту постоянную величину мы можем положить равной нулю

$$V(a) = 0.$$

Тогда полная энергия равна его кинетической энергии

$$E = T = \frac{m_0 a^2 \dot{\phi}^2}{2},$$

а для обобщенного импульса имеем:

$$p_\phi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} = m_0 a^2 \dot{\phi}.$$

Производя квантование по Бору, необходимо положить

$$p_\phi = n_\phi \hbar,$$

где  $n_\phi = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  — квантовое число. Тогда для энергии по Бору находим:

$$E_{n_\phi} = \frac{n_\phi^2 \hbar^2}{2J},$$

где  $J = m_0 a^2$  — момент инерции.

Ротатор представляет собой простейшую модель вращательного движения.

В частности, модель ротатора с успехом используется для описания движения двухатомных молекул<sup>1</sup>, а также для описания вращательного движения ядер.

**Квантовомеханическое рассмотрение.** Поскольку задача о ротаторе является задачей на центральные силы, угловая часть описывается шаровыми функциями, а для определения радиальной функции согласно (11.21) имеем:

$$\nabla_r^2 R(r) + \left[ \frac{2m_0 E}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0. \quad (12.1)$$

Здесь мы положили потенциальную энергию равной нулю и подставили согласно (11.51)  $\lambda = l(l+1)$ . Поскольку для ротатора  $r = a = \text{const}$ , функция  $R(r) = R(a) = \text{const}$ , т. е.  $\nabla_r^2 R(a) = 0$ . Отсюда для энергии  $E_l$  найдем значение

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 a^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}. \quad (12.2)$$

Согласно (12.2) энергия ротатора  $E_l$  зависит только от орбитального квантового числа  $l$ , магнитное же квантовое число, характеризующее проекцию момента  $L$  на ось  $z$  (т. е. ориентацию момента в пространстве), в выражение для  $E_l$  не входит. Однако соответствующие собственному значению  $E_l$  собственные функции  $Y_l^m$  [см. (11.67)] зависят еще и от  $m$ . Поскольку  $m$  может изменяться от  $-l$  до  $+l$  [см. (11.63)], каждому значению энергии  $E_l$  будет соответствовать  $(2l+1)$  взаимно ортогональных собственных функций, описывающих состояния ротатора, отличающиеся лишь ориентацией момента  $L$  относительно оси  $z$ . В этом случае говорят, что уровень энергии  $E_l$  является  $(2l+1)$ -кратно вырожденным.

При  $l = 0$  мы имеем однократно вырожденный уровень, который называют просто невырожденным.

Вообще состояние системы (или данный уровень) называют *N-кратно вырожденным*, если одному и тому же собственному значению энергии соответствует *N линейно независимых собственных функций*.

Вырождение энергетических уровней ротатора физически связано с тем обстоятельством, что ротатор представляет собой си-

<sup>1</sup> В этом случае момент инерции следует положить равным

$$J = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2,$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы атомов, а  $r_1$  и  $r_2$  — их расстояния до центра инерции

стему, обладающую центральной симметрией, вследствие которой все направления, проходящие через начало координат, оказываются равноценными. Из этих же соображений следует, что это вырождение должно иметь место для любых центрально-симметричных систем.

Если же существует какое-то выделенное направление, определяемое, например, направлением магнитного поля, то центральная симметрия нарушается и возможные направления для момента  $\mathbf{L}$  становятся уже неравнозначными, благодаря чему вырождение либо снимается полностью, либо кратность его уменьшается.

Состояние, соответствующее  $l=0$ , называют  $s$ -состоянием, с  $l=1$  называют  $p$ -состоянием. Для  $d$ -состояния  $l=2$ . Для  $f$ -состояния  $l=3$ . Для  $g$ -состояния  $l=4$  и т. д.

Рассмотрим более подробно  $s$ - и  $p$ -состояния ротора. Поскольку в  $s$ -состоянии  $l=m=0$ , согласно (11.67) собственная функция  $Y_0^0$ , соответствующая нулевому собственному значению энергии  $E_0=0$ , будет равна:

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (12.3)$$

Отсюда для плотности вероятности  $|Y_0^0|^2$  найдем:

$$|Y_0^0|^2 = \frac{1}{4\pi}. \quad (12.4)$$

В  $p$ -состоянии  $l=1$ , а квантовое число  $m$  может принимать три значения  $-1, 0, +1$ . Следовательно, собственному значению энергии  $E_1 = \frac{\hbar^2}{J}$  соответствуют три собственные функции:

$$Y_1^{-1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta, \quad (12.5)$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (12.6)$$

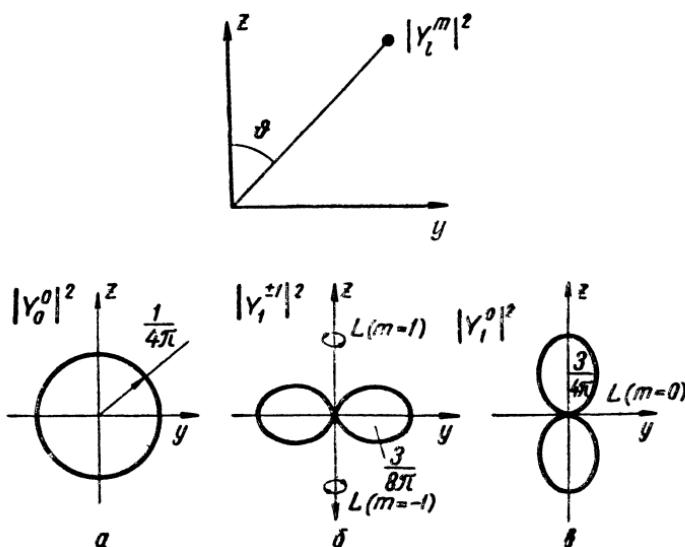
$$Y_1^1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta. \quad (12.7)$$

Плотности вероятности определяются при этом формулами:

$$|Y_1^{-1}|^2 = |Y_1^1|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta, \quad (12.8)$$

$$|Y_1^0|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta. \quad (12.9)$$

Величина  $|Y_l^m|^2 \sin \theta d\theta d\varphi$  представляет собой вероятность обнаружить частицу на сфере постоянного радиуса в области углов  $\varphi$  и  $\varphi + d\varphi$ ,  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ . Поскольку квадрат модуля  $|Y_l^m|^2$  не



Фиг. 12.1. Распределение плотности вероятности для ротатора.

зависит от угла  $\phi$ , вероятность обнаружить частицу в одном и том же интервале углов  $d\phi$  становится одинаковой. В силу этого произведение

$$|Y_l^m|^2 2\pi \sin \phi d\phi$$

соответствует плотности вероятности обнаружить частицу между углами  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ .

Графически распределение плотности вероятности (12.4), (12.8) и (12.9) представлены на фиг. 12.1, причем, учитывая независимость модуля  $|Y_l^m|^2$  от угла  $\phi$ , изображение дано только в плоскости  $yz$ .

Чтобы получить полную картину, график нужно вращать вокруг оси  $z$ .

Как видно из (12.4) и фиг. 12.1, *a*, направление момента  $L$  относительно оси  $z$  для ротатора в *s*-состоянии не зависит от угла  $\theta$ . Это и понятно, так как момент  $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$  в этом случае равен нулю. Покоящаяся же материальная точка может с равной вероятностью находиться в любом месте сферической поверхности радиуса  $a$ , т. е. все положения ротатора возможны и равноправны. Классического аналога *s*-состояние не имеет.

Из (12.8) и фиг. 12.1, *b* следует, что наиболее вероятной из всех траекторий ротатора в *p* состоянии с  $l=1$  и  $m=\pm 1$  является та, которая расположена в плоскости  $(xy)$ , причем состояния с  $m=1$  и с  $m=-1$  отличаются одно от другого направлением оси

вращения: при  $m=1$  ротатор обладает правым вращением (момент количества движения  $L$  параллелен оси  $z$ ), а при  $m=-1$  — левым (момент  $L$  антипараллелен оси  $z$ ).

При  $l=1$  и  $m=0$  наиболее вероятной орбитой ротатора является та орбита, которая лежит в плоскости, проходящей через ось  $z$  [см. (12.9) и фиг. 12.1, в]. При этом момент направлен перпендикулярно оси  $z$ .

Аналогичным способом легко исследовать состояния с  $l=2$  (пять значений  $m=0, \pm 1, \pm 2$ ), с  $l=3$  и т. д.

**Правила отбора.** Для того чтобы найти правила отбора, необходимо вычислить матричные элементы

$$(\mathbf{r})_{lm}^{l'm'} = \oint (Y_{l'}^{m'})^* \mathbf{r} Y_l^m d\Omega. \quad (12.10)$$

Если при каком-либо изменении квантовых чисел матричный элемент равен нулю, то такие переходы запрещены (излучения не будет)<sup>1</sup>. Зная правила отбора, можно сразу найти как частоту, так и интенсивность излучения [см. (9.8б)].

Введем в (12.10) вместо координат  $x, y$  и  $z$  (т. е. вместо  $\mathbf{r}$ ) следующие переменные:

$$z = a \cos \vartheta, \quad (12.11)$$

$$\xi = x + iy = a \sin \vartheta e^{i\varphi}, \quad (12.12)$$

$$\eta = x - iy = a \sin \vartheta e^{-i\varphi}. \quad (12.13)$$

С физической точки зрения это эквивалентно разложению движения ротатора на три части: на колебание вдоль оси  $z$ , описываемое составляющей  $z$ , а также на лежащие в плоскости  $xy$  правое и левое вращения, характеризуемые соответственно составляющими  $\xi$  и  $\eta$ ; при этом в совокупности все три составляющие должны описывать полное движение материальной точки по сфере.

Определение правил отбора в новых переменных сводится к вычислению следующих матричных элементов:

$$(z)_{lm}^{l'm'} = \oint (Y_{l'}^{m'})^* \cos \vartheta Y_l^m d\Omega, \quad (12.14)$$

$$(\xi)_{lm}^{l'm'} = \oint (Y_{l'}^{m'})^* \sin \vartheta e^{i\varphi} Y_l^m d\Omega, \quad (12.15)$$

$$(\eta)_{lm}^{l'm'} = \oint (Y_{l'}^{m'})^* \sin \vartheta e^{-i\varphi} Y_l^m d\Omega, \quad (12.16)$$

где ради простоты мы положили  $a=1$ .

<sup>1</sup> Точнее, для запрещенных переходов возможно менее вероятное мультипольное (например, квадрупольное) излучение (см. § 10)

Учитывая рекуррентные соотношения между шаровыми функциями:

$$\cos \theta Y_l^m = AY_{l+1}^m + BY_{l-1}^m, \quad (12.17)$$

$$\sin \theta e^{\pm i\varphi} Y_l^m = A_{\pm} Y_{l+1}^{m \pm 1} + B_{\pm} Y_{l-1}^{m \pm 1}, \quad (12.18)$$

а также условие ортонормированности для шаровых функций (11.68), имеем

$$(z)_{lm}^{l'm'} = \delta_{m'm} (A_{+} \delta_{l', l+1} + B_{+} \delta_{l', l-1}), \quad (12.19)$$

$$(\xi)_{lm}^{l'm'} = \delta_{m', m+1} (A_{+} \delta_{l', l+1} + B_{+} \delta_{l', l-1}), \quad (12.20)$$

$$(\eta)_{lm}^{l'm'} = \delta_{m', m-1} (A_{-} \delta_{l', l+1} + B_{-} \delta_{l', l-1}). \quad (12.21)$$

### П р и м е ч а н и е

Коэффициенты  $A$  и  $B$  могут быть найдены сравнительно просто. Для этого в формулу (12.17) следует подставить разложения (11.67), положив в них:

$$P_l^m = \frac{(2l)!}{2^l l! (l-m)!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left\{ x^{l-m} - \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)} x^{l-m-2} + \dots \right\}.$$

Тогда, сокращая все равенство на  $e^{im\varphi} (1-x^2)^{\frac{m}{2}}$  и приравнивая в левых и правых частях коэффициенты при  $x^{l-m+1}$  и  $x^{l-m-1}$  (приравнивание коэффициентов при остальных степенях  $x$  ничего нового не дает), получаем:

$$A(l, m) = \sqrt{\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)}}; \quad (12.17a)$$

$$B(l, m) = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}.$$

Аналогичным путем находим:

$$A_{\pm}(l, m) = \pm \sqrt{\frac{(l+2 \pm m)(l+1 \pm m)}{(2l+1)(2l+3)}} \quad (12.18a)$$

$$B_{\pm}(l, m) = \mp \sqrt{\frac{(l \mp m)(l-1 \mp m)}{(2l+1)(2l-1)}}.$$

Из этих формул легко найти численные значения для отличных от нуля матричных элементов ( $a=1$ ):

$$(z)_{lm}^{l+1, m} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+3)(2l+1)}} \quad (12.19a)$$

$$(z)_{lm}^{l-1, m} = \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l+1)(2l-1)}} \quad (12.20a)$$

$$(x \pm iy)_{lm}^{l+1, m \pm 1} = \pm \sqrt{\frac{(l+2 \pm m)(l+1 \pm m)}{(2l+3)(2l+1)}} \quad (12.19a)$$

$$(x \pm iy)_{lm}^{l-1, m \pm 1} = \mp \sqrt{\frac{(l \mp m)(l-1 \mp m)}{(2l+1)(2l-1)}}, \quad (12.20a)$$

причем в последних двух равенствах мы должны всюду взять или только верхние или только нижние знаки

Отсюда получаем следующие правила отбора:

а) соответствующие колебаниям вдоль оси  $z$ :

$$\Delta m = m - m' = 0, \quad \Delta l = l - l' = \pm 1; \quad (12.22)$$

б) соответствующие правому вращению:

$$\Delta m = -1, \quad \Delta l = \pm 1; \quad (12.23)$$

в) соответствующие левому вращению:

$$\Delta m = +1, \quad \Delta l = \pm 1. \quad (12.24)$$

Таким образом, разрешенными будут только те переходы, для которых изменения магнитного квантового числа  $m$  и орбитального квантового числа  $l$  равны

$$\Delta m = 0, \quad \pm 1, \quad (12.25)$$

$$\Delta l = \pm 1. \quad (12.26)$$

Заметим, что эти же правила отбора для квантовых чисел  $m$  и  $l$  имеют место для любых центрально-симметричных систем и, в частности, для атома водорода.

Зная правила отбора, найдем для ротатора возможные частоты излучения (или поглощения)

$$\omega_{ll'} = 2\pi\nu_{ll'} = \frac{E_l - E_{l'}}{\hbar}. \quad (12.27)$$

Подставляя сюда выражение для энергии  $E_l$  [см. (12.2)] и учитывая, что в данном случае момент инерции ротатора остается неизменным, формулу (12.27) можно привести к виду

$$\omega_{ll'} = \frac{\hbar}{2J} [l(l+1) - l'(l'+1)]. \quad (12.28)$$

Отсюда на основании (12.26) получаем:

$$\omega_{l, l-1} = \frac{\hbar}{J} l, \quad (12.29)$$

$$\omega_{l, l+1} = -\frac{\hbar}{J}(l+1), \quad (12.30)$$

причем частота  $\omega_{l,l-1}$  соответствует переходу с верхнего энергетического уровня на нижний (т. е. сверху вниз), а  $\omega_{l,l+1}$ , наоборот, снизу вверх.

Ротационные спектры встречаются, например, при исследовании спектра молекул.

В случае когда излучение молекулы обусловлено только ротационными переходами, то его частота определяется выражением (12.29).

Из этой формулы видно, что чистого ротационный спектр представляет собой набор равноотстоящих (фиг. 12.2) друг от друга линий.

Эти линии расположены в далекой инфракрасной области (с длиной волны порядка 100—300  $\mu$ ), и поэтому их исследование сопряжено с рядом экспериментальных трудностей. Промер расстояния между спектральными линиями позволяет судить о моменте инерции молекулы.

Чаще всего ротационный спектр наблюдается в виде полос, когда он накладывается на вибрационный спектр молекулы или даже на спектральные линии атомов.

Более подробно это мы разберем в § 25, специально посвященном молекуле.

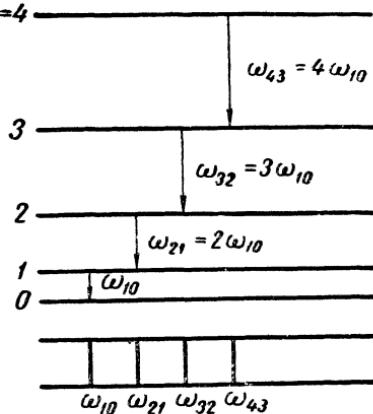
**Квантовое вырождение.** На примере ротатора рассмотрим еще вопрос о квантовом вырождении. Полученные нами волновые функции ротатора, равные шаровым функциям  $Y_l^m$ , согласно (11.87) и (11.88а) являются собственными для оператора гамильтона  $H = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\theta, \Phi}^2}{2m_0 a^2} = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\theta, \Phi}^2}{2r}$ , а вместе с тем и для квадрата момента  $L^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta, \Phi}^2$  и проекции момента на ось  $z$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Учитывая, что эти три оператора коммутируют между собой, мы можем написать

$$H Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{L^2}{2m_0 a^2} Y_l^m(\theta, \varphi) = E_l Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (12.31)$$

$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (12.32)$$



Фиг. 12.2 Спектр ротатора

Исходя из общего выражения для волновой функции

$$\Psi(t) = \sum_{l,m} C_{lm} Y_l^m e^{-i \frac{E_l}{\hbar} t} \quad (12.33)$$

(энергия зависит только от орбитального квантового числа  $l$ ), нетрудно показать, что средние значения рассматриваемых операторов не зависят от времени

$$\langle H \rangle = \int \Psi^*(t) H \Psi(t) d^3x = \sum_{l,m} E_l C_{l,m}^* C_{l,m}, \quad (12.34)$$

$$\langle L_z \rangle = \int \Psi^*(t) L_z \Psi(t) d^3x = \sum_{l,m} \hbar m C_{l,m}^* C_{l,m}. \quad (12.35)$$

Это связано с тем обстоятельством, что временной множитель исчезает в силу ортогональности волновых функций.

Среднее значение любых других операторов, для которых  $Y_l^m$  не является собственной функцией, как правило, должно зависеть от времени. Так, например, для среднего значения оператора координаты  $z$ , коммутирующего с  $L_z$ , но не коммутирующего с  $H$ , мы получим с учетом соотношений (12.17)

$$\langle z \rangle = a \sum_{l,m} \{ B C_{l-1,m}^* C_{l,m} e^{-i \omega_{l,l-1} t} + A C_{l+1,m}^* C_{l,m} e^{i \omega_{l+1,l} t} \}, \quad (12.36)$$

где коэффициенты  $A(l, m)$  и  $B(l, m)$  определены формулами (12.17a).

Рассмотрим теперь еще два оператора  $L_x + iL_y$  и  $L_x - iL_y$ , которые, наоборот, коммутируют с гамильтонианом  $H$ , но не коммутируют с оператором  $L_z$ . На основании (11.88) для среднего значения этих операторов нетрудно получить выражение

$$\langle L_x \rangle \pm i \langle L_y \rangle = - \sum_{l,m} \hbar \sqrt{(l-1 \pm m)(l \mp m)} C_{l,m \pm 1}^* C_{l,m}, \quad (12.37)$$

которое не зависит от времени, так как среднее значение этих операторов пропорционально сумме квадратичных комбинаций амплитуд  $C_{l,m \pm 1}^* C_{l,m}$ , относящихся хотя и к различным состояниям, но зато эти состояния обладают одним и тем же значением энергии, поскольку системы являются вырожденными. Очевидно, что если бы не было вырождения энергетических уровней, т. е. энергия зависела не только от  $l$ , но и от магнитного квантового числа  $m$ , то в полной аналогии с (12.36) средние значения операторов  $L_x \pm iL_y$ , для которых  $Y_l^m$  не является

собственной, также были бы функциями времени<sup>1</sup>. Таким образом, на основе анализа этого примера можно сделать общий вывод о том, что наличие двух и более операторов, коммутирующих с гамильтонианом  $H$ , но не коммутирующих между собой, говорит о наличии вырождения квантовой системы.

\* **Свободное движение.** Другим простейшим примером движения под действием центральных сил является случай свободного движения, когда потенциальную энергию можно вообще положить равной нулю ( $V=0$ ). Тогда решение можно искать в виде плоской волны (см. § 4), либо в виде сферической волны, поскольку случай  $V=0$  можно отнести также и к сферически симметричному. При решении задачи в сферических координатах для определения радиальной функции имеем уравнение [см. (11.21)]:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left( k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u = 0, \quad (12.39)$$

где

$$k = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}} > 0, \quad u = r R_l.$$

Вводя новую функцию  $\chi = \sqrt{r} \cdot R_l = \frac{u}{\sqrt{r}}$ , преобразуем (12.39)

к виду

$$\chi'' + \frac{1}{r} \chi' + \left( k^2 - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{r^2} \right) \chi = 0. \quad (12.40)$$

Последнее уравнение представляет собой уравнение Бесселя полуцелого порядка  $\pm \left(l + \frac{1}{2}\right)$  от вещественного аргумента.

Учитывая, что волновая функция должна оставаться конечной в точке  $r \rightarrow 0$ , в решении мы должны оставить только функцию Бесселя положительного порядка, когда<sup>2</sup>

$$R_l = \frac{C_l}{\sqrt{kr}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr). \quad (12.41)$$

<sup>1</sup> Мы можем подобрать решение, являющееся собственными функциями операторов  $H$  и  $L_z$ . Например, полагая  $l = 1$  и  $L_z \psi = 0$ , имеем:

$$\psi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^1 - Y_1^{-1}). \quad (12.38)$$

Хотя это решение удовлетворяет уравнению Шредингера, но при действии оператора  $L_z$  оно не будет иметь собственного значения, поскольку решение (12.38) представляет собой линейную комбинацию решений, имеющих различные значения квантовых числа  $m$ .

<sup>2</sup> Решение (12.41) при  $r \rightarrow 0$  имеет вид:  $R_l \sim r^l$ . Функция Бесселя отрицательного порядка  $-\left(l + \frac{1}{2}\right)$  дает в нуле расходящийся результат  $R'_l \sim r^{-1-l}$  и поэтому должна быть отброшена.

Отсюда следует, что общее решение волнового уравнения для свободной частицы в сферических координатах с заданной энергией может быть представлено в виде [см. (11.19)]

$$\psi(\theta, \varphi, r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_l^m Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{1}{\sqrt{kr}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr). \quad (12.42)$$

Коэффициенты  $C_l^m$  могут быть найдены из дополнительных условий, а функция  $Y_l^m$  является шаровой функцией [см. (11.67)].

С помощью последней формулы мы сможем произвести разложение плоской волны  $\psi = e^{ikz}$ , которая также удовлетворяет уравнению Шредингера для свободного движения

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (12.43)$$

по сферическим волнам.

Представляя плоскую волну в виде

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = e^{iyx}, \quad (12.44)$$

где  $y = kr$ ,  $x = \cos \theta$ , мы должны для шаровой функции положить  $m=0$  (поскольку  $e^{ikz}$  не зависит от угла  $\varphi$ ) и искать решение в виде разложения только по полиномам Лежандра

$$e^{iyx} = \sum_{l=0}^{\infty} B_l(y) P_l(x). \quad (12.45)$$

Учитывая условие ортонормированности для полиномов Лежандра

$$\int_{-1}^{+1} dx P_l(x) P_{l'}(x) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (12.46)$$

которое легко получить из равенств (11.67) и (11.68), полагая в последних  $m=0$ , находим:

$$B_l(y) = \frac{1}{2} (2l+1) \int_{-1}^{+1} e^{iyx} P_l(x) dx. \quad (12.47)$$

Подставляя сюда для полиномов Лежандра выражение (11.59) и перебрасывая  $l$  раз производную с функции  $(x^2 - 1)^l$  на функцию  $e^{iyx}$ , имеем:

$$B_l(y) = \frac{1}{2^{l+1} l!} (2l+1) i^l y^l \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^l e^{iyx} dx. \quad (12.48)$$

Далее, воспользовавшись известным из теории бесселевых функций равенством<sup>1</sup>

$$\int_{-1}^1 (1-x^2)^l e^{ixy} dx = \sqrt{\pi} l! \left(\frac{2}{y}\right)^{l+1/2} J_{l+1/2}(y), \quad (12.49)$$

находим значение для коэффициента

$$B_l(y) = \sqrt{\frac{\pi}{2y}} (2l+1) i^l J_{l+1/2}(y).$$

Отсюда искомое разложение плоской волны по сферическим волнам принимает вид

$$e^{ikr \cos \theta} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{J_{l+1/2}(kr)}{\sqrt{kr}} P_l(\cos \theta). \quad (12.50)$$

Как известно, при  $r \rightarrow \infty$  мы можем воспользоваться асимптотическим выражением для функции Бесселя

$$J_{l+1/2}(kr) \rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(kr - \frac{1}{2}\pi l\right)}{\sqrt{kr}}, \quad (12.51)$$

и поэтому асимптотическое поведение плоской волны становится равным

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{\sin\left(kr - \frac{1}{2}\pi l\right)}{k^l} P_l(\cos \theta). \quad (12.52)$$

\* Асимптотическое решение в случае короткодействующих сил.

В общем виде уравнение Шредингера для любых центральных сил согласно (11.21) имеет вид<sup>2</sup>:

$$\frac{d^2 u'}{dr^2} + \left( k^2 - \frac{2m_0}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u' = 0, \quad (12.53)$$

где  $u' = r R'_l$ .

В случае  $V=0$  (свободное движение — это простейший случай короткодействующей силы) решение определяется равенством (12.41), которое, учитывая асимптотическую формулу (12.51) в случае больших  $r \rightarrow \infty$ , дает

$$R_l(kr) = \frac{C_l}{k} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(kr - \frac{1}{2}\pi l\right)}{r}. \quad (12.54)$$

<sup>1</sup> См., например: Р. О. Кузьмин Бесселевые функции М — Л, 1935, стр. 65

<sup>2</sup> Через  $R_l$  мы будем обозначать радиальную функцию свободного движения.

Поскольку решение (12.54) принадлежит непрерывному спектру, коэффициент  $C_l$  может быть найден из нормировки на  $\delta$ -функцию

$$\int_0^\infty r^2 R_l(kr) R_l(k'r) dr = \delta(k - k'). \quad (12.55)$$

Отсюда, принимая во внимание, что

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) \sin\left(k'r - \frac{\pi l}{2}\right) dr &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \cos(k - k')r dr - \\ &- \frac{1}{2} (-1)^l \int_0^\infty \cos(k + k')r dr = \frac{\pi}{2} \delta(k - k'), \end{aligned}$$

мы найдем:

$$C_l = k. \quad (12.56)$$

Поэтому нормированное радиальное решение для случая свободного движения для достаточно больших значений  $r$  принимает вид

$$R_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi}{2}l\right)}{r}. \quad (12.57)$$

Зная решение для свободного движения, мы сможем найти также асимптотическое решение для других короткодействующих сил при условии, что  $V(r)$  при  $r \rightarrow 0$  увеличивается слабее, чем  $r^{-2}$ , а при  $r \rightarrow \infty$ , наоборот, сильнее, чем  $r^{-2}$  (например, по экспоненциальному закону).

Зависимость асимптотического выражения от синуса при наличии короткодействующей силы мы можем написать сравнительно просто, а именно отбрасывая при  $r \rightarrow \infty$  в (12.53) члены, пропорциональные  $V(r)$  и  $\frac{l(l+1)}{r^2}$ , мы имеем<sup>1</sup>:

$$R'_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right)}{r}. \quad (12.58)$$

Единственно неопределенной величиной является фаза  $\delta_l$ , которая должна быть пропорциональна короткодействующей силе  $V$ , так как при  $V=0$  она обращается в нуль (свободное движение).

Наша задача заключается в том, чтобы найти  $\delta_l$  пока что в линейном приближении по  $V$ .

<sup>1</sup> Условия нормировки в этом случае будут такими же, как и для свободного движения. Поэтому нормировочный коэффициент мы оставляем таким же, как и в формуле (12.57).

Для этого мы умножим уравнение (12.39) на  $u'$ , а уравнение (12.53) на  $u$  и вычтем одно уравнение из другого. Тогда будем иметь:

$$\frac{d}{dr} \left( u' \frac{du}{dr} - u \frac{du'}{dr} \right) = -\frac{2m_0}{\hbar^2} uu'V. \quad (12.59)$$

Интегрируя последнее выражение от 0 до достаточно больших значений  $r$ , мы имеем право в левую часть (12.59), зависящую после подстановки пределов только от конечного значения  $r$ , подставить асимптотические решения (12.57) и (12.58). После простых преобразований мы найдем:

$$\sin \delta_l = -\frac{\pi m_0}{\hbar^2} \int_0^r uu'V dr.$$

Верхний предел интегрирования в правой части для короткодействующего потенциала мы имеем право распространить до бесконечности и при малых значениях  $\delta_l \sim \sin \delta_l$  ограничиться лишь линейными членами относительно  $V$ . В правой части последнего равенства в функции  $u'$  мы вообще можем пренебречь  $V$ , т. е. положить  $u' = u$ . Тогда, подставляя в правую часть равенства выражение (12.41) и полагая  $C_l = k$  [см. (12.56)], получаем:

$$\delta_l = -\frac{\pi m_0}{\hbar^2} \int_0^\infty V r J_{l+1/2}^2(kr) dr. \quad (12.60)$$

Формулы (12.58) и (12.60) и определяют асимптотическое поведение радиальной части волновой функции при малых значениях  $\delta_l$  ( $\delta_l \ll 1$ ).

### § 13. ТЕОРИЯ ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА (проблема Кеплера)

Исследование движения одного электрона в кулоновском поле ядра (водородоподобный атом) с помощью квантовой механики открывает путь к изучению структуры атома вообще.

Эта теория представляет собой в математическом отношении квантовое обобщение классической теории движения планеты вокруг Солнца (проблема Кеплера). Она интересна еще и в методическом отношении, так как наряду с задачей гармонического осциллятора и ротора допускает точные решения.

**Собственные функции и собственные значения энергии.** Энергия взаимодействия электрона с ядром равна:

$$V = -\frac{Ze_0^2}{r}, \quad (13.1)$$

где  $r$  — расстояние между ними,  $Z$  — порядковый номер атома (для водорода  $Z=1$ , для гелия  $Z=2$  и т. д.), а заряд электрона и заряд ядра равны соответственно  $-e_0$  и  $Ze_0$ .

Во многих задачах ядро в атоме можно считать покоящимся<sup>1</sup>, куда естественно поместить и начало координат. Тогда угловую часть  $Y_l^m$  волновой функции  $\psi$  можно считать известной [см. (11.67)], а для нахождения уровней энергии и радиальной части  $R(r)$  воспользоваться уравнением (11.21), которое в нашем случае принимает вид

$$\nabla_r^2 R + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} \right) R = 0. \quad (13.2)$$

Введем эффективную потенциальную энергию электрона<sup>2</sup>:

$$V_{\text{эфф}} = -\frac{Ze_0^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2}, \quad (13.3)$$

первый член которой обусловлен кулоновским взаимодействием, а второй — центробежными силами.

Графически  $V_{\text{эфф}}$  представлена на фиг. 13.1. Из этого графика, в частности, следует, что если полная энергия электрона отрицательна  $E < 0$ , то его движение будет происходить в области, ограниченной с обеих сторон потенциальными барьерами (классический аналог — эллиптические орбиты), благодаря чему энергетический спектр должен иметь дискретный характер.

<sup>1</sup> Строго говоря, неподвижным может оставаться только центр тяжести системы. Однако, учитывая, что масса самого легкого атома водорода примерно в 1840 раз тяжелее электрона, центр тяжести должен лежать от ядра на расстоянии в 1840 раз меньшем, чем от электрона, т. е. в первом приближении можно считать, что он совпадает с положением ядра, куда мы и помещаем начало координат. Поправки, которые вносит учет движения ядра, мы рассмотрим в конце этого параграфа.

<sup>2</sup> Попытаемся дать интерпретацию выражения (13.3) с точки зрения классической теории. Будем исходить из классического соотношения [см. также (11.70)]

$$\frac{p_r^2}{2m_0} = E - \left( -\frac{Ze_0^2}{r} + \frac{p_\Phi^2}{2m_0 r^2} \right). \quad (13.3a)$$

Учитывая, далее, что для центральных сил  $p_\Phi = \text{const}$ , можем написать:

$$V_{\text{эфф}} = -\frac{Ze_0^2}{r} + \frac{p_\Phi^2}{2m_0 r^2}.$$

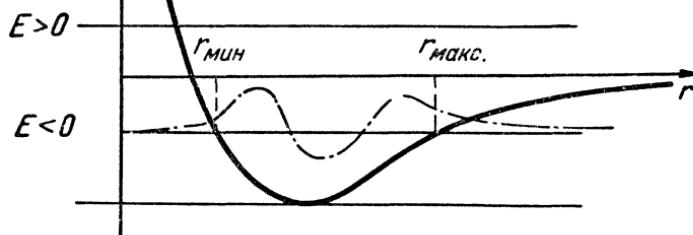
Для того чтобы обобщить это выражение на квантовый случай, следует вместо  $p_\Phi^2$  подставить его квантовое значение  $p_\Phi^2 = \hbar^2 l(l+1)$ . Точно так же в формуле (13.2) выражение  $\frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla_r \right)^2$  можно согласно классической теории трактовать как  $\frac{p_r^2}{2m_0}$ .

$V_{\text{эфф}}$ .

Фиг. 13.1. График зависимости эффективной потенциальной энергии (сплошная кривая) от расстояния:

$$V_{\text{эфф}} = -\frac{Ze_0^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2}.$$

Штрих-пунктирной кривой показан ход волновой функции.



При  $E > 0$  барьер справа ( $r \rightarrow \infty$ ) будет отсутствовать и положение электрона со стороны больших  $r$  становится неограниченным (классический аналог — гиперболические орбиты).

Так как в атоме положение электрона должно быть ограниченным некоторым значением  $r_{\max}$  (эллиптические орбиты), то при построении теории атома следует считать  $E < 0$ . Тогда уравнение (13.2) принимает вид

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left( -A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0, \quad (13.4)$$

где

$$\frac{m_0 Ze_0^2}{\hbar^2} = B > 0 \quad \text{и} \quad -\frac{2m_0 E}{\hbar^2} = A > 0. \quad (13.5)$$

Вводя новую переменную

$$\rho = 2\sqrt{A} r, \quad (13.6)$$

получаем уравнение:

$$R'' + \frac{2}{\rho} R' + \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{A}\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} R = 0, \quad (13.7)$$

где  $R' = (dR/d\rho)$ .

Исходя из графика для  $V_{\text{эфф}}$ , можно судить об общем характере решения. Ясно, что внутри ямы  $r_{\min} < r < r_{\max}$  оно будет иметь колебательный характер, а вне ее ( $r \rightarrow 0$  и  $r \rightarrow \infty$ )

возникнут как неограниченно возрастающие, так и убывающие решения. Необходимо подобрать такие условия, которые позволяют исключить неограниченно возрастающие решения. Это требование так же, как и в задаче гармонического осциллятора, должно привести к нахождению дискретных уровней энергии электрона.

Поскольку яма не обладает симметрией, асимптотические решения будем искать по отдельности, как при  $\rho \rightarrow 0$ , так и при  $\rho \rightarrow \infty$ .

Асимптотическое решение при  $\rho \rightarrow \infty$  можно найти согласно (13.7) из уравнения

$$R''_{\infty} - \frac{1}{4} R_{\infty} = 0, \quad (13.8)$$

т. е.

$$R_{\infty} = C_1 e^{-\frac{1}{2}\rho} + C_2 e^{\frac{1}{2}\rho}. \quad (13.9)$$

Чтобы исключить экспоненциально возрастающее решение, следует положить  $C_2=0$ . Коэффициент же  $C_1$  может быть включен в общий нормировочный множитель волновой функции, и поэтому его можно приравнять единице. Тогда

$$R_{\infty} = e^{-\frac{1}{2}\rho}. \quad (13.10)$$

Для определения асимптотического решения при  $\rho \rightarrow 0$  на основании (13.7) будем иметь уравнение<sup>1</sup>:

$$R''_0 + \frac{2}{\rho} R'_0 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R_0 = 0, \quad (13.11)$$

откуда, полагая  $R_0=\rho^q$ , находим:  $q(q+1)-l(l+1)=0$ , т. е.  $q_1=l$ ,  $q_2=-(l+1)$ . Следовательно,

$$R_0 = C_1 \rho^l + C_2 \rho^{-l-1}. \quad (13.12)$$

Полагая  $C_2=0$  (при этом неограниченно возрастающее решение при  $\rho=0$  исключается), а  $C_1=1$ , получаем:

$$R_0 = \rho^l. \quad (13.13)$$

Общее решение уравнения (13.7), которое можно также записать в виде

$$\frac{d^2 \rho R}{d\rho^2} + \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{B}{\rho \sqrt{A}} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} \rho R = 0, \quad (13.7a)$$

выберем в форме

$$R = R_{\infty} R_0 u. \quad (13.14)$$

<sup>1)</sup> При  $\rho \rightarrow 0$  члены  $-\frac{1}{4}$  и  $\frac{B}{\rho \sqrt{A}}$  по порядку будут много меньше члена  $\frac{l(l+1)}{\rho^2}$ , и поэтому могут быть отброшены.

В этом случае

$$\rho R = \rho^{l+1} e^{-\frac{1}{2}\rho} u = vu, \quad (13.15)$$

и для определения неизвестной функции  $u$  получаем уравнение

$$u'' + 2u' \frac{v'}{v} + \left\{ \frac{v''}{v} - \frac{1}{4} + \frac{B}{\rho \sqrt{A}} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} u = 0. \quad (13.16)$$

Замечая, что согласно (13.15)

$$\ln v = -\frac{1}{2}\rho + (l+1)\ln \rho,$$

находим

$$\frac{v'}{v} = (\ln v)' = -\frac{1}{2} + \frac{l+1}{\rho}, \quad \text{т. е.} \quad v' = \left( -\frac{1}{2} + \frac{l+1}{\rho} \right) v.$$

Далее имеем:

$$v'' = -\frac{l+1}{\rho^2} v + \left( -\frac{1}{2} + \frac{l+1}{\rho} \right)^2 v, \quad \text{а} \quad \frac{v''}{v} = \frac{1}{4} - \frac{l+1}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}.$$

Пользуясь найденными формулами, преобразуем (13.16) к виду

$$\rho u'' + [2(l+1) - \rho] u' + \left[ \frac{B}{\sqrt{A}} - l - 1 \right] u = 0. \quad (13.17)$$

Чтобы характер решения для  $R$  в нуле и на бесконечности определялся асимптотическими формулами (13.10) и (13.13), необходимо найти условия, при которых функция  $u$  будет представлять собой некоторый конечный полином степени  $k$  без отрицательных степеней:

$$u = \sum_{v=0}^k a_v \rho^v. \quad (13.18)$$

Подставляя (13.18) в (13.17) и группируя члены с одинаковыми степенями  $\rho$ , будем иметь:

$$\sum_{v=0} \rho^v \left\{ a_v \left( \frac{B}{\sqrt{A}} - l - 1 - v \right) + a_{v+1} [v(v+1) + 2(v+1)(l+1)] \right\} = 0. \quad (13.19)$$

Отсюда, учитывая, что  $a_{k+1} = 0$  и  $a_k \neq 0$ , получаем:

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = k + l + 1 = n. \quad (13.20)$$

Здесь квантовое число  $n$ , на единицу больше суммы орбитального

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

и радиального

$$k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13.21)$$

квантовых чисел, получило название главного квантового числа  $n$ . Оно может принимать значения

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (13.22)$$

Принимая во внимание равенство (13.20), для определения неизвестных коэффициентов  $a_v$  ряда (13.18) согласно (13.19) получаем рекуррентное соотношение:

$$a_v(k-v) = -a_{v+1}(v+1)(v+2l+2). \quad (13.23)$$

Полагая в (13.18) коэффициент при старшей степени  $a_k = (-1)^k$  и вычисляя с помощью (13.23) все остальные коэффициенты, для функции  $u$  находим выражение:

$$\begin{aligned} u &= (-1)^k \left\{ \rho^k - \frac{k(k+s)}{1!} \rho^{k-1} + \frac{k(k-1)(k+s)(k+s-1)}{2!} \rho^{k-2} - \dots \right\} = \\ &= \sum_{j=0}^k (-1)^{k+j} \rho^{k-j} \frac{k!(k+s)!}{j!(k-j)!(k+s-j)!}, \end{aligned} \quad (13.24)$$

где  $s=2l+1$ . Ряд (13.24) называется обобщенным полиномом Лагерра  $Q_k^s(\rho)$  порядка  $k$  и может быть представлен также в замкнутой форме<sup>1</sup>:

$$u = Q_k^s(\rho) = e^\rho \rho^{-s} \frac{d^k}{d\rho^k} (e^{-\rho} \rho^{k+s}). \quad (13.25)$$

Таким образом, для радиальной функции  $R_{nl}(r)$  окончательно имеем:

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^l Q_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \quad (13.26)$$

где  $\rho = 2\sqrt{Ar}$ .

<sup>1</sup> Покажем, что функция  $u$ , записанная в замкнутой форме (13.25), действительно удовлетворяет уравнению (13.17). В самом деле, функция  $v = e^{-\rho} \rho^{k+s}$  подчиняется уравнению  $\rho v' + (\rho - k - s)v = 0$ , в чем нетрудно убедиться, взяв от  $v$  первую производную по  $\rho$ . Дифференцируя это уравнение  $(k+1)$  раз по правилу Лейбница, легко приведем его к виду

$$\rho v^{(k+2)} + (\rho - s + 1)v^{(k+1)} + (k+1)v^{(k)} = 0.$$

Отсюда, вводя новую функцию  $w = v^{(k)} e^{-\rho}$ , получаем для нее уравнение

$$\rho w'' + (s+1-\rho)w' + kw = 0,$$

совпадающее с уравнением (13.17) для функции  $u$  (так как  $(B/\sqrt{A}) - l - 1 = k$ ). Поскольку при этом легко показать, что коэффициент при старшем члене ( $\rho^k$ ) функции

$$w = e^\rho \rho^{-s} \frac{d^k}{d\rho^k} (e^{-\rho} \rho^{k+s})$$

будет совпадать с соответствующим коэффициентом равенства (13.24), мы тем самым доказываем справедливость соотношения (13.25).

Принимая во внимание, что  $\frac{B}{\sqrt{A}} = n$ , а также учитывая значение для  $B$  [см. (13.5)], находим:

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r, \quad (13.27)$$

где величина  $a_0 = h^2/m_0 e_0^2$  является радиусом первой боровской орбиты [см. ниже (13.62)]. Вычисляя коэффициент  $C_{nl}$  из условия нормировки, получаем:

$$C_{nl} = \left( \frac{Z}{na_0} \right)^{\frac{n}{2}} \sqrt{\frac{4}{n(n-l-1)!(n+l)!}}, \quad (13.28)$$

т. е.

$$R_{nl} = \left( \frac{Z}{na_0} \right)^{\frac{n}{2}} \sqrt{\frac{4}{n(n-l-1)!(n+l)!}} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} Q_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right). \quad (13.28a)$$

#### П р и м е ч а н и е.

Как известно, условие нормировки для радиальной части волновой функции имеет вид

$$\int_0^\infty r^2 R_{nl}^2 dr = 1.$$

Подставляя сюда вместо  $R_{nl}$  его выражение (13.26) и заменяя согласно (13.27)  $r$  на  $\frac{na_0}{2Z} \rho$ , получаем:

$$C_{nl}^2 \left( \frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty \rho^{2l+2} e^{-\rho} Q_k^{2l+1} Q_k^{2l+1} d\rho = 1.$$

Представим теперь один из полиномов  $Q_k^{2l+1}$  в виде ряда (13.24), оставив для другого замкнутую форму (13.25). Тогда условие нормировки, записанное выше, примет вид

$$C_{nl}^2 \left( \frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty \rho (-1)^k \{ \rho^k - k(k+2l+1)\rho^{k-1} + \dots \} \frac{d\rho^k}{d\rho^k} (e^{-\rho} \rho^{k+2l+1}) d\rho = 1.$$

Отсюда, пользуясь теоремой о перебросе производной [см. (7.9)], найдем:

$$C_{nl}^2 \left( \frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty e^{-\rho} [(k+1)! \rho^{2l+k+2} - k!k(2l+k+1)\rho^{2l+k+1}] d\rho = 1.$$

Легко видеть, что остальные члены ряда для функции  $Q_k^s$  дают нуль, так как от них берутся производные более высокого порядка, чем соответствующий показатель степени  $\rho$ .

Используя далее известный интеграл

$$\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^s d\rho = s!, \quad (13.29)$$

легко находим для  $C_{nl}$  выражение (13.28)<sup>1</sup>. Аналогичным способом можно определить также средние значения  $\langle r^{-v} \rangle$  ( $v = 1, 2, 3, 4$ ), которые нам понадобятся в дальнейшем:

$$\langle r^{-v} \rangle = \int \Psi_{nlm}^* r^{-v} \Psi_{nlm} d^3x = \int_0^\infty R_{nl}^2 r^{-v+2} dr.$$

На основании приведенных выше формул последнее выражение можно представить в виде

$$\begin{aligned} \langle r^{-v} \rangle &= C_{nl}^2 \left( \frac{n a_0}{2Z} \right)^3 \left( \frac{n a_0}{2Z} \right)^{-v} \int_0^\infty \rho^{-v+1} (-1)^k \{ \rho^k - k(k+2l+1) \rho^{k-1} + \dots \\ &\dots + (-1)^{k-2} \frac{k(k-1)(2l+k+1)!}{2!(2l+3)!} \rho^2 + (-1)^{k-1} \frac{k(2l+k+1)!}{(2l+2)!} \rho + \\ &+ (-1)^k \frac{(2l+k+1)!}{(2l+1)!} \} \frac{d^k}{d\rho^k} (e^{-\rho} \rho^{k+2l+1}) d\rho. \end{aligned}$$

Полагая в этом выражении соответственно  $v=1, 2, 3$  и  $4$  и вновь прибегая к теореме о перебросе производной, после несложных выкладок находим:

$$\begin{aligned} \langle r^{-1} \rangle &= \left( \frac{Z}{a_0} \right) \frac{1}{n^2}, \quad \langle r^{-2} \rangle = \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 \frac{1}{n^3 \left( l + \frac{1}{2} \right)}, \\ \langle r^{-3} \rangle &= \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3 l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l+1)}, \\ \langle r^{-4} \rangle &= \frac{1}{2n^5} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^4 \frac{3n^2 - l(l+1)}{\left( l - \frac{1}{2} \right) l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l+1) \left( l + \frac{3}{2} \right)}. \end{aligned} \quad (13.29a)$$

Здесь при вычислении  $\langle r^{-1} \rangle$  мы должны оставить в полиноме  $Q_k^S$  лишь старший член  $\rho^k$ . При вычислении же  $\langle r^{-2} \rangle$ , наоборот, один последний член  $\rho^0$ . При вычислении  $\langle r^{-3} \rangle$  — два последних членов. Выражения для  $\langle r^{-3} \rangle$  и  $\langle r^{-4} \rangle$  получены в предположении  $l \neq 0$ . Для з-состояний ( $l=0$ ), как правило, вместо взаимодействий, пропорциональных подобным членам, появляется контрактное взаимодействие [см. ниже (19.65)].

<sup>1</sup> Легко также показать условие ортогональности, а вместе с тем и ортонормированности для радиальных функций

$$\int_0^\infty r^2 R_{n'l} R_{nl} dr = \delta_{n'n}.$$

Отсюда, учитывая еще соотношение (11.68), можно записать условие ортогональности для полной волновой функции проблемы Кеплера

$$\int \Psi_{n'l'm'}^* \Psi_{nlm} d^3x = \delta_{m'm} \delta_{l'l} \delta_{n'n},$$

где

$$\Psi_{nlm} = R_{nl} Y_l^m.$$

Покажем для примера, как найти нормировочный коэффициент волновой функции  $\psi_{nlm} = R_{nl} Y_l^m$  основного, т. е. наименее энергетического состояния, характеризуемого квантовыми числами

$$n = 1, \quad l = m = k = 0.$$

Замечая, что при  $l = m = 0$  шаровая функция  $Y_l^m$  согласно (12.4), так же как и полином  $Q_k^{2l+1}$  при  $k = 0$ , есть величина постоянная, для  $\psi_{100}$  в соответствии с (13.26) имеем:

$$\psi_{100} = C e^{-\frac{Zr}{a_0}}, \quad (13.30)$$

и, следовательно, условие нормировки принимает вид

$$\int \psi_{100}^* \psi_{100} d^3x = \int \psi_{100}^* \psi_{100} r^2 dr d\Omega = 1. \quad (13.31)$$

Подставляя сюда явное выражение волновой функции  $\psi_{100}$  и учитывая ее независимость от углов  $\vartheta$  и  $\varphi$ , получаем:

$$C^2 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 dr = 1. \quad (13.31a)$$

Вводя переменную  $x = \frac{2Zr}{a_0}$  и принимая во внимание равенство (13.29), находим:

$$C = \frac{1}{V\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Это же значение может быть получено из общих формул (13.28) и (11.67), если положить в последних  $n = 1$ ,  $l = 0$  и  $m = 0$ .

Поэтому значение волновой функции наименшего состояния будет определяться соотношением

$$\psi_{100} = \frac{1}{V\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}. \quad (13.32)$$

Возможный спектр энергии водородоподобного атома легко может быть найден из формул (13.20) и (13.5):

$$E_n = -\frac{Z^2 e_0^2}{2a_0 n^2} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2}, \quad (13.33)$$

где постоянная Ридберга

$$R = \frac{e_0^4 m_0}{2\hbar^3}. \quad (13.33a)$$

Заметим, что это выражение для энергии, кстати сказать, полностью совпадающее с соответствующим выражением боровской

теории [см. (2.34)], зависит лишь от главного квантового числа  $n = l + k + 1$ , т. е. от суммы орбитального  $l$  и радиального  $k$  квантовых чисел, и не зависит от магнитного квантового числа  $m$ . В то же самое время волновая функция  $\Psi_{nlm} = R_{nl}Y_l^m$  зависит от всех трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$  по отдельности. Следовательно, уровни энергии, согласно волновой теории Шредингера, оказываются вырожденными, причем кратность вырождения в силу изменения  $m$  от  $(-l)$  до  $(+l)$  и  $l$  от 0 до  $(n-1)$  [см. (13.20)] будет равна:

$$\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l m = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

Как мы видели в § 12, вырождение по  $m$  характерно для любого центрального силового поля и связано с равноправностью любых различных направлений, проходящих через начало координат.

Вырождение же по орбитальному квантовому числу  $l$  имеет место в теории Шредингера только в случае чисто кулоновского взаимодействия. В других же центрально-симметричных системах вырождение по  $l$  отсутствует, т. е. уровень энергии с заданным значением  $n$  расщепляется на  $n$  подуровней, отвечающих различным  $l$ <sup>1</sup>. Если же система находится еще и в некотором внешнем поле (например, в магнитном), снимающем центральную симметрию, то исчезает вырождение и по  $m$ , т. е. энергетический уровень будет состоять в этом случае из  $n^2$  различных подуровней.

\* Исследование вырождения по  $l$  для кулоновского поля. С точки зрения формального математического аппарата вырождение по  $l$  связано с наличием в случае кулоновского поля еще одного оператора  $\varepsilon$ , мы назовем его вектором эксцентризитета, который является интегралом движения и который не коммутирует с оператором  $L^2$ .

В классическом приближении этот вектор имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad (13.34)$$

где

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{Ze_0^2 m_0} [Lp], \quad \varepsilon_2 = \frac{r}{r}, \quad L = [rp]. \quad (13.35)$$

<sup>1</sup> В частности, как мы увидим в дальнейшем, даже в атоме водорода учет релятивистских эффектов, объема ядра или так называемых вакуумных поправок снимает вырождение по  $l$ . Аналогично в спектре щелочных металлов, имеющих на последнем слое один электрон, воздействие электронов, находящихся во внутренних слоях, снимает вырождение по  $l$ .

Принимая во внимание, что в классическом случае

$$\dot{L} = 0, \quad \dot{\mathbf{p}} = m_0 \dot{\mathbf{v}} = -\frac{Ze_0^2}{r^3} \mathbf{r}, \quad (13.36)$$

получаем:

$$\frac{d\boldsymbol{\epsilon}_1}{dt} = \frac{1}{Z e_0^2 m_0} [\mathbf{L} \dot{\mathbf{p}}] = -\frac{[L\mathbf{r}]}{m_0 r^3}. \quad (13.37)$$

Точно так же

$$\frac{d\boldsymbol{\epsilon}_2}{dt} = \frac{\dot{r} r^2 - r (\dot{r} r)}{r^3} = \frac{[L\mathbf{r}]}{m_0 r^3}. \quad (13.37a)$$

Отсюда находим закон сохранения для вектора эксцентриситета:

$$\frac{d\boldsymbol{\epsilon}}{dt} = \frac{d\boldsymbol{\epsilon}_1}{dt} + \frac{d\boldsymbol{\epsilon}_2}{dt} = 0.$$

Для выяснения физического смысла вектора  $\boldsymbol{\epsilon}$  умножим равенство (13.34) скалярно на вектор  $\mathbf{r}$  и, учитывая (13.35), будем иметь:

$$(\mathbf{r}\boldsymbol{\epsilon}) = -\frac{L^2}{Z e_0^2 m_0} + r.$$

Отсюда находим:

$$r = \frac{\frac{L^2}{Z m_0 e_0^2}}{1 - |\boldsymbol{\epsilon}| \cos \varphi}, \quad (13.38)$$

т. е. модуль вектора  $|\boldsymbol{\epsilon}|$  играет роль эксцентриситета и направлен от фокуса по большой оси к наиболее удаленной точке эллиптической траектории. Абсолютную величину эксцентриситета нетрудно найти, возводя равенство (13.34) в квадрат:

$$\boldsymbol{\epsilon}^2 = 1 + \frac{2}{Z^2 e_0^4 m_0} L^2 \left( \frac{p^2}{2m_0} - \frac{Z e_0^2}{r} \right) = 1 + \frac{2L^2 E}{Z^2 e_0^4 m_0},$$

или

$$\boldsymbol{\epsilon} = \sqrt{1 + \frac{2L^2 E}{Z^2 e_0^4 m_0}}, \quad (13.39)$$

т. е. при  $E < 0$  мы будем иметь эллиптические орбиты ( $\boldsymbol{\epsilon} < 1$ ), при  $E > 0$  — гиперболические ( $\boldsymbol{\epsilon} > 1$ ), а при  $E = 0$  — параболические ( $\boldsymbol{\epsilon} = 1$ ).

Квантовое обобщение вектора эксцентриситета  $\boldsymbol{\epsilon}$  мы выберем в виде оператора

$$\boldsymbol{\epsilon} = \boldsymbol{\epsilon}_1 + \boldsymbol{\epsilon}_2, \quad (13.40)$$

где

$$\boldsymbol{\epsilon}_1 = \frac{1}{2Z e_0^2 m_0} ([\mathbf{L}\mathbf{p}] - [\mathbf{p}\mathbf{L}]), \quad \boldsymbol{\epsilon}_2 = \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (13.41)$$

Покажем, что в кулоновском поле, когда гамильтониан  $H$  имеет вид

$$H = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{Ze_0^2}{r}, \quad (13.42)$$

оператор вектора эксцентрикитета  $\epsilon$  сохраняется.

В самом деле, учитывая изменение квантовых величин

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{L}} &= \frac{i}{\hbar} (\mathbf{H}\mathbf{L} - \mathbf{L}\mathbf{H}) = 0, \\ \dot{\mathbf{p}} &= \frac{i}{\hbar} (H\mathbf{p} - \mathbf{p}H) = \frac{i}{\hbar} \left( \mathbf{p} \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{Ze_0^2}{r} \mathbf{p} \right) = -\frac{Ze_0^2 \mathbf{r}}{r^3}, \end{aligned} \quad (13.43)$$

для которых имеют место по существу классические законы [см. (13.36)], мы найдем:

$$\frac{d\epsilon_1}{dt} = -\frac{1}{2m_0} \left( \left[ [\mathbf{r}\mathbf{p}] \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right] - \left[ \frac{\mathbf{r}}{r^3} [\mathbf{r}\mathbf{p}] \right] \right).$$

Раскрывая последнее выражение, получаем:

$$\frac{d\epsilon_1}{dt} = -\frac{1}{m_0} \left( \frac{1}{r} \mathbf{p} - \frac{\mathbf{r}}{r^3} (\mathbf{r}\mathbf{p}) - \frac{\hbar}{i} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right). \quad (13.44)$$

Точно так же находим:

$$\frac{d\epsilon_2}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left( H \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{\mathbf{r}}{r} H \right) = \frac{i}{\hbar} \left( \frac{p^2}{2m_0} \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{p^2}{2m_0} \right), \quad (13.45)$$

или

$$\frac{d\epsilon_2}{dt} = \frac{1}{m_0} \left( \frac{1}{r} \mathbf{p} - \frac{\mathbf{r}}{r^3} (\mathbf{r}\mathbf{p}) - \frac{\hbar}{i} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right). \quad (13.46)$$

Из (13.44) и (13.46) следует квантовый закон сохранения для оператора  $\epsilon$ :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = 0. \quad (13.47)$$

Однако оператор эксцентрикитета не коммутирует с квадратом орбитального момента. Действительно, взяв проекцию этого оператора на ось  $z$

$$\epsilon_z = \frac{1}{2Ze_0^2 m_0} (L_x p_y - L_y p_x - p_x L_y + p_y L_x) + \frac{z}{r}, \quad (13.48)$$

нетрудно получить следующие правила коммутации:

$$L_x \epsilon_z - \epsilon_z L_x = \frac{\hbar}{i} \epsilon_y \quad (13.49)$$

$$L_y \epsilon_z - \epsilon_z L_y = -\frac{\hbar}{i} \epsilon_x \quad (13.50)$$

$$L_z \epsilon_z - \epsilon_z L_z = 0. \quad (13.51)$$

Отсюда, в частности, следует, что оператор  $\epsilon_z$ , хотя и коммутирует с гамильтонианом  $H$  и проекцией момента  $L_z$ , но он не коммутирует с оператором  $L^2$ :

$$L^2 \epsilon_z - \epsilon_z L^2 = -\frac{2\hbar}{i} \left( [\epsilon L]_z + \frac{\hbar}{i} \epsilon_z \right), \quad (13.52)$$

что автоматически ведет к вырождению по  $l$ , являющемуся специфической особенностью лишь для кулоновского поля, поскольку для других центральных сил мы не можем ввести сохраняющийся оператор  $\epsilon$ .

#### П р и м е ч а н и е.

Заметим, что наличие двух операторов  $\epsilon_z$  и  $L^2$ , коммутирующих с  $H$ , должно дать при одной и той же энергии  $E$  два решения для волновой функции:  $\psi_\lambda(E)$ ,  $\psi_l(E)$ , где  $\hbar^2\lambda$  и  $\hbar^2l(l+1)$  являются соответственно собственными значениями операторов  $\epsilon_z$  и  $L^2$ . С одной стороны, эти решения не могут совпадать друг с другом, так как операторы  $\epsilon_z$  и  $L^2$  не коммутируют между собой, а с другой — любое решение, соответствующее заданному значению  $E$ , может быть представлено как сумма частных решений, т. е.

$$\psi_\lambda(E) = \sum_l C_l \psi_l(E).$$

Из последнего соотношения следует, что система должна быть вырождена по  $l$ . В связи с этим напомним, что вырождение по квантовому числу  $m$ , свойственное для любых центральных сил (см. § 12), было связано также с наличием оператора  $L_x \pm iL_y$ , который коммутировал с гамильтонианом  $H$  и  $L^2$ , но не коммутировал с оператором  $L_z$ , имеющим собственное значение  $\hbar m$  [более подробно см. § 12 формулу (12.37)].

Заметим, что проблему Кеплера наряду со сферическими координатами, когда сохраняются операторы  $H$ ,  $L^2$ ,  $L_z$  (квантовые числа  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ), мы можем решать также в параболических координатах, когда сохраняются операторы  $H$ ,  $\epsilon_z$ ,  $L_z$  (квантовые числа  $n$ ,  $\lambda$ ,  $m$ ).

Физически это означает, что при одной и той же энергии возможны различные орбиты, отличающиеся друг от друга различными значениями эксцентриситета  $\epsilon$ .

Для определения эксцентриситета возведем равенство (13.40) в квадрат.

Тогда мы будем иметь<sup>1</sup>:

$$\epsilon^2 = 1 + \frac{2}{Z^2 e_0^4 m_0} (L^2 + \hbar^2) H, \quad (13.53)$$

где  $H$  — гамильтониан системы [см. (13.42)].

<sup>1</sup> Для того чтобы доказать соотношение (13.53), мы можем оператор, (13.40) представить в виде

$$\epsilon = \frac{1}{Ze_0^2 m_0} ([Lp] - i\hbar p) + \frac{r}{r}.$$

Учитывая, что для водородоподобного атома собственные значения операторов  $H$  и  $L^2$  соответственно равны

$$E_n = -\frac{Z^2 e_0^4 m_0}{2 \hbar^2 n^2}, \quad L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad (13.54)$$

мы найдем<sup>1</sup>

$$\epsilon = \sqrt{1 - \frac{l^2 + l + 1}{n^2}}. \quad (13.55)$$

Отсюда видно, что эксцентрикситет достигает минимального значения при  $l = n - 1$

$$\epsilon_{\min} = \sqrt{\frac{n-1}{n^2}}, \quad (13.56)$$

и при классическом сопоставлении соответствует круговым орбитам. В частности, при  $n = 1$  (нанизшее энергетическое состояние) эксцентрикситет  $\epsilon$  обращается в нуль ( $\epsilon = 0$ ). Поскольку в этом случае орбитальный магнитный момент не дает преимущественного направления (заметим, что в  $s$ -состоянии  $l = m = 0$ ), поэтому мы по существу будем иметь равновероятное пребывание электрона на сфере. Для всех других состояний ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) минимальное значение для  $\epsilon$  будет отлично от нуля при  $l = n - 1 = 1, 2, 3, \dots$ ). В этом случае мы будем иметь преимущественную ориентацию орбиты внутри некоторого телесного угла, характеризуемого квантовым числом  $m$ .

**Круговые орбиты.** Для того чтобы найти вероятность распределения электрона по радиусу, воспользуемся условием нормировки для радиальной составляющей волновой функции

$$\int_0^\infty r^2 R_{nl}^2 dr = 1. \quad (13.57)$$

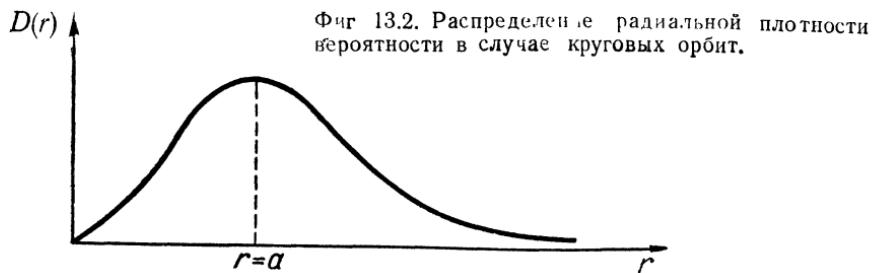
Отсюда находим величину  $D(r)$ , характеризующую распределение плотности вероятности по радиусу:

$$D(r) = r^2 R_{nl}^2. \quad (13.58)$$

<sup>1</sup> Если воспользоваться классическим выражением для  $\epsilon$  [см. (13.39)] и подставить вместо квадрата момента  $L^2$  его квантовые значения, то мы найдем вместо (13.55)

$$\epsilon = \sqrt{1 - \frac{l(l+1)}{n^2}}, \quad (13.55a)$$

т. е. для  $s$ -состояний  $\epsilon$  обратится в единицу, как для параболы. Поэтому дополнительный к  $L^2$  член, равный  $\hbar^2$  [см. (13.53)], следующий из квантового определения  $\epsilon$ , исправляет эту неточность (для  $s$ -состояний  $\epsilon < 1$ ).



В случае круговых орбит, когда  $l = n - 1$ , а радиальное квантовое число  $k = 0$ , последнее выражение дает

$$D(r) = r^2 R_{n, n-1}. \quad (13.59)$$

Принимая во внимание, что согласно (13.26)

$$R_{n, n-1} = \text{const } e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^{n-1},$$

для плотности  $D(r)$  найдем следующее значение (фиг. 13.2):

$$D(r) = \text{const } r^{2n} e^{-\frac{2Zr}{na_0}}. \quad (13.60)$$

Отсюда, определяя то значение  $r$ , при котором эта функция достигает максимального значения

$$\left( \frac{\partial D(r)}{\partial r} \right)_{r=r_n} = 0, \quad (13.61)$$

имеем:

$$r_n = a = \frac{n^2}{Z} a_0. \quad (13.61a)$$

В частности, при  $Z=1$  и  $n=1$  (наиболее низкое состояние атома водорода) найдем радиус первой боровской орбиты:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e_0^2} \approx 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см.} \quad (13.62)$$

\* **Эллиптические орбиты.** Если  $l < n - 1$  ( $k \neq 0$ ), то движение можно назвать эллиптическим.

При анализе этого случая по квантовой механике мы должны исследовать распределение плотности вероятности

$$D(r) = \text{const } r^{2l+2} e^{-\frac{2Zr}{na_0}} (Q_k^{2l+1})^2 = \text{const } \rho^{2l+2} e^{-\rho} (Q_k^{2l+1})^2$$

по радиусу. Нетрудно показать, что функция  $D(r)$  имеет при  $\rho = 0, \rho = \infty$  и  $Q_k^{2l+1} = 0$  ( $k$  корней)  $k + 2$  минимумов, когда она обращается в нуль, и  $k + 1$  максимумов, которые могут быть

найдены из уравнения

$$[2(l+1) - \rho] Q_k^{2l+1} + 2\rho \frac{\partial Q_k^{2l+1}}{\partial \rho} = 0.$$

Область изменения радиуса ( $r_1 < r < r_2$ ), в которой функция  $D(r)$  описывает колебательный процесс и соответствует в классическом приближении эллиптической орбите, когда расстояние частицы до центра также изменяется в этих пределах.

\* **Понятие о гиперболических орбитах.** В случае гиперболических орбит уравнение (13.2) можно записать в виде

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left( \kappa^2 + \frac{2\gamma\kappa}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u = 0, \quad (13.63)$$

где

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_0E}{\hbar^2}} > 0^1, \quad \gamma = \frac{m_0Ze_0^2}{\kappa\hbar^2}, \quad u = rR.$$

При больших значениях  $r$ , когда можно пренебречь величинами порядка  $u/r^2$ , асимптотическое решение уравнения (13.63) принимает вид

$$R_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(\kappa r + \gamma \ln 2\kappa r - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right)}{r}. \quad (13.63a)$$

В этом нетрудно убедиться, если подставить последнее выражение в (13.63). Тогда сократится не только основной член, пропорциональный  $u$ , но благодаря введению фазы  $\gamma \ln 2\kappa r$  и член, пропорциональный  $u/r$ . Фазу  $\frac{\pi l}{2}$  мы написали для того, чтобы при  $\gamma=0$  величина  $\delta_l$  также обратилась бы в нуль, поскольку асимптотическое решение (13.63a) должно перейти в асимптотическое решение для свободной частицы.

Для того чтобы найти фазу  $\delta_l$ , мы должны прежде всего написать точное решение уравнения (13.63), которое имело бы место как при малых, так и при больших значениях  $r$ .

Это решение может быть записано через вырожденную гипергеометрическую функцию

$$\Phi(\alpha, \beta, y) = 1 + \frac{\alpha}{\beta} \frac{y}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)} \frac{y^2}{2!} + \dots$$

при помощи соотношения

$$R_l = \text{const} r^l e^{-i\kappa r} \Phi(l+1+i\gamma, 2l+2, 2i\kappa r).$$

<sup>1</sup> Обычно величину  $\sqrt{\frac{2m_0E}{\hbar^2}}$  мы обозначаем через  $k$ . Однако в этом параграфе буквой  $k$  обозначено радиальное квантовое число.

Затем следует учесть асимптотическое поведение функции  $\Phi$  при  $r \rightarrow \infty$ . Тогда найдем, что

$$R_l = \frac{\text{const}}{r} \left[ \frac{e^{i\left(\kappa r - \frac{\pi}{2}l + \gamma \ln 2\kappa r\right)}}{i\Gamma(l+1+i\gamma)} - \frac{e^{-i\left(\kappa r - \frac{\pi}{2}l + \gamma \ln 2\kappa r\right)}}{i\Gamma(l+1-i\gamma)} \right].$$

Далее, полагая

$$\Gamma(l+1 \pm i\gamma) = |\Gamma(l+1+i\gamma)| e^{\mp i\delta_l},$$

где

$$\delta_l = -\arg \Gamma(l+1+i\gamma), \quad (13.64)$$

получаем асимптотическую формулу (13.63а), но уже с заданной фазой  $\delta_l$ .

В случае больших  $|l+i\gamma| \gg 1$ , воспользовавшись формулой Стирлинга

$$|\Gamma(l+1+i\gamma)| e^{-i\delta_l} \approx \sqrt{2\pi} \left( \frac{l+\frac{1}{2}+i\gamma}{e} \right)^{l+\frac{1}{2}+i\gamma},$$

можно найти для фазы значение

$$\delta_l \approx -\left(l + \frac{1}{2}\right) \arctg \frac{\gamma}{l + \frac{1}{2}} - \gamma (\ln V(l + \frac{1}{2})^2 + \gamma^2 - 1). \quad (13.64a)$$

Как и следовало ожидать, при  $\gamma \rightarrow 0$  (отсутствие кулоновских сил)  $\delta_l \rightarrow 0$ .

**Правила отбора. Спектр излучения водородоподобных атомов.** Чтобы определить правила отбора в проблеме Кеплера, необходимо вычислить матричные элементы

$$(r)_{nlm}^{n'l'm'} = \int \Psi_{n'l'm'}^* \mathbf{r} \Psi_{nlm} d^3x. \quad (13.65)$$

Подставляя сюда  $\Psi_{nlm} = Y_l^m R_{nl}$ , получаем:

$$(r)_{nlm}^{n'l'm'} = \oint d\Omega (Y_l^m)^* \frac{\mathbf{r}}{r} Y_{l'}^{m'} \int_0^\infty R_{n'l'} r^3 R_{nl} dr. \quad (13.66)$$

Интегрирование по углам  $\theta$  и  $\phi$  дает, как известно [см. (12.24) — (12.26)], правила отбора для орбитального квантового числа  $\Delta l = l - l' = \pm 1$  и магнитного квантового числа  $\Delta m = m - m' = 0, \pm 1$ , пользуясь которыми вместо (13.66) будем иметь:

$$(r)_{nlm}^{n'l'm'} = \text{const} \begin{Bmatrix} \delta_{m' - m} \\ \delta_{m', m \pm 1} \end{Bmatrix} \delta_{l', l \pm 1} \int_0^\infty R_{n'l \pm 1} r^3 R_{nl} dr. \quad (13.67)$$

Однако если вычислить интеграл<sup>1</sup>

$$\int_0^\infty r^3 R_{n'l'} R_{nl} dr \sim \int_0^\infty r^{3+2l \pm 1} e^{-\frac{Zr}{a_0} \left( \frac{1}{n} + \frac{1}{n'} \right)} Q_k^l \left( \frac{2Zr}{na_0} \right) Q_k^{l \pm 1} \left( \frac{2Zr}{n'a_0} \right) dr, \quad (13.68)$$

то легко показать, что он не обращается в нуль ни при каких значениях  $n'$ , т. е. для всех разрешенных переходов главное квантовое число может изменяться произвольно.

Принимая во внимание правила отбора водородоподобного атома, перейдем к исследованию его спектра излучения. Для этого введем некоторые условные символы для обозначения энергетических уровней в атоме. Прежде всего спектральные термы атомов ( $-E_{nl}/\hbar$ ), зависящие в общем случае не только от  $n$ , но и от  $l$ , будем обозначать через  $(nl)$ , т. е.

$$\left( -\frac{E_{nl}}{\hbar} \right) = (nl), \quad (13.70)$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$ , а для  $l$ , как уже указывалось в § 12, приняты буквенные обозначения:  $s, p, d, f, g, h, \dots$ , соответствующие  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ . Поскольку квантовые числа  $l \leq n - 1$ , то могут быть только термы  $1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; 4s, 4p, 4d, 4f; 5s, 5p, 5d, 5f, 5g, \dots$  и т. д., но не может быть, например, терма  $1p$ , поскольку здесь  $n = 1$  и  $l = 1$ , или не может быть терма  $3f$ , так как при этом  $n = l = 3$  и т. д. Частота излучения в обозначениях  $(nl)$  принимает вид:

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} = (n'l') - (nl), \quad (13.71)$$

причем здесь необходимо учитывать правила отбора для орбитального квантового числа  $l: l' = l \pm 1$ .

Пользуясь выражением (13.33), терм  $(nl)$  можно еще представить в форме:

$$(nl) = \frac{m_0 e_0^4}{2\hbar^3} \frac{Z^2}{n^2} = \frac{RZ^2}{n^2}, \quad (13.72)$$

<sup>1</sup> В общем случае этот интеграл выражается через гипергеометрические функции (см., например: Г. Бете. Квантовая механика простейших систем Л — М., ОНТИ, 1935, стр. 230). В частности, при переходе электрона на наименший энергетический уровень  $1s$  (серия Лаймана) легко показать, что

$$\int_0^\infty r^3 R_{1s} R_{n1} dr = \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}} \cdot a_0. \quad (13.69)$$

Отсюда видно, что при любых возможных значениях  $n=2, 3, 4 \dots$  этот интеграл отличен от нуля.

где постоянная Ридберга

$$R = \frac{m_0 e_0^4}{2\hbar^3}. \quad (13.73)$$

Для частоты излучения  $\omega_{nn'}$  при этом получаем формулу:

$$\omega_{nn'} = RZ^2 \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (13.74)$$

Отсюда видно, что в случае атома водорода ( $Z = 1$ ) для серии Лаймана, соответствующей переходу на наименее энергетический уровень  $n' = 1$ , т. е. на уровень  $1s$ , имеем (фиг. 13.3):

$$\omega_{\text{Лайм}} = (1s) - (np) = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (13.75)$$

где  $n = 2, 3, 4, \dots$ . Для серии Бальмера (фиг. 13.4), соответствующей переходу на уровень  $n' = 2$  с уровнем  $n > 2$ , имеем три типа возможных частот:<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} \omega'_{\text{Бальм}} &= (2s) - (np), \\ \omega''_{\text{Бальм}} &= (2p) - (ns), \\ \omega'''_{\text{Бальм}} &= (2p) - (nd). \end{aligned} \quad (13.76)$$

Так как для атома водорода по орбитальному квантовому числу имеет место вырождение, то эти три линии сольются в одну:

$$\omega_{\text{Бальм}} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (13.76a)$$

Аналогичная картина получается и для серии Пашена:

$$\omega_{\text{Паш}} = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (13.76b)$$

где  $n = 4, 5, 6, \dots$ .

Схема энергетических уровней в атоме водорода (с учетом как дискретных уровней, так и непрерывного спектра) представлена на фиг. 13.3.

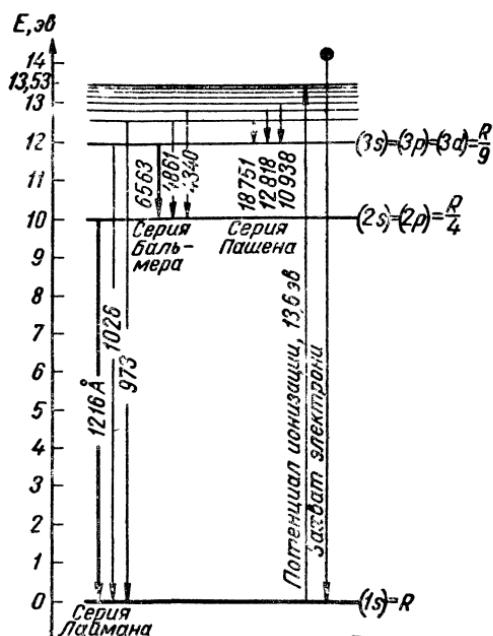
На этой схеме наглядно демонстрируется вырождение по  $l$ , проявляющееся в слиянии всех уровней с одинаковым  $n$  в

<sup>1</sup> Для вероятности дипольного перехода  $np \rightarrow 1s$  согласно (10.56) имеем

$$A_{n1} = Z^4 \left( \frac{e_0^2}{c\hbar} \right)^5 \frac{m_0 c^2}{2\hbar} \frac{2^8}{9} \frac{n(n-1)^{2n-2}}{(n+1)^{2n+2}}. \quad (13.75a)$$

т. е. время жизни для атома водорода ( $Z = 1$ ) в состоянии  $2p$  равно:

$$\tau = \frac{1}{A_{21}} \approx 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ сек.}$$



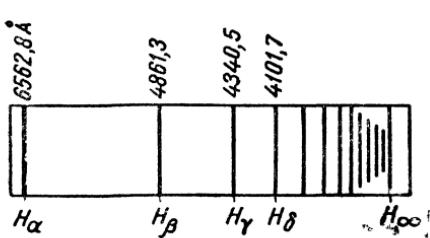
Фиг. 13.3. Спектральные серии атома водорода.

Длины волн, соответствующие указанным переходам, выражены в ангстремах.

один. Помимо обычных переходов, между дискретными уровнями в атоме возможны по существу еще два обратных друг другу процесса, а именно процессы ионизации и захвата. При ионизации электрон переходит с дискретного уровня ( $E < 0$ ), например из низшего состояния, в область положительных энергий ( $E > 0$ ), образующих непрерывный спектр (гиперболические орбиты). Этот процесс происходит с поглощением энергии.

Наоборот, при захвате свободный электрон переходит на один из возможных дискретных уровней, выделяя при этом соответствующую энергию. Для того чтобы перевести электрон из низшего энергетического состояния ( $n = 1$ ) в область  $E > 0$ , необходимо затратить энергию (фиг. 13.3)

$$E_{\text{ион}} = T - E_1 = R\hbar + T, \quad (13.76\text{в})$$



Фиг. 13.4. Спектральная серия Бальмера. Длины волн, соответствующие видимым линиям  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  и  $H_\delta$ , приведены в ангстремах (Å);  $H_\infty$  дает теоретическое положение границы серии.

где  $T = \frac{m_0 v^2}{2}$  — кинетическая энергия электрона, практически не связанного с ядром. Энергия  $E_{\text{ион}}$  определяет так называемую энергию ионизации атома. Своего минимального значения энергия ионизации достигает при  $T = 0$ , что соответствует переводу электрона с уровня  $n = 1$  в состояние непрерывного спектра с минимальной энергией ( $E = 0$ ),

когда электрон может покинуть атом. Для атома водорода

$$E_{\min}^{\text{ион}} = Rh = \frac{e_0^2}{2a_0} = 13,5 \text{ эв.}$$

**Учет движения ядра.** До сих пор все проводимые нами расчеты производились без учета движения ядра. Поэтому построенная выше теория водородоподобного атома будет строгой лишь в случае, когда масса ядра бесконечно большая, что, вообще говоря, в особенности для легких элементов (например, для водорода и гелия) можно принять лишь в первом приближении. Учет движения ядра привел к объяснению ряда экспериментальных фактов.

В случае учета движения ядра классическое выражение для энергии будет равно:

$$E = V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \frac{1}{2m_0} p_1^2 + \frac{1}{2M} p_2^2, \quad (13.77)$$

где  $m_0$  и  $M$  являются соответственно массами электрона и ядра, а  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  их координатами, вместо которых мы введем относительную координату

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (13.78)$$

и координату центра тяжести

$$\mathbf{r}_{\text{ц.т.}} = \frac{m_0 \mathbf{r}_1 + M \mathbf{r}_2}{m_0 + M}. \quad (13.78a)$$

В системе координат, для которой центр тяжести покоится ( $\mathbf{r}_{\text{ц.т.}} = 0$ ), находим:

$$\mathbf{p}_1 = -\mathbf{p}_2 = \mathbf{p},$$

где

$$\mathbf{p}_1 = m_0 \dot{\mathbf{r}}_1, \quad \mathbf{p}_2 = M \dot{\mathbf{r}}_2, \quad \mathbf{p} = m_{\text{пп}} \dot{\mathbf{r}},$$

а приведенная масса может быть найдена из равенства

$$\frac{1}{m_{\text{пп}}} = \frac{1}{m_0} + \frac{1}{M}, \quad \text{т. е.} \quad (13.79)$$

$$m_{\text{пп}} = \frac{m_0}{1 + \frac{m_0}{M}} \approx m_0 \left(1 - \frac{m_0}{M}\right). \quad (13.79a)$$

Вводя в уравнение (13.77) относительную координату  $\mathbf{r}$  и заменяя при переходе к квантовому случаю приведенный импульс соответствующим оператором

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla,$$

мы можем записать волновое уравнение с учетом движения ядра в виде:

$$\left( E - V(r) - \frac{p^2}{2m_{\text{пр}}} \right) \psi(r) = 0, \quad (13.80)$$

которое отличается от соответствующего уравнения Шредингера для атома водорода тем, что вместо массы покоя электрона  $m_0$  следует взять приведенную массу  $m_{\text{пр}}$ .

#### П р и м е ч а н и е.

Все эти преобразования мы заимствуем из классической механики.

Если предположить, что центр тяжести системы не покоятся, то функцию Гамильтона (13.77) можно было бы привести к виду

$$E = V(r) + \frac{p^2}{2m_{\text{пр}}} + \frac{p_{\text{ц.т}}^2}{2m_{\text{сумм}}}, \quad (13.80a)$$

где  $m_{\text{пр}}$  — приведенная масса [см. (13.79)],  $m_{\text{сумм}} = m_0 + M$  — суммарная масса, а  $p_{\text{ц.т}} = m_{\text{сумм}} \cdot r_{\text{ц.т}}$  — общий импульс системы. Из (13.80a) видно, что центр тяжести должен либо двигаться равномерно и прямолинейно, либо покояться, как в нашем случае.

Тогда, полагая  $p_{\text{ц.т}} = 0$ , для функции Гамильтона получаем известное из классической механики выражение

$$E = V(r) + \frac{p^2}{2m_{\text{пр}}}, \quad (13.80b)$$

которое и положено в основу квантового уравнения (13.80).

Поэтому для спектральных уровней мы получим то же самое выражение, как и для покоящегося ядра с заменой постоянной Ридберга  $R = R_{\infty} = \frac{m_0 e_0^4}{2\hbar^3}$  для бесконечной массы ядра ( $M \rightarrow \infty$ ) постоянной Ридберга, соответствующей конечной массе ядра  $M$ :

$$R_m = \frac{m_{\text{пр}} e_0^4}{2\hbar^3} \approx R_{\infty} \left( 1 - \frac{m_0}{M} \right). \quad (13.81)$$

В этом случае несколько численно изменяются и значения для термов:

$$(nl) = \frac{Z^2 R_{\infty}}{n^2} \left( 1 - \frac{m_0}{M} \right). \quad (13.82)$$

Поэтому частота излучения будет определяться выражением

$$\omega_{nn'} = Z^2 R_{\infty} \left( 1 - \frac{m_0}{M} \right) \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (13.83)$$

отличающимся от прежнего [см. (13.74)] наличием множителя

$$\left( 1 - \frac{m_0}{M} \right).$$

В силу зависимости частоты излучения атомов от массы ядра определение атомного веса можно производить не только обычными химическими, но и спектроскопическими методами. Благодаря этому удалось, в частности, доказать существование тяжелого водорода, ионизованных атомов гелия и т. д. Как известно, атомный вес водорода был определен в среднем относительно кислорода на основании химических исследований. Для каждого же атома в отдельности атомный вес был найден с помощью масс-спектрографа.

При этом были получены несколько отличные значения

$$\frac{M_{\text{хим}} - M_{\text{м. сп}}}{M_{\text{хим}}} \cdot 100\% \cong 0,0145\%. \quad (13.84)$$

На основании этого Берджем и Ментцелем было выдвинуто предположение о существовании изотопа водорода — дейтерия  $D = {}^2\text{H}$  (или тяжелого водорода), имеющего атомный вес, в два раза больший, чем у обычного водорода. В самом деле, при определении атомного веса естественной смеси водорода вклад должен внести и дейтерий; в масс-спектрографе же измеряется лишь атомный вес  ${}^1\text{H}$ , поскольку спектральные линии атомов ложатся в другом месте шкалы.

Так же как и водород, дейтерий может вступить в реакцию, образуя, например, так называемую тяжелую воду  $D_2\text{O}$ . Впервые тяжелая вода была открыта Юри и Осборном в 1932 г. Основной метод получения дейтерия — это электролитическое разложение воды. Скорость выделения обычного водорода на катоде значительно превосходит скорость выделения дейтерия, в результате чего происходит значительная концентрация дейтерия в остатке жидкого электролита, где он может быть обнаружен. Ввиду же малого количества тяжелого водорода в естественной воде обнаружить его там почти невозможно. Наличие дейтерия подтверждается спектроскопическими исследованиями, показавшими, что в серии Бальмера ( $n' = 2$ ) наряду с линиями

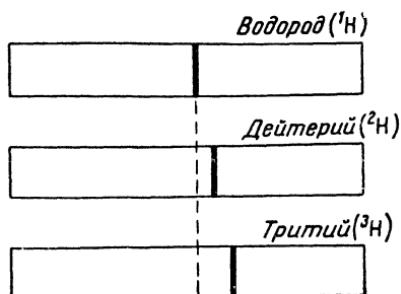
$$\omega_H^{\text{Бальм}} = R_\infty \left( 1 - \frac{1}{1840} \right) \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (13.85)$$

существуют линии (фиг. 13.5), расположенные несколько правее и укладывающиеся в формулу<sup>1</sup>

$$\omega_D^{\text{Бальм}} = R_\infty \left( 1 - \frac{1}{3680} \right) \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (13.86)$$

которую нетрудно получить из (13.83), если положить там массу  $M$  равной удвоенной массе ядра атома водорода и  $Z = 1$ .

<sup>1</sup> Согласно экспериментальным данным  $R_\infty = 2\pi c \cdot 109737$ ,  $R_H = 2\pi c \cdot 109678$ ,  $R_D = 2\pi c \cdot 109707$ .



Фиг. 13.5. Схема относительного расположения спектральных линий атома водорода и его изотопов.

растворяет соли, чем обычная вода. В связи с развитием ядерной физики тяжелая вода приобретает особое значение, так как она является хорошим замедлителем быстрых нейтронов, а также используется как источник получения дейтерия. В настоящее время известен еще один изотоп водорода — тритий  $^3\text{H}$ , ядро которого состоит из двух нейтронов и одного протона. Его соединение с кислородом образуют так называемую тритиевую воду. В природной воде отношение числа атомов трития к числу атомов  $^1\text{H}$  равно примерно  $10^{-18}$ , в то время как отношение числа атомов  $^2\text{H}$  к числу атомов водорода  $^1\text{H}$  равно  $\frac{1}{6800}$ . Тритий в смеси с дейтерием является важнейшим веществом для осуществления термоядерных реакций.

Спектральные линии атома трития несколько сдвинуты как относительно водородных, так и дейтериевых линий (фиг. 13.5) и находятся по формуле:

$$\omega_{\text{T}}^{\text{Бальм}} = R_{\infty} \left( 1 - \frac{1}{5520} \right) \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (13.87)$$

Другим очень важным следствием учета движения ядра было открытие ионизованного атома гелия, обнаруженного впервые спектроскопическим способом на Солнце. При исследовании солнечного спектра была найдена серия линий, располагающихся по закону

$$\omega_{2n_1} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad (13.88)$$

где  $n_1$  принимает значения

$$n_1 = \frac{5}{2}, 3, \frac{7}{2}, 4, \frac{9}{2}, \dots \quad (13.89)$$

Следует заметить, что ввиду большой относительной разницы в массах атома дейтерия и атома водорода они отличаются по своим физическим и химическим свойствам гораздо сильнее, чем изотопы других элементов. Так, например, хотя тяжелая вода внешне и похожа на обыкновенную воду, по физическим свойствам она несколько отличается от обыкновенной. В частности, температуры плавления и кипения ее при 1 атм равны соответственно  $3,81^\circ$  и  $101,4^\circ$ . Она имеет большую вязкость и хуже

Эта серия представляла собой по существу водородную серию Бальмера ( $n_1 = 3, 4, 5, \dots$ ) с рядом промежуточных линий, образующих серию, получившую название серии Пикеринга, характеризующуюся полуцелыми квантовыми числами  $n_1 = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \dots$ . Вначале для объяснения серии Пикеринга предполагали, что водород на Солнце находится в особом состоянии, так что квантовое число  $n$  может принимать полуцелые значения. Однако в дальнейшем оказалось, что экспериментальные линии располагаются правее, нежели это следует из формулы (13.85). Поэтому выдвинутое предположение пришлось оставить. Затем была предложена другая гипотеза, согласно которой обнаруженный спектр обязан своим происхождением однократно ионизованному атому гелия  ${}^4_2\text{He}^+$ , масса ядра которого  $M = 7360 m_0$ , заряд  $Z = 2$ , а частоты согласно (13.83) определяются выражением

$$\omega_{\text{He}} = 2^2 R_{\text{He}} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (13.90)$$

Полагая здесь  $n' = 4$ , приводим (13.90) к виду

$$\omega_{\text{He}} = R_{\text{He}} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{\left(\frac{n}{2}\right)^2} \right), \quad (13.91)$$

где  $n = 5, 6, 7, 8 \dots$ .

Чтобы решить вопрос о том, обязана ли серия Пикеринга излучению атомов водорода (с предположением, что квантовые числа могут принимать полуцелые значения) или излучению ионизированного атома гелия (с нормальным значением квантовых чисел), необходимо было найти экспериментальное значение постоянной Ридберга. В случае водорода

$$R_H = R_\infty \left( 1 - \frac{1}{1840} \right). \quad (13.92)$$

Для атома гелия

$$R_{\text{He}} = R_\infty \left( 1 - \frac{1}{7360} \right). \quad (13.93)$$

Тщательное изучение этого вопроса спектроскопистами подтвердило для постоянной Ридберга значение (13.93), и тем самым однозначно было доказано, что серия Пикеринга представляет собой спектр ионизированного атома гелия.

**\*Атом водорода в квазиклассическом приближении.** В случае эллиптических орбит ( $E < 0$ ) уравнение для радиальной функции атома водорода может быть записано в виде [см. (13.4)]

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left( -A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u = 0, \quad (13.94)$$

где  $u = rR_l$ , а значения коэффициентов  $A$  и  $B$  определены формулой (13.5). Поскольку особенность уравнения (13.94) при  $r \rightarrow 0$ , определяемая членом  $\frac{l(l+1)}{r^2}$ , лежит вблизи потенциального барьера, сшивание решений с помощью функции Бесселя порядка  $1/2$  не может дать хорошего результата, так как в области  $r \rightarrow 0$  нельзя перейти к асимптотике этой функции. Поэтому мы хотим с помощью введения нового аргумента  $r = e^x$  удалить эту особенность из точки  $r \rightarrow 0$  в точку  $x \rightarrow -\infty$ .

Переходя к аргументу  $x$  и вводя новую волновую функцию

$$u = e^{x/2}\chi(x),$$

приведем уравнение (13.94) к виду

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} + e^{2x} \left( -A + 2Be^{-x} - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 e^{-2x} \right) \chi = 0. \quad (13.95)$$

К этому уравнению применима аппроксимация ВКБ, и с помощью формулы (5.75) мы можем найти спектр собственных значений

$$\int_{x_1}^{x_2} e^x \left( -A + 2Be^{-x} - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 e^{-2x} \right)^{1/2} dx = \pi \left( k + \frac{1}{2} \right), \quad (13.96)$$

где  $k = 0, 1, 2, \dots$  — радиальное квантовое число.

Возвращаясь в последнем интеграле к прежней переменной  $r = e^x$ , будем иметь:

$$\int_{r_1}^{r_2} \left( -A + \frac{2B}{r} - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{r^2} \right)^{1/2} dr = \pi \left( k + \frac{1}{2} \right), \quad (13.97)$$

где  $r_1$  и  $r_2 > r_1$  — корни подынтегральной функции.

Вычисляя последний интеграл (точно), найдем:

$$\pi \left( \frac{B}{VA} - l - \frac{1}{2} \right) = \pi \left( k + \frac{1}{2} \right). \quad (13.98)$$

Подставим сюда вместо  $A$  и  $B$  их значения из (13.5) и введем главное квантовое число  $n = l + k + 1$ . Тогда для спектра энергии получим ту же самую формулу, которая была найдена по теории Шредингера [см. (13.20)]

$$\hbar \frac{B}{VA} = \frac{\sqrt{m_0} Ze_0^2}{\sqrt{V - 2E}} = \hbar n.$$

Этот вывод не является случайным, поскольку в теории Шредингера квантовые уровни получаются в членах, пропорциональных  $\hbar^2$ ; а квазиклассический метод позволяет их точно учитывать.

Из формулы (13.97) можно сделать важный вывод о том, что при использовании квазиклассических выражений для центральных сил в орбитальном моменте необходимо сделать замену

$$l(l+1) \rightarrow \left(l + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (13.99)$$

## § 14. УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ЧАСТИЦ СИЛОВЫМ ЦЕНТРОМ

Рассмотрим рассеяние частиц силовым центром, потенциальная энергия которого уменьшается на бесконечности сильнее, чем  $r^{-1}$ .

В этом случае на бесконечности  $r \rightarrow \infty$  волновая функция может быть аппроксимирована плоскими волнами. Предельный случай кулоновского потенциала  $V \sim r^{-1}$  (т. е. сила дальнего действия) также в ряде случаев можно включить в рассматриваемое приближение, поскольку, как было показано выше [см. (13.63а)], искажение плоской волны на бесконечности кулоновским полем дает лишь логарифмический сдвиг фазы, который оказывается несущественным при определении дифференциального эффективного сечения при сравнительно больших углах рассеяния.

**Борновское приближение.** Допустим, что в течение времени  $t \leq 0$  частица была свободной, т. е. двигалась равномерно и прямолинейно с импульсом  $p = \hbar k$  и энергией

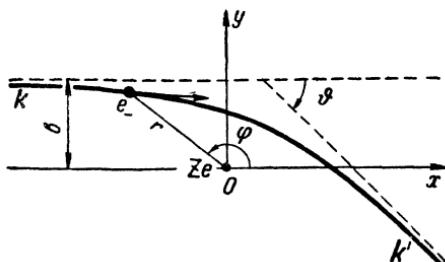
$$E = \frac{p^2}{2m_0} = c\hbar K, \quad \left(K = \frac{k^2}{2k_0}, \quad k_0 = \frac{m_0 c}{\hbar}\right).$$

Начиная с момента времени  $t = 0$ , пусть на нее начинает действовать возмущение, характеризуемое потенциальной энергией  $V(\mathbf{r})$ . Тогда частица обладает определенной вероятностью перейти в другое состояние с импульсом  $p' = \hbar k'$  и энергией  $E' = c\hbar K'$  ( $K' = \frac{k'^2}{2k_0}$ ), т. е. в результате действия возмущения должно произойти рассеяние частицы (фиг. 14.1).

Волновые функции начального и конечного состояний, описывающие свободное движение (пулевое приближение), будут в этом случае равны [см. (4.62)]:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{k}) &= L^{-\frac{3}{2}} e^{-icKt + ik\mathbf{r}}, \\ \psi(\mathbf{k}') &= L^{-\frac{3}{2}} e^{-icK't + ik'\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (14.1)$$

где  $L^3$  — объем основного куба периодичности, а составляющие импульса  $k_i$  и  $k'_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) связаны с целыми числами  $n_i$  и  $n'_i$



Фиг. 14.1. Рассеяние частицы силовым центром:

$\hbar k$  — импульс падающей частицы;  
 $\hbar k'$  — импульс рассеянной частицы;  
 $\theta$  — угол рассеяния;  $O$  — рассеивающий центр.

с помощью соотношений:

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L}, \quad k'_i = \frac{2\pi n'_i}{L}.$$

Волновые функции (14.1) удовлетворяют невозмущенному уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi = 0 \quad (14.2)$$

и являются частным случаем общего его решения

$$\psi = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{k}'} C' e^{-i\mathbf{cK}'t + i\mathbf{k}'\mathbf{r}}, \quad (14.3)$$

где коэффициенты  $C$  и  $C'$  зависят соответственно от импульсов  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ .

При учете энергии возмущения  $V' = V(\mathbf{r})$  решение будем искать по нестационарной теории возмущений, согласно которой следует предположить, что вероятностные коэффициенты  $C'$  должны стать функциями времени. Поскольку в начальный момент времени частица находилась в состоянии  $\mathbf{k}$ , мы должны положить [см. (10.16)]

$$C'(t=0) = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}. \quad (14.4)$$

Тогда для коэффициентов  $C'(t)$  ( $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ ) получаем [см. (10.17)]:

$$C' = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt e^{i\omega_K K t} V_{\mathbf{k}' \mathbf{k}}, \quad (14.5)$$

где

$$V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \int \psi_{\mathbf{k}'}^* V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}} d^3x.$$

Подставляя сюда вместо волновых функций их значение (14.1), найдем после интегрирования по времени

$$C'(t) = \frac{1}{L^3} V_* \frac{1 - e^{i\omega_K t(K' - K)}}{ch(K' - K)},$$

где

$$V_{\mathbf{x}} = \int e^{i\mathbf{k}x} V(\mathbf{r}) d^3x, \quad \mathbf{x} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'. \quad (14.6)$$

Отсюда для вероятности перехода имеем:

$$\omega = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mathbf{k}'} |C'|^2 = \frac{1}{L^6} \sum_{\mathbf{k}'} |V_{\mathbf{x}}|^2 \frac{2 \sin ct (K' - K)}{ch^2(K' - K)}. \quad (14.7)$$

Учитывая далее равенство (10.26)

$$\frac{\sin ct (K' - K)}{\pi (K' - K)} = \delta(K' - K), \quad (14.8)$$

мы приведем (14.7) к виду

$$\omega = \frac{2\pi}{L^6 ch^2} \sum_{\mathbf{k}'} |V_{\mathbf{x}}|^2 \delta(K' - K). \quad (14.9)$$

Наличие  $\delta$ -функции под знаком суммы приводит к сохранению энергии рассеивающейся частицы, т. е.  $K' = K$ . Такое рассеяние называется упругим<sup>1</sup>.

При переходе в равенстве (14.9) от суммы к интегралу мы должны согласно (14.2) использовать соотношение

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = k'^2 dk' d\Omega = k_0 k' dK' d\Omega. \quad (14.10)$$

Обычно рассеяние характеризуют эффективным сечением, равным отношению вероятности перехода  $\omega$  к числу частиц  $N$ , падающих в единицу времени на единицу поверхности  $S = 1 \text{ см}^2$ , перпендикулярной падающему пучку частиц. На эту поверхность в единицу времени, очевидно, попадут те частицы, которые расположены от нее на расстоянии, не превышающем скорости частицы  $v$ , т. е. находящиеся в объеме  $vS = v$ . Это число  $N$  равно произведению плотности числа частиц  $\rho_0 = L^{-3}$  на объем, численно равный скорости частицы

$$N = \frac{v}{L^3} = \frac{c}{L^3} \frac{k}{k_0}. \quad (14.11)$$

С помощью соотношений (14.9) — (14.11) для эффективного сечения рассеяния находим следующее выражение:

$$\sigma = \frac{\omega}{N} = \oint \sigma(\theta, \varphi) d\Omega, \quad (14.12)$$

где подынтегральное выражение, характеризующее число рассеянных частиц, попадающих в телесный угол  $d\Omega$  ( $d\Omega =$

<sup>1</sup> В качестве примера неупругого рассеяния можно привести тормозное излучение, когда при рассеянии электрон испускает фотон, благодаря чему  $K' < K$ .

$= \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  ( $\vartheta$  и  $\varphi$  — сферические углы рассеяния), называется дифференциальным эффективным сечением. Оно равно:

$$\sigma(\vartheta, \varphi) = \left( \frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |V_x|^2. \quad (14.13)$$

В частности, когда рассеивающий центр обладает сферической симметрией, имеем:

$$V_x = \int_0^\infty V(r) r^2 dr \oint e^{i\kappa r} d\Omega',$$

где  $d\Omega'$  — телесный угол в пространстве вектора  $r$ , в то время как в формуле (14.12)  $d\Omega$  — телесный угол в пространстве вектора  $k'$ .

Интегрируя последнее выражение по телесному углу, найдем:

$$V_x = \frac{4\pi}{\kappa} \int_0^\infty r \sin \kappa r V(r) dr.$$

Отсюда видно, что дифференциальное эффективное сечение упругого рассеяния равно:

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2, \quad (14.14)$$

где

$$\kappa = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2k \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad (14.14a)$$

а величина

$$f(\vartheta) = - \frac{2m_0}{\hbar^2 \kappa} \int_0^\infty r \sin \kappa r V(r) dr \quad (14.15)$$

называется амплитудой рассеяния.

Формула (14.14), описывающая упругое рассеяние частицы в первом приближении теории возмущений, носит название борновского приближения.

Заметим, что эта же задача может быть решена и по стационарной теории возмущений, так как потенциальная энергия взаимодействия не зависит от времени. Однако для получения эффективного сечения рассеяния мы использовали нестационарную теорию возмущений, математический аппарат которой обладает большей общностью. Он, в частности, позволяет решать многие задачи современной квантовой электродинамики с учетом взаимодействия электронов с вторично квантованным электромагнитным полем.

Выражение для  $\sigma(\vartheta)$ , найденное по методу теории возмущений, имеет определенные границы применимости. В случае короткодействующих сил (ядерные силы, нейтральный атом, непрони-

циаемая сфера и т. д.), когда ими на расстояниях  $r$  от центра, превышающих некоторый эффективный радиус  $a$ , можно пренебречь, величина эффективного сечения (даже когда эти силы создают барьер, абсолютно непроницаемый для частиц) не может превышать порядка их геометрического сечения (если при этом не возникает резонансного рассеяния, см. ниже). Поэтому для коротковолновых сил находим следующую область применимости метода возмущений:

$$\sigma < \sigma', \quad (14.16)$$

где

$$\sigma' \sim \pi a^2.$$

**Рассеяние на юкавском силовом центре.** Как известно, потенциальная энергия юкавского взаимодействия имеет следующий вид:

$$V = -A \frac{e^{-k_0 r}}{r}, \quad (14.17)$$

где  $A$  — некоторая постоянная, а  $a = \frac{1}{k_0}$  — эффективный радиус действия сил. Взаимодействие (14.17) может найти самое широкое применение.

Этому закону удовлетворяет простейший потенциал ядерных сил (потенциал Юкавы). В этом случае величина  $A = g^2$ , где  $g$  — ядерный заряд, превышающий электрический более чем в 10 раз, а радиус действия ядерных сил равен комптоновской длине волны пи-мезонного поля

$$a = \frac{\hbar}{m_\pi c} \sim 10^{-13} \text{ см.} \quad (14.18)$$

Точно так же при рассеянии быстрых электронов (или альфа-частиц) нейтральным атомом потенциальную энергию, следующую из модели Томаса — Ферми, можно аппроксимировать выражением (14.17)<sup>1</sup>.

В последнем случае величина  $A = Ze_0^2$ , где  $Z$  — порядковый номер атома, а эффективный радиус атома в модели Томаса — Ферми равен [см. ниже (25.65)]:

$$a = \frac{\gamma a_0}{Z^{\gamma_3}}, \quad (14.19)$$

где  $\gamma$  — коэффициент порядка единицы.

Наконец, полагая  $a \rightarrow \infty$ , получаем потенциал кулоновского поля ядра, который также можно рассматривать как частный случай выражения (14.17).

<sup>1</sup> Результаты других аппроксимаций мало отличаются от (14.17) вследствие короткодействующего характера сил, а в задаче рассеяния аппроксимация (14.17) является более удобной для расчета, чем другие,

Подставляя (14.17) в формулу (14.14) и учитывая, что

$$\int_0^\infty r \sin \kappa r V(r) dr = -A \int_0^\infty \sin \kappa r e^{-k_0 r} dr = -A \frac{\kappa}{\kappa^2 + k_0^2},$$

приходим к следующему выражению для дифференциального эффективного сечения упругого рассеяния

$$\sigma(\vartheta) = \frac{4m_0^2 A^2 a^4}{\hbar^4 (\kappa^2 a^2 + 1)^2}. \quad (14.20)$$

Здесь согласно (14.14а)

$$\kappa^2 = 4k^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 4 \frac{p^2}{\hbar^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \quad (14.21)$$

где  $p$  — импульс частицы.

При исследовании формулы (14.20) следует различать два случая:

1. Случай рассеяния сравнительно медленных частиц, когда для любых углов рассеяния  $\kappa a \ll 1$ .

Как видно из формулы (14.20), величина  $\sigma(\vartheta)$  не будет зависеть от угла  $\vartheta$  и становится равной

$$\sigma(\vartheta) = \frac{4m_0^2 A^2 a^4}{\hbar^4}. \quad (14.22)$$

Независимость сечения рассеяния от угла  $\vartheta$  (изотропность) является характерной чертой рассеяния частиц сравнительно низких энергий центром короткодействующих сил.

2. При рассеянии сравнительно быстрых частиц для углов, удовлетворяющих условию  $\kappa a \gg 1$ , дифференциальное эффективное сечение не будет зависеть от величины радиуса действия сил  $a$  и становится равным

$$\sigma(\vartheta) = \frac{4m_0^2 A^2}{\hbar^4 \kappa^4}. \quad (14.23)$$

Отсюда видно, что для таких углов рассеяние на потенциале Юкавы будет таким же, как и при рассеянии на кулоновском центре. Поэтому при рассеянии быстрых электронов или  $\alpha$ -частиц нейтральным атомом на сравнительно большие углы атомные электроны особой роли не играют, а рассеяние определяется лишь потенциалом ядра.

Полагая в (14.20)  $A = Ze_0^2$  и  $\kappa = \frac{2p}{\hbar} \sin \frac{\vartheta}{2}$ , приходим к формуле Резерфорда

$$\sigma(\vartheta) = \frac{Z^2 e_0^4 m_0^2}{4p^4 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}}. \quad (14.24)$$

Из формулы (14.24) видно, что для сил с большим радиусом действия имеет место сильная зависимость сечения от угла рассеяния.

Однако для любых больших значений волнового вектора  $k = \frac{p}{\hbar}$  найдутся такие малые углы  $\vartheta$ , при которых будет выполняться неравенство

$$\frac{2pa}{\hbar} \sin \frac{\vartheta}{2} \ll 1. \quad (14.25)$$

В частности, при  $\vartheta \rightarrow 0$  формула Резерфорда дает для  $\sigma(\vartheta)$  расходящееся значение; в этом случае должен оказаться короткодействующий характер сил, что обусловлено экранирующим действием электронной оболочки. Условие (14.25) в этом случае определяет область, где формула Резерфорда неприменима.

Из равенств (14.19) и (14.20) при  $\vartheta=0$ , т. е. для рассеяния вперед, находим следующее выражение для дифференциального эффективного сечения:

$$\sigma_{\vartheta \rightarrow 0}(\vartheta) = 4\gamma^4 a_0^2 Z^2 \sim a_0^2 Z^2. \quad (14.26)$$

Для полного эффективного сечения согласно (14.21) после интегрирования по углу  $\vartheta$  получим выражение:

$$\sigma = \frac{16\pi m_0^2 A^2 a^4}{\hbar^4} \frac{1}{4k^2 a^2 + 1}. \quad (14.27)$$

Отсюда с помощью формулы (14.16) можно найти следующие пределы применимости метода теории возмущений для нашей задачи в двух крайних случаях:

$$\gamma_1 = \frac{m_0 a}{\hbar^2} \ll 1 \quad \text{при } ka \ll 1, \quad (14.28)$$

$$\gamma_2 = \frac{m}{\hbar^2 k} \ll 1 \quad \text{при } ka \gg 1^1, \quad (14.29)$$

т. е. при условии  $ka \ll 1$  параметром разложения является величина  $\gamma_1$ , а при условии  $ka \gg 1$  — величина  $\gamma_2$ . Только при этих

<sup>1</sup> Критерий (14.29)  $ka \gg 1$  может быть применен и для кулоновского потенциала ( $a \rightarrow \infty$ ). Полагая  $A = Ze_0^2$ ,  $\hbar k = m_0 c \beta = m_0 v$ , найдем, что борновское приближение применимо для не слишком малых скоростей

$$\gamma_2 = \frac{Za}{\beta} \ll 1,$$

где

$$\alpha = \frac{e_0^2}{c\hbar} = \frac{1}{137}$$

— постоянная тонкой структуры.

условиях мы можем ограничиться борновским приближением. В противном случае следует использовать более точные методы решения задачи (см. ниже).

\* **Парциальные эффективные сечения.** Для того чтобы найти эффективное сечение рассеяния не только при малых, но и больших значениях  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  [см. (14.27), (14.28), (14.29)], мы должны решение искать в виде суммы парциальных эффективных сечений, каждое из которых зависит от орбитального квантового числа  $l$ . Тогда мы должны прежде всего падающую плоскую волну

$$\Psi_{\text{пад}} = e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta}, \quad (14.30)$$

распространяющуюся вдоль оси  $z$  со скоростью  $v = \frac{\hbar k}{m_0}$ , разложить по сферическим волнам, т. е. согласно (12.52) представить в виде

$$e^{ikz}_{kr \gg 1} \approx \sum_{l=0}^{\infty} t^l (2l+1) \frac{\sin \left( kr - \frac{\pi l}{2} \right)}{kr} P_l(\cos \theta). \quad (14.31)$$

При наличии потенциальной энергии  $V(r)$  асимптотическое выражение для волновой функции частицы стремится [см. (12.45) и (12.58)] к пределу

$$\Psi_{\text{ac}} \approx \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos \theta) \frac{\sin \left( kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l \right)}{kr}, \quad (14.32)$$

причем в первом приближении фазу  $\delta_l$  можно определить формулой (12.60). Однако в некоторых частных случаях она может быть найдена более точно (см. ниже).

Рассеянная волна, очевидно, равна:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{рассеян}} &= \Psi_{\text{ac}} - \Psi_{\text{пад}} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2ik} P_l(\cos \theta) \left\{ e^{i \left( kr - \frac{\pi l}{2} \right)} [C_l e^{i \delta_l} - t^l (2l+1)] - \right. \\ &\quad \left. - e^{-i \left( kr - \frac{\pi l}{2} \right)} [C_l e^{-i \delta_l} - t^l (2l+1)] \right\}. \end{aligned}$$

Неизвестный коэффициент  $C_l$  может быть найден из условия, что функция  $\Psi_{\text{рассеян}}$  должна представлять собой расходящуюся сферическую волну. Для этого коэффициент при сходящейся сферической волне  $e^{-i \left( kr - \frac{\pi l}{2} \right)}$  необходимо положить равным нулю. Тогда

$$\Psi_{\text{рассеян}} = \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr},$$

Функция  $f(\theta)$  является амплитудой рассеяния [см. (14.15)], для которой по точной теории находим

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta). \quad (14.33)$$

Как известно, дифференциальное эффективное сечение, характеризующее рассеяние частиц на угол  $\theta$ , равно отношению вероятности рассеянной частице пройти в единицу времени через элемент сферической поверхности  $dS = r^2 d\Omega$

$$dW_{\text{рассеян}} = v \Psi_{\text{рассеян}}^* \Psi_{\text{рассеян}} r^2 d\Omega = v |f(\theta)|^2 d\Omega$$

к числу частиц, падающих в единицу времени на единицу поверхности, перпендикулярной их скорости

$$W_{\text{пад}} = v \Psi_{\text{пад}}^* \Psi_{\text{пад}} = v.$$

Отсюда для дифференциального эффективного сечения находим выражение

$$d\sigma = \frac{dW_{\text{рассеян}}}{W_{\text{пад}}} = |f(\theta)|^2 2\pi \sin \theta d\theta. \quad (14.34)$$

Здесь, предполагая аксиальную симметрию рассеивающего поля, мы положили телесный угол равным

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta.$$

Подставляя сюда полученное значение для амплитуды рассеяния и учитывая при интегрировании по углам условие ортоональности для полиномов Лежандра

$$\int_0^\pi P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'},$$

находим следующее выражение для полного эффективного сечения:

$$\sigma = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l, \quad (14.35)$$

где парциальные сечения равны:

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (14.35a)$$

При  $l = 0$  мы имеем  $s$ -рассеяние, при  $l = 1$  —  $p$ -рассеяние и т. д.

Сопоставляя друг с другом формулы (14.35) и (14.33), а также учитывая, что  $P_0(1) = 1$ , докажем так называемую оптическую

теорему

$$\sigma = \frac{2\pi}{ik} [f(0) - f^*(0)] = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f(0),$$

устанавливающую связь между полным эффективным сечением и мнимой частью ( $\operatorname{Im}$ ) амплитуды  $f(\theta)$ , соответствующей рассеянию вперед  $\theta=0$ .

Заметим, что точное выражение для амплитуды рассеяния [см. (14.33)] переходит в приближенное найденное в борновском приближении [см. (14.15)], когда выполняются следующие два условия:

1)  $\delta_l \ll 1$ , и поэтому для амплитуды рассеяния (14.33) можем написать:

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \delta_l P_l(\cos \theta). \quad (14.35b)$$

2) для  $\delta_l$  имеет место приближение (12.60), согласно которому

$$\delta_l = -\frac{\pi m_0}{\hbar^2} \int_0^{\infty} V(r) r J_{l+1/2}^2(kr) dr. \quad (14.36)$$

В самом деле, подставляя (14.36) в равенство (14.35b), находим:

$$f(\theta) = -\frac{\pi m_0}{\hbar^2} \int_0^{\infty} r V(r) dr \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{k} (2l+1) P_l(\cos \theta) J_{l+1/2}^2. \quad (14.37)$$

Принимая во внимание далее соотношение

$$\frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) J_{l+1/2}^2(xr) = \frac{2}{\pi} \frac{\sin xr}{x}, \quad (14.38)$$

где

$$x = 2k \sin \frac{\theta}{2},$$

амплитуду рассеяния (14.35b) можно привести к виду, найденному в борновском приближении [см. (14.15)]

$$f(\theta) = -\frac{2m_0}{x\hbar^2} \int_0^{\infty} r \sin xr V(r) dr. \quad (14.39)$$

\* **Рассеяние потенциальным барьером.** Исследуем рассеяние частиц сферически-симметричным прямоугольным потенциальным барьером, когда потенциальная энергия изменяется по закону:

$$V = \begin{cases} V_0 & \text{при } r < a, \\ 0 & \text{при } r > a. \end{cases} \quad (14.40)$$

Этот пример имеет большое методическое значение, так как в принципе он допускает точные решения и позволяет выйти за рамки борновского приближения.

Конкретно теория рассеяния потенциальным барьером находит свое применение в ядерной физике. При не слишком высоких энергиях результаты исследования с короткодействующими ядерными силами практически не зависят от формы потенциального барьера и в основном зависят от высоты (т. е.  $V_0$ ) и радиуса действия (т. е. расстояния  $a$ ).

Поскольку прямоугольный потенциальный барьер (или потенциальная яма) представляет собой простейшее описание короткодействующих сил, то естественно им и следует аппроксимировать ядерные силы.

Исследуем случай, когда  $ka \ll 1$ . Физически он означает, что дебройлевская длина волны много больше радиуса потенциального барьера

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \gg 2\pi a. \quad (14.41)$$

Прежде всего с помощью приближенной формулы (12.60) найдем фазу  $\delta_l$  рассеяния в зависимости от  $l$ .

При малых значениях  $kr \leq ka$  функцию Бесселя, входящую в (12.60), мы можем представить в виде

$$J_{l+\frac{1}{2}}(kr) \approx \left(\frac{kr}{2}\right)^{l+\frac{1}{2}} \frac{1}{\Gamma(l + \frac{3}{2})} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(kr)^{l+\frac{1}{2}} 2^l l!}{(2l+1)!}. \quad (14.42)$$

Тогда для фазы  $\delta_l$  находим:

$$\delta_l = \delta_0 \frac{3}{2l+3} \left( \frac{2^l l!}{(2l+1)!} \right)^2 (ka)^{2l}, \quad (14.43)$$

где

$$\delta_0 = -\frac{2m_0 V_0}{\hbar^2} \frac{a^3 k}{3}. \quad (14.44)$$

Отсюда видно, что основной вклад вносит  $s$ -волна ( $l=0$ ). Парциальные волны с  $l=1$  ( $p$ -волна),  $l=2$  ( $d$ -волна) и т. д. дают вклад примерно в  $(ka)^{2l}$  меньший по сравнению с  $\delta_0$ , и поэтому в первом приближении ими можно вообще пренебречь.

Эффективное сечение, которое дает  $s$ -волна, согласно (14.35) равно:

$$\sigma_0 = \frac{16\pi m_0^2 V_0^2 a^6}{9\hbar^4}. \quad (14.45)$$

Оно фактически и определяет полное эффективное сечение. Аналогичный результат мы получим, если вычислим  $\sigma$  в борновском приближении с помощью формулы (14.12). Наконец, найдем фазу рассеяния из точных уравнений. При этом мы ограничимся вычислением фазы для  $s$ -волны ( $l=0$ ), которая, как было

указано выше, дает при  $ka \ll 1$  основной вклад в эффективное сечение.

Согласно (12.53) для радиальных функций при наличии потенциальной энергии (14.40) имеем уравнения:

$$\begin{aligned} u'' + k^2 u &= 0 && \text{при } r > a, \\ u'' - \kappa'^2 u &= 0 && \text{при } r < a, \end{aligned} \quad (14.46)$$

где  $u = rR_0$ ,  $k^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} E$ ,

$$\kappa'^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - E) = \kappa^2 - k^2. \quad (14.47)$$

Кроме того, мы введем условие, что

$$V_0 > E > 0. \quad (14.48)$$

Решение уравнений (14.46) можем записать в виде:

$$\begin{aligned} u &= A \sin(kr + \delta_0) && \text{при } r > a, \\ u &= B \sinh \kappa' r && \text{при } r < a. \end{aligned} \quad (14.49)$$

Решения выбраны таким образом, чтобы функция  $u$  при  $r \rightarrow 0$  обратилась бы в нуль.

Приравнивая на границе области  $r = a$  волновые функции и их производные, легко сможем найти искомую  $s$ -фазу

$$\delta_0 = \operatorname{arctg} \left( \frac{ka}{\kappa' a} \operatorname{th} \kappa' a \right) - ka. \quad (14.50)$$

Последнее выражение мы можем упростить при  $\kappa a \gg ka$  ( $V_0 \gg E$ ):

$$\delta_0 \approx ka \left( \frac{\operatorname{th} \kappa a}{\kappa a} - 1 \right), \quad (14.50a)$$

где

$$\kappa a = \sqrt{\frac{2m_0 V_0}{\hbar^2}} a. \quad (14.51)$$

Подставляя (14.50a) в (14.35a) и учитывая, что при  $ka \ll 1$  основной вклад дает  $s$ -рассеяние, найдем следующее выражение для эффективного сечения

$$\sigma_0 = 4\pi a^2 \left( \frac{\operatorname{th} \kappa a}{\kappa a} - 1 \right)^2. \quad (14.52)$$

В случае

$$\kappa a \ll 1 \quad (14.53)$$

можно положить

$$\frac{\operatorname{th} \kappa a}{\kappa a} \approx 1 - \frac{1}{3} (\kappa a)^2.$$

Тогда, подставляя последнее выражение в (14.52), найдем эффективное сечение для  $\sigma_0$ , соответствующее борновскому приближению [см. (14.45)].

При  $\chi a \gg 1$  например ( $V_0 \rightarrow \infty$ ) эффективное сечение (14.52) достигает своего максимального значения

$$\left( \frac{\operatorname{th} \chi a}{\chi a} = \frac{1}{\chi a} \rightarrow 0 \right)$$

и становится равным [см. также (14.16)]

$$\sigma_0 = 4\pi a^2, \quad (14.54)$$

т. е. эффективное сечение в четыре раза превышает классическое значение, равное площади поперечного сечения, образуемого сферическим потенциальным барьером ( $\sigma_{\text{кл}} = \pi a^2$ )<sup>1</sup>.

Выражение (14.54) не может быть получено в борновском приближении. Отсюда мы получаем критерий применимости борновского приближения

$$\chi a \ll 1 \quad \text{или} \quad \frac{2m_0 V_0 a^2}{\hbar^2} \ll 1,$$

который для случая  $\chi a \ll 1$  совпадает с соответствующим выражением, полученным нами выше [см. (14.28)].

Последние формулы легко обобщить на случай рассеяния прямоугольной потенциальной сферически-симметричной ямой. В этом случае в формуле (14.40) следует сделать замену  $V_0 \rightarrow -V_0$ . Если производить вычисления в борновском приближении, то мы получим результат (14.45), поскольку квадрат  $V_0$  при такой замене остается без изменения.

Если производить расчет при больших значениях  $V_0$ , то при изменении знака у  $V_0$  мы должны в формуле (14.50) сделать замену  $\chi \rightarrow i\chi$ .

Тогда для определения нулевой фазы вместо (14.50) находим выражение

$$\delta_0 = \operatorname{arctg} \left( \frac{ka}{\chi' a} \operatorname{tg} \chi' a \right) - ka, \quad (14.55)$$

где

$$\chi'^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 + E) = \chi^2 + k^2.$$

<sup>1</sup> Причина этого на первый взгляд парадоксального результата заключается в том, что рассеяние следует учитывать дважды: первый раз непроникаемой сферой (классический результат), второй раз в теневой области, возникающей благодаря тому, что рассеивающая сфера в пучке падающих частиц вырезает цилиндр с основанием  $\pi a^2$  и нарушает равномерность распространения плоской волны.

Если бы это были частицы, то после прохождения сферы они продолжали бы двигаться равномерно и прямолинейно, оставляя пустым это цилиндрическое пространство. Волны же так распространяться не могут. Они частично начнут заполнять это пространство (дифракция), благодаря чему начнет происходить новое их рассеяние. Это и увеличивает общее выражение для эффективного сечения.

Дифракционные явления сохраняются и при больших энергиях  $ka \gg 1$  ( $\lambda \rightarrow 0$ ), приводя при учете всех парциальных составляющих к удвоенному, по сравнению с классическим, сечению рассеяния  $\sigma = 2\pi a^2$ .

Сопоставляя формулу (14.55) с формулой (14.50), мы видим, что в области малых значений  $\kappa' a$  получим одинаковые значения фаз, а вместе с тем и эффективных сечений.

При возрастании  $V_0$  (а также  $\kappa' a$ ) в случае потенциального барьера величина  $\frac{\operatorname{th} \kappa' a}{\kappa' a}$  монотонно убывает, в то время как соответствующая величина в случае потенциальной ямы  $\frac{\operatorname{tg} \kappa' a}{\kappa' a}$  начнет изменяться периодически в пределах от 0 до  $\infty$ . В частности, при  $\kappa' a = \frac{\pi}{2}$  фаза обращается в единицу ( $\delta_0 = 1$ ), а для эффективного сечения (14.35), соответствующего  $s$ -волне мы получаем резонансное рассеяние<sup>1</sup>

$$\sigma_0 = \frac{4\pi a^2}{k^2 a^2},$$

которое при  $ka \ll 1$  во много раз превышает классическое эффективное сечение. Аналогичные резонансы должны иметь место при рассеянии других гармоник. Однако более детальные вычисления мы здесь опускаем. Основные особенности, которые на этом простом примере были нами установлены в качественном отношении, должны проявляться при рассеянии от потенциалов других короткодействующих сил.

## § 15. СТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ И ЕЕ ПРОСТЕЙШИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

При рассмотрении теории излучения, а также проблемы рассеяния (см. § 10 и § 14) мы использовали метод теории возмущений для нестационарного случая (развитый Дираком). Этот метод позволяет исследовать вопрос о переходе электрона (под действием возмущающей силы) из одного состояния в другое.

В ряде других задач квантовой механики, когда необходимо найти влияние возмущающей силы на изменение энергетического спектра или на изменение волновой функции при условии, что в основном волновом уравнении можно исключить из рассмотрения время, можно воспользоваться стационарной теорией возмущений, развитой Шредингером.

<sup>1</sup> Оно имеет место, когда энергия всей системы (потенциальной ямы и частицы) близка к энергии первого дискретного уровня частицы в потенциальной яме.

**Основные уравнения стационарной теории возмущений.** Изложим метод теории возмущений, применяющийся в случаях стационарных задач, когда гамильтониан системы не зависит от времени. Пусть гамильтониан рассматриваемой системы имеет вид:

$$H = T + V = T + V^0 + V', \quad (15.1)$$

причем здесь энергия возмущения  $V' \ll V^0$ , а основная часть потенциальной энергии  $V^0$  выбрана таким образом, чтобы уравнение Шредингера

$$(E - H)\psi = 0 \quad (15.2)$$

при отбрасывании возмущения  $V'$  ( $V' = 0$ ) имело точное решение, характеризуемое величинами  $E^0$  и  $\psi^0$ . Тогда, обозначая  $T + V^0 = H^0$  (нулевое приближение) и принимая во внимание (15.1), приводим (15.2) к виду

$$(E - H^0 - V')\psi = 0 \quad (15.2a)$$

Задача заключается в том, чтобы из этого уравнения найти (хотя бы приближенно) как значения энергии  $E_n$ , так и соответствующие им волновые функции  $\psi_n$  с учетом энергии  $V'$ . Согласно теории возмущений решения для  $E$  и  $\psi$  ищутся в виде рядов

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^0 + \psi' + \psi'' + \dots, \\ E &= E^0 + E' + E'' + \dots, \end{aligned} \quad (15.3)$$

где  $\psi'$  и  $E'$  — величины первого порядка малости по отношению к  $\psi^0$  и  $E^0$ ,  $\psi''$  и  $E''$  — величины второго порядка малости и т. д.

Как правило, энергию возмущения  $V'$  можно представить как произведение энергии, имеющей порядок  $V$  на некоторый малый параметр  $\lambda$  ( $\lambda \ll 1$ ).

Тогда решения (15.3) должны представлять собой разложения по этому малому параметру  $\lambda$ , т. е.  $E^0$  и  $\psi^0$  не должны зависеть от этого параметра,  $E'$  и  $\psi'$  пропорциональны  $\lambda$ ,  $E''$  и  $\psi''$  пропорциональны  $\lambda^2$  и т. д.

Подставляя (15.3) в (15.2a), получаем:

$$(E^0 + E' - H^0 - V')(\psi^0 + \psi') = 0. \quad (15.4)$$

Группируя члены одного порядка малости, находим:

$$\begin{aligned} [(E^0 - H^0)\psi^0 + [(E' - V')\psi^0 + (E^0 - H^0)\psi']] + \\ + (E' - V')\psi' = 0. \end{aligned} \quad (15.4a)$$

Поскольку мы здесь еще не отбрасывали никаких членов, уравнение (15.4a) является точным.

**Первое приближение.** Чтобы получить первое приближение теории возмущений, следует отбросить в (15.4а) члены второго порядка малости  $(E' - V')\psi'$  и учесть, что для нулевого приближения имеет место уравнение:

$$(E^0 - H^0)\psi^0 = 0. \quad (15.5)$$

Из последнего уравнения могут быть найдены в нулевом приближении все собственные значения

$$E_1^0, E_2^0, E_3^0, \dots, E_n^0, \dots$$

и собственные функции

$$\Psi_1^0, \Psi_2^0, \Psi_3^0, \dots, \Psi_n^0, \dots,$$

связанные между собой соотношением

$$(E_{n'}^0 - H^0)\Psi_{n'}^0 = 0. \quad (15.6)$$

Принимая это во внимание, переходим к исследованию уравнения первого приближения теории возмущений

$$(E^0 - H^0)\psi' = -(E' - V')\psi^0. \quad (15.7)$$

Предположим, что в начальный момент времени система находилась в некотором квантовом состоянии  $n' = n$ . Тогда, в связи с тем, что в нулевом приближении  $E^0 = E_n^0$  и  $\psi^0 = \Psi_n^0$ , при нахождении первого приближения  $E' = E'_n$ ,  $\psi' = \Psi_n'$  получаем:

$$(E_n^0 - H^0)\Psi_n' = -(E'_n - V')\Psi_n^0. \quad (15.7a)$$

Замечая, что любую функцию всегда можно представить в виде разложения по полной системе ортонормированных функций с теми же граничными условиями (в данном случае этой системой являются функции  $\Psi_1^0, \Psi_2^0, \dots, \Psi_n^0$ ) решение для  $\Psi_n'$  будем искать в форме:

$$\Psi_n' = \sum_{n'} C_{n'} \Psi_{n'}^0. \quad (15.8)$$

В (15.8) мы должны определить неизвестные коэффициенты  $C_{n'}$  обобщенного ряда Фурье. Подставляя (15.8) в (15.7а), имеем:

$$\sum_{n'} C_{n'} (E_n^0 - H^0) \Psi_{n'}^0 = -(E'_n - V') \Psi_n^0, \quad (15.9)$$

или, принимая во внимание (15.6), находим:

$$\sum_{n'} C_{n'} (E_n^0 - E_{n'}^0) \Psi_{n'}^0 = -(E'_n - V') \Psi_n^0. \quad (15.9a)$$

**Невырожденный случай.** Если рассматриваемая система является невырожденной, т. е. если каждому собственному зна-

чению энергии  $E_n^0$  соответствует одна и только одна собственная функция  $\Psi_n^0$ , то, умножая уравнение (15.9а) слева на  $\Psi_n^{0*}$  и интегрируя затем по всему пространству, можно привести его к виду

$$\sum_{n'} C_{n'} (E_n^0 - E_{n'}^0) \delta_{nn'} = -E'_n + \int \Psi_n^{0*} V' \Psi_n^0 d^3x. \quad (15.10)$$

Здесь мы учли ортонормированность собственных функций  $\Psi_n^0$

$$\int \Psi_n^{0*} \Psi_n^0 d^3x = \delta_{nn'}.$$

Поскольку величина, стоящая в левой части (15.10), равна нулю (при  $n' = n$ ,  $E_n^0 - E_n^0 = 0$ , а при  $n' \neq n$ ,  $\delta_{nn'} = 0$ ), для искомой дополнительной энергии  $E'_n$  находим выражение (первое приближение):

$$E'_n = V'_{nn}, \quad (15.11)$$

где матричный элемент

$$V'_{nn} = \int \Psi_n^{0*} V' \Psi_n^0 d^3x. \quad (15.11a)$$

Таким образом, дополнительная энергия  $E'_n$  системы естественно оказывается равной среднему значению энергии возмущения  $V'$ .

Следует заметить, что выражение (15.11) для дополнительной энергии  $E'_n$  было получено в результате приравнивания нулю левой части уравнения (15.7а) после его умножения на волновую функцию  $\Psi_n^{0*}$  и интегрирования по всему пространству. Отсюда следует, что правая часть неоднородного уравнения

$$M\psi = f \quad (15.12)$$

должна быть ортогональной к решению соответствующего однородного уравнения  $M\psi^0 = 0$ , т. е.

$$\int \Psi_n^{0*} f d^3x = 0. \quad (15.13)$$

Для того чтобы найти коэффициенты  $C_{n'}$  в уравнении (15.8), воспользуемся формулой (15.9а), которую перепишем в виде

$$\sum_{n''} C_{n''} (E_n^0 - E_{n''}^0) \Psi_{n''}^0 = - (E'_n - V') \Psi_n^0.$$

Тогда, умножая его слева на  $\Psi_{n'}^{0*}$  ( $n' \neq n$ ) и принимая во внимание условие ортонормированности, после интегрирования по всему пространству находим:

$$C_{n'} = \frac{V'_{n'n}}{E_n^0 - E_{n'}^0}, \quad (15.14)$$

где

$$V'_{n'n} = \int \psi_n^{0*} V' \psi_n^0 d^3x. \quad (15.15)$$

Таким образом, для  $\psi'_n$  имеем:

$$\psi'_n = C_n \psi_n^0 + \sum'_{n'} C_{n'} \psi_{n'}^0, \quad (15.16)$$

причем здесь штрих у символа суммы означает, что суммирование ведется по всем  $n'$ , кроме  $n' = n$ . Наконец, неизвестный пока что коэффициент  $C_n$  при волновой функции в нулевом приближении может быть найден из условия нормировки

$$\int \psi_n^* \psi_n d^3x = 1 \quad (15.17)$$

полной волновой функции

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi'_n = C_n^0 \psi_n^0 + \sum'_{n'} C_{n'} \psi_{n'}^0, \quad (15.18)$$

где

$$C_n^0 = 1 + C_n. \quad (15.19)$$

Подставляя (15.18) в (15.17) и оставляя члены не выше первого порядка малости, имеем

$$|C_n|^2 \int \psi_n^{0*} \psi_n^0 d^3x + \sum'_{n'} \left\{ C_n^{0*} C_{n'} \int \psi_n^{0*} \psi_{n'}^0 d^3x + C_{n'}^* C_n^0 \int \psi_{n'}^0 \psi_n^0 d^3x \right\} = 1. \quad (15.20)$$

Отсюда, учитывая условие ортонормированности, с точностью до фазового множителя, который нас не интересует, находим.

$$C_n^0 = 1, \quad (15.21)$$

т. е.

$$C_n = 0.$$

В результате для волновой функции  $\psi_n$  с учетом первого приближения теории возмущений окончательно получаем выражение

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi'_n, \quad (15.22)$$

где

$$\psi'_n = \sum'_{n'} \frac{V'_{n'n}}{E_n^0 - E_{n'}^0} \psi_{n'}^0.$$

Отсюда, а также из (15.11) видно, что как  $\psi'_n$ , так и  $E'_n$  пропорциональны энергии возмущения в первой степени (т. е. пропорциональны параметру  $\lambda$ ).

**Вырожденный случай.** Построим теперь теорию возмущений применительно к вырожденному случаю, когда одному и тому же собственному значению энергии  $E_n^0$  при отсутствии возмущения соответствует  $j$  собственных функций

$$\Psi_{n_1}^0, \Psi_{n_2}^0, \dots, \Psi_{n_j}^0.$$

Тогда, очевидно, любая линейная комбинация этих функций

$$\Psi_n^0 = \sum_{\iota=1}^j C_\iota \Psi_{n_\iota}^0 \quad (15.23)$$

является решением волнового уравнения в нулевом приближении

$$(E_n^0 - H^0) \Psi_n^0 = 0.$$

Как и в случае невырожденных состояний, любое частное решение однородного уравнения (15.6) должно быть ортогональным правой части неоднородного уравнения. Для доказательства этого умножим (15.7а) слева на  $\Psi_{n_\iota}^{0*}$  и проинтегрируем по всему пространству.

Тогда получаем:

$$\int \Psi_{n_\iota}^{0*} (E_n^0 - H^0) \Psi_n^0 d^3x = - \int \Psi_{n_\iota}^{0*} (E'_n - V') \Psi_n^0 d^3x. \quad (15.24)$$

Применяя теорему о перебросе производной [см. (7.9)], имеем:

$$\int \Psi_n' (E_n^0 - H^0) \Psi_{n_\iota}^{0*} d^3x = - \int \Psi_{n_\iota}^{0*} (E'_n - V') \Psi_n^0 d^3x. \quad (15.25)$$

Отсюда, замечая, что  $\Psi_{n_\iota}^{0*}$  является решением уравнения Шредингера  $(E_n^0 - H^0) \Psi_{n_\iota}^{0*} = 0$ , доказываем указанную ортогональность:

$$\int \Psi_{n_\iota}^{0*} (E'_n - V') \sum_{\iota'=1}^j C_{\iota'} \Psi_{n_{\iota'}}^0 d^3x = 0. \quad (15.26)$$

Без ограничения общности можно допустить, что все собственные функции  $\Psi_{n_\iota}^0$  ортонормированы<sup>1</sup>. Тогда, учитывая, что

$$\int \Psi_{n_\iota}^{0*} \Psi_{n_{\iota'}}^0 d^3x = \delta_{n_\iota n_{\iota'}},$$

<sup>1</sup> Если функции  $\Psi_{n_\iota}^0$ , не являются ортонормированными, то путем линейных преобразований из них всегда возможно построить новые функции, обладающие условием ортонормированности.

вместо (15.26) находим уравнение:

$$C_i^0(E'_n - V'_{ii}) = \sum_{i'=1}^l C_{i'}^0 V'_{ii}, \quad (15.27)$$

где

$$V'_{ii} = \int \psi_{n_i}^{0*} V' \psi_{n_i}^0 d^3x, \quad (15.28)$$

$$V'_{ii'} = \int \psi_{n_i}^{*} V' \psi_{n_{i'}}^0 d^3x, \quad (15.29)$$

а штрих у символа суммы означает, что суммирование ведется по всем  $i'$ , кроме  $i' = i$ .

Поскольку индекс  $i$  в (15.27) может принимать любые значения от 1 до  $j$ , для определения искомых неизвестных величин энергии  $E'_n$  и коэффициентов  $C_i^0$  мы получаем систему  $j$  однородных уравнений:

$$\begin{aligned} C_1^0(E'_n - V'_{11}) - C_2^0V'_{12} - \dots - C_i^0V'_{1j} &= 0, \\ -C_1^0V'_{21} + C_2^0(E'_n - V'_{22}) - \dots - C_i^0V'_{2j} &= 0, \\ \vdots &\quad \vdots \\ -C_1^0V'_{il} - C_2^0V'_{i2} - \dots + C_i^0(E'_n - V'_{ii}) &= 0. \end{aligned} \quad (15.30)$$

Поскольку волновая функция  $\psi_n^0$  должна еще удовлетворять условию нормировки

$$\int \Psi_n^{0*} \Psi_n^0 d^3x = 1, \quad (15.30a)$$

то как поправка  $E'_n$  к энергии  $E_n^0$  невозмущенного состояния системы, так и коэффициенты  $C_i^0$  (а тем самым и  $\Psi_n^0$ ) станут при этом однозначно определенными.

В частности, замечая, что система (15.30) имеет нетривиальное решение только в том случае, когда ее определитель равен нулю, для нахождения  $E_n'$  получаем уравнение

$$\begin{vmatrix} (E'_n - V'_{11}), & -V'_{12}, & \dots, & -V'_{1j} \\ -V_{21}, & (E'_n - V'_{22}), & \dots, & -V'_{2j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -V'_{j1}, & -V'_{j2}, & \dots, & (E'_n - V'_{jj}) \end{vmatrix} = \mathbf{0}, \quad (15.31)$$

получившее название векового, унаследовав этот термин из небесной механики.

Если это вексовое уравнение имеет для определения энергии возмущения  $E'_n$  несколько корней (максимальное число их мо-

жет равняться  $j$ ), то каждому из них будут соответствовать совершенно определенные коэффициенты  $C_i^0$ . Благодаря этому учет первого приближения для энергии может понизить или вообще снять кратность вырождения волновой функции уже в нульевом приближении.

**Основы теории дисперсии.** Теория возмущений нашла применение при изучении взаимодействия света с веществом. Дело в том, что результаты, полученные по квантовой теории, отличаются от классических, а экспериментальная проверка дает подтверждение выводов квантовой теории.

Рассмотрим теорию дисперсии (т. е. теорию рассеяния света в среде) для диэлектрических сред, характеризуемых согласно классическим представлениям показателем преломления

$$n = \sqrt{\epsilon},$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость (магнитная проницаемость  $\mu$  при этом положена равной единице:  $\mu = 1$ ). Как известно, если с увеличением частоты света, проходящего через вещество, показатель преломления  $n$  возрастает ( $\frac{dn}{d\omega} > 0$ ), то такая дисперсия называется нормальной. Типичным примером нормальной дисперсии является спектральное разложение видимого света стеклянными или кварцевыми призмами, когда фиолетовые лучи отклоняются от первоначального направления сильнее, чем красные.

Аномальная же дисперсия ( $\frac{dn}{d\omega} < 0$ ) наблюдается в области частот, которые поглощаются средой.

Для определения показателя преломления  $n$  воспользуемся связью между вектором электрической напряженности  $E$  электромагнитного поля, вектором индукции  $D$  и вектором поляризации  $P$ :

$$D = \epsilon E = E + 4\pi P. \quad (15.32)$$

Отсюда, учитывая, что  $\epsilon = n^2$ , находим:

$$P = \frac{n^2 - 1}{4\pi} E. \quad (15.32a)$$

Таким образом, для определения  $n$  нам необходимо, исходя из микроскопических представлений о строении вещества, установить связь между  $P$  и  $E$ <sup>1</sup>.

Перейдем теперь к построению квантовой теории дисперсии. При этом предположим, что все электроны атомов

<sup>1</sup> Согласно определению поляризация  $P$  складывается из электрических моментов атомов в единице объема.

находятся в одном и том же квантовом состоянии  $k$ . Для решения нашей задачи используем метод теории возмущений, поскольку энергия взаимодействия с внешним полем, как правило, мала по сравнению с энергией связи электронов в атоме.

Замечая, что внешняя сила, действующая на электрон, в нерелятивистском случае (т. е. при отбрасывании «магнитной» силы) равна

$$F_x = -e_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t, F_y = F_z = 0,$$

для энергии возмущения получаем выражение<sup>1</sup>

$$V' = e_0 x \mathcal{E}_0 \cos \omega t. \quad (15.33)$$

В связи с этим уравнение Шредингера для электрона запишется в форме

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 - V' \right) \Psi_k(t) = 0, \quad (15.34)$$

где  $H^0$  — гамильтониан в отсутствии возмущения.

Допустим, что при  $V' = 0$  уравнение (15.34) имеет точное решение

$$\Psi_k^0(t) = \Psi_k^0 e^{-(i/\hbar) E_k t} = \Psi_k^0 e^{-i \omega_k t}, \quad (15.35)$$

где  $\Psi_k^0$  и  $E_k$  удовлетворяют уравнению

$$(E_k - H^0) \Psi_k^0 = 0. \quad (15.36)$$

Тогда в соответствии с теорией возмущений решение ищем в виде

$$\Psi_k(t) = \Psi_k^0(t) + \Psi'_k(t). \quad (15.37)$$

Учитывая далее равенство

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 \right) \Psi_k^0(t) = 0, \quad (15.37a)$$

для определения  $\Psi'_k(t)$  (первое приближение) получаем уравнение:

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 \right) \Psi'_k(t) = V' \Psi_k^0(t). \quad (15.38)$$

Подставляя сюда  $V'$  из (15.33), находим:

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 \right) \Psi'_k(t) = \frac{1}{2} e_0 x \mathcal{E}_0 \Psi_k^0 \{ e^{-it(\omega_k - \omega)} + e^{-it(\omega_k + \omega)} \}. \quad (15.38a)$$

Чтобы в этом уравнении исключить время  $t$ , ищем решение  $\Psi'_k(t)$  в форме:

$$\Psi'_k(t) = u e^{-it(\omega_k - \omega)} + v e^{-it(\omega_k + \omega)}. \quad (15.39)$$

<sup>1</sup> Это соответствует условию, что на расстояниях порядка размеров атома электрическое поле можно считать неизменяющимся.

Тогда для определения функций  $u$  и  $v$  получаем уравнения:

$$\{h(\omega_k - \omega) - H^0\} u = \frac{1}{2} e_0 x \mathcal{E}_0 \psi_k^0, \quad (15.40)$$

$$\{h(\omega_k + \omega) - H^0\} v = \frac{1}{2} e_0 x \mathcal{E}_0 \psi_k^0. \quad (15.41)$$

Заметим, что два последних уравнения имеют совершенно одинаковую структуру. Поэтому нам достаточно найти лишь функцию  $u$ . Тогда для вычисления функции  $v$  необходимо заменить  $\omega$  на  $-\omega$ .

Поскольку в уравнение (15.40) время явно не входит, при определении функции  $u$  мы можем воспользоваться методом теории возмущений для стационарных задач, когда решение следует искать в виде разложения по собственным функциям невозмущенной задачи [см. (15.8)]

$$u = \sum_{k''} C_{k''} \psi_{k''}^0, \quad (15.42)$$

где  $\psi_{k''}$  удовлетворяет уравнению

$$(E_{k''} - H^0) \psi_{k''}^0 = 0. \quad (15.43)$$

Из последних равенств находим

$$h \sum_{k''} C_{k''} (\omega_{kk''} - \omega) \psi_{k''}^0 = \frac{e_0 x \mathcal{E}_0}{2} \psi_k^0. \quad (15.43a)$$

Здесь частота излучения

$$\omega_{kk''} = \frac{E_k - E_{k''}}{h}. \quad (15.44)$$

Умножая (15.43a) слева на  $\psi_{k''}^{0*}$  и интегрируя затем по всему пространству с учетом ортонормированности собственных функций для коэффициентов  $C_{k'}$ , получаем выражение:

$$C_{k'} = - \frac{e_0 \mathcal{E}_0}{2h} \frac{x_{k'k}}{\omega_{k'k} + \omega}. \quad (15.45)$$

Подставляя (15.45) в (15.42), находим искомую функцию

$$u = \sum_{k'} \left( - \frac{e_0 \mathcal{E}_0}{2h} \right) \frac{x_{k'k}}{\omega_{k'k} + \omega} \psi_{k'}^0, \quad (15.46)$$

где матричный элемент  $x_{k'k}$  равен:

$$x_{k'k} = \int \psi_{k'}^{0*} x \psi_k^0 d^3x. \quad (15.47)$$

Заменяя в (15.46)  $\omega$  на  $-\omega$ , получаем:

$$v = \sum_{k'} \left( -\frac{e_0 \mathcal{E}_0}{2\hbar} \right) \frac{x_{k'k}}{\omega_{k'k} - \omega} \Psi_{k'}^0. \quad (15.48)$$

Общая же волновая функция  $\psi_k(t)$  согласно (15.37) и (15.39) запишется в виде

$$\Psi_k(t) = e^{-i\omega_k t} \left\{ \Psi_k^0 - \frac{e_0 \mathcal{E}_0}{\hbar} \sum_{k'} \frac{x_{k'k} \Psi_{k'}^0}{\omega_{k'k}^2 - \omega^2} [\omega_{k'k} \cos \omega t - i\omega \sin \omega t] \right\}. \quad (15.49)$$

Определив волновую функцию  $\psi_k(t)$  электрона во внешнем поле, мы легко сможем найти вектор поляризации среды  $\mathcal{P}$ . В самом деле, по классической теории

$$P_x = \mathcal{P} = Np = -Ne_0x,$$

где  $N$  — число атомов в единице объема.

Чтобы это выражение обобщить на квантовый случай, вместо  $p$  следует взять его среднее значение. Тогда

$$\mathcal{P} = N \langle p \rangle = -Ne_0 \int \Psi_k^*(t) x \Psi_k(t) d^3x. \quad (15.50)$$

Подставляя сюда  $\Psi_k(t)$  из (15.49) и оставляя только члены первого порядка малости относительно  $\mathcal{E}_0$ , находим:

$$\mathcal{P} = \frac{2Ne_0^2}{\hbar} \sum_{k'} \frac{\omega_{k'k} |x_{k'k}|^2}{\omega_{k'k}^2 - \omega^2} \mathcal{E}_0 \cos \omega t. \quad (15.51)$$

При выводе этого соотношения мы учли, что

$$\int \Psi_k^* x \Psi_k^0 d^3x = \int |\Psi_k^0|^2 x d^3x = 0,$$

поскольку подынтегральная функция является нечетной функцией  $x$ . Сравнивая (15.51) с (15.32a), получаем дисперсионную формулу

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \frac{2Ne_0^2}{\hbar} \sum_{k'} \frac{\omega_{k'k} |x_{k'k}|^2}{\omega_{k'k}^2 - \omega^2}. \quad (15.52)$$

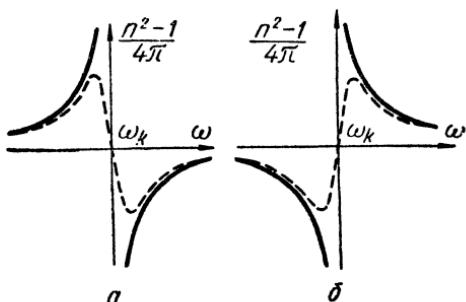
Вводя новую переменную

$$f_{k'k} = \frac{2m_0}{\hbar} \omega_{k'k} |x_{k'k}|^2, \quad (15.53)$$

получившую название силы осциллятора, преобразуем равенство (15.52) к виду

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \frac{Ne_0^2}{m_0} \sum_{k'} \frac{f_{k'k}}{\omega_{k'k}^2 - \omega^2}. \quad (15.54)$$

Заметим, что если бы с самого начала была учтена квантовым путем сила радиационного трения, то для частот  $\omega$ , близких



Фиг. 15.1. Кривые дисперсии.

*a* — положительная дисперсия ( $\omega_k = \omega_{k'k}$ );  
*b* — отрицательная дисперсия ( $\omega_k = \omega_{kk'}$ ).

к  $\omega_{k'k}$ , мы имели бы (аналогично классическому случаю) в области аномальной дисперсии конечное значение для  $n^2$  (фиг. 15.1 *a* — штриховая линия).

Формула (15.54) напоминает по своей структуре классическое выражение. Однако по сути дела квантовые результаты принципиально отличаются от классических. В самом деле, согласно квантовой теории аномальная дисперсия лежит в области частот, соответствующих разрешенным переходам, а не в области собственной механической частоты колебаний электрона, как это вытекает из классической теории. Такой вывод следует из того, что в дисперсионной формуле (15.54) существенную роль играет сила осциллятора  $f_{k'k}$ , определяемая матричным элементом  $x_{k'k}$  [см. (15.53)], характеризующим правила отбора, т. е. разрешенные переходы.

Д. С. Рождественский, используя так называемый метод крюков, экспериментально подтвердил эти выводы квантовой теории.

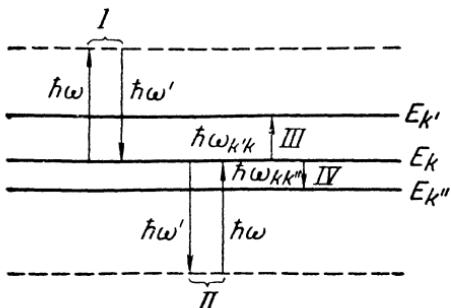
Вторым очень важным отличием квантовых результатов от классических является то, что согласно квантовой теории наряду с обычной положительной дисперсией может также существовать еще и отрицательная дисперсия (фиг. 15.1 *b*), не имеющая классического аналога.

Действительно, если рассеяние света происходит на возбужденных атомах, то следует учитывать состояния с  $E_k > E_{k'}$ , для которых

$$f_{k'k} \sim \omega_{k'k} = \frac{E_{k'} - E_k}{\hbar} < 0.$$

Для этих состояний дисперсионная формула (15.54) принимает вид:

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = - \frac{Ne_b^2}{m_0} \sum_{k'} \frac{|f_{k'k}|}{\omega_{k'k}^2 - \omega^2}, \quad (15.55)$$



Фиг. 15.2. Энергетическая схема рассеяния фотонов:

$\hbar\omega$  — энергия падающего фотона;  $\hbar\omega'$  — энергия рассеянного фотона;  $I$ ,  $II$  — упругое рассеяние фотона ( $\hbar\omega \neq \hbar\omega_{kk'}$  и  $\hbar\omega \neq \hbar\omega_{kk''}$ );  $III$ ,  $IV$  — вынужденные переходы ( $\hbar\omega \sim \hbar\omega_{kk'}$  или  $\hbar\omega_{kk''}$ ).

а кривая дисперсии изображается пунктирной линией на фиг. 15.1 б.

Экспериментально явление отрицательной дисперсии было обнаружено Ладенбургом. Таким образом, и этот вывод квантовой теории также получил свое подтверждение.

Найдем значение силы осциллятора  $f_{k'k}$ , а следовательно, и дисперсионную формулу в случае гармонического осциллятора. Замечая, что при этом отличными от нуля будут только матричные элементы [см. (10.67)]

$$x_{k+1, k} = \sqrt{\frac{\hbar(k+1)}{2m_0\omega_0}} \quad \text{и} \quad x_{k-1, k} = \sqrt{\frac{\hbar k}{2m_0\omega_0}}, \quad (15.56)$$

которым соответствуют квантовые частоты излучения, «случайно» совпадающие с соответствующими механическими частотами колебаний

$$\omega_{k+1, k} = \omega_0 \quad \text{и} \quad \omega_{k-1, k} = -\omega_0, \quad (15.57)$$

находим

$$f_{k+1, k} = (k+1), \quad f_{k-1, k} = -k, \quad (15.58)$$

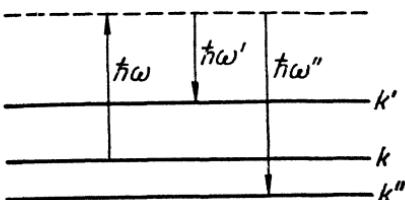
т. е.

$$\sum_k f_{k'k} = 1. \quad (15.59)$$

Поэтому дисперсионная формула (15.54) запишется в виде

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \frac{Ne_0^2}{m_0} \frac{k+1}{\omega_0^2 - \omega^2} - \frac{Ne_0^2}{m_0} \frac{k}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{Ne_0^2}{m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (15.60)$$

Отсюда следует, что в этой частной задаче квантовая и классическая теории дают для показателя преломления  $n$  одно и то же значение. Явление отрицательной дисперсии здесь не наблюдается. Это связано с тем обстоятельством, что для гармонических осцилляторов область отрицательной дисперсии, благодаря тому что  $|\omega_{k+1, k}|^2 = |\omega_{k-1, k}|^2$ , совпадает с соответствующей областью положительной дисперсии, которая ее и перекрывает,



Фиг. 15.3. Комбинационное рассеяние света:

$\hbar\omega$  — энергия падающего фотона;  $\hbar\omega'$  и  $\hbar\omega''$  — энергии рассеянных фотонов, отвечающие «стоксовых» и «антистоксовых» линиям.

**Комбинационное рассеяние света.** Проанализируем явление дисперсии с точки зрения энергетической схемы.

Предположим, что на атом, обладающий всего лишь тремя уровнями  $E_{k''} < E_k < E_{k'}$  (фиг. 15.2), падает фотон с энергией

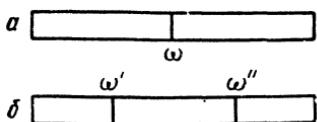
$$\varepsilon = \hbar\omega.$$

Вообще говоря, рассеяние этого фотона представляет собой эффект второго порядка и может происходить двояким путем: 1) вначале произойдет поглощение падающего фотона (при этом электрон, находящийся в начальный момент на уровне  $k$ , перейдет в некоторое промежуточное состояние, которое, вообще говоря, может быть и запрещенным<sup>1</sup> (фиг. 15.2, I), а затем испускание рассеянного фотона; 2) сначала атом испустит фотон (фиг. 15.2, II), а потом только произойдет поглощение падающего фотона. Если электрон после этих двух процессов возвратится в свое прежнее состояние, то согласно закону сохранения энергии частота  $\omega'$  рассеянного фотона равна частоте падающего фотона  $\omega$ .<sup>2</sup>

Может оказаться, что из промежуточного состояния электрон перейдет не на начальный уровень  $k$ , а на уровень  $k'$ , лежащий выше, или на уровень  $k''$ , лежащий ниже, чем уровень  $k$  (фиг. 15.3). Тогда частота рассеянного света ( $\omega'$  или  $\omega''$ ) не будет равна частоте  $\omega$  падающего света. В таких случаях говорят о так называемом комбинационном рассеянии, или раман-эффекте. Экспериментально комбинационное рассеяние света впервые было обнаружено в жидкостях индийским физиком Раманом, а в твердых телах — советскими физиками Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом (1928).

<sup>1</sup> Точнее, в промежуточных состояниях закон сохранения энергии может нарушаться. Только в окончательном результате этот закон должен выполняться.

<sup>2</sup> В случае резонанса ( $\omega \approx \omega_{k'k}$ ) наряду с рассеянием фотоны могут также поглощаться, а электроны в атоме совершают вынужденные переходы. Вероятность вынужденных переходов определяется коэффициентом Эйнштейна  $B_{kk'}$  (фиг. 15.2, III). Наличие внешнего поля может также усилить переходы сверху вниз. Тогда наряду со спонтанным появляется еще и вынужденное излучение, пропорциональное коэффициенту  $B_{kk}$  (фиг. 15.2, IV).



Фиг. 15.4. Наложение молекулярных частот на частоту падающего света:

*a* — спектральная линия  $\omega$  без учета молекулярных колебаний;  
*b* — смещение спектральной линии, обусловленное молекулярными колебаниями:  $\omega' = \omega - \omega_{kk'}$ ,  $\omega'' = \omega + \omega_{kk''}$ .

ваемые антистоксовые линии (смещение происходит в сторону «фиолетовой» части спектра)

$$\omega'' = \omega + \omega_{kk''} > \omega, \quad (15.61a)$$

причем они могут появиться только в том случае, когда свет рассеивается на возбужденных атомах (фиг. 15.4).

Важную роль комбинационное рассеяние играет при исследовании строения молекул. В самом деле, ротационные и вибрационные (а также вибрационно-ротационные) спектры расположены в глубокой инфракрасной области (см. § 12) и поэтому труднодоступны наблюдению. Изучая же комбинационное рассеяние, можно иметь дело с видимым светом и судить о спектре молекул лишь по изменению частоты в результате рассеяния.

\* **Эффект Штарка.** Если атом поместить в постоянное электрическое поле, то его спектральные линии, вообще говоря, могут расщепляться. Такое явление было обнаружено в 1913 г. в опытах Штарка.

Эффект Штарка не нашел своего объяснения в классической теории, и только квантовая механика позволила построить теорию этого эффекта.

В самом деле, согласно классическим представлениям движение электрона в атоме всегда можно разложить на три взаимно ортогональных колебания. Направим ось  $z$  параллельно постоянному электрическому полю  $E$  ( $E_x = E_y = 0$ ,  $E_z = \mathcal{E}$ ). Тогда для описания колебаний по оси  $z$ <sup>1</sup> получаем уравнение ( $e = -e_0$ ):

$$m_0 \ddot{z} + m_0 \omega_0^2 z = -e_0 \mathcal{E}, \quad (15.62)$$

<sup>1</sup> На остальные два колебания по осям  $x$  и  $y$ , перпендикулярным к  $E$ , электрическое поле не действует.

Как видно из фиг. 15.3, частота рассеянного фотона в раман-эффекте может быть как меньше, так и больше частоты падающего.

В первом случае линии

$$\omega' = \omega - \omega_{kk'} < \omega, \quad (15.61)$$

называемые стоксовыми линиями (смещение происходит в сторону «красной» части спектра), соответствуют возбуждению атома, так как в результате рассеяния атом оказывается в энергетически более высоком состоянии.

Во втором случае возникают так называемые антистоксовые линии (смещение происходит в сторону «фиолетовой» части спектра)

где  $m_0$  — масса электрона, а  $\omega_0$  — круговая частота его колебаний.

Нетрудно видеть, что решение уравнения (15.62) имеет вид:

$$z = -\frac{e_0 \mathcal{E}}{m_0 \omega_0^2} + A \cos(\omega_0 t + \varphi). \quad (15.63)$$

Таким образом, действие постоянной силы ( $-e_0 \mathcal{E}$ ) по классической теории приводит лишь к изменению положения точки равновесия системы, но никоим образом не оказывается на частоте колебаний. Следовательно, в соответствии с классическими представлениями частота излучения атомов, определяемая частотой механических колебаний атомных электронов, вопреки экспериментам, не должна зависеть от того, помещен ли атом в электрическое поле или нет.

Рассмотрим теперь эффект Штарка, основываясь на квантовых представлениях.

Существуют линейный и нелинейный штарк-эффект. Первый из них характерен лишь для водородоподобных атомов. Это связано с тем обстоятельством, что для водородоподобных атомов имеет место вырождение не только по магнитному квантовому числу  $m$ , но и по орбитальному квантовому числу  $l$  (см. § 13), что и обуславливает линейный штарк-эффект. Для всех же других атомов вырождение по  $l$  отсутствует, и поэтому для них линейный эффект Штарка не наблюдается.

Исследуем более подробно теорию линейного штарк-эффекта для атома водорода. Для примера ограничимся рассмотрением второго квантового уровня ( $n=2$ )<sup>1</sup>.

Поскольку внешнее электрическое поле ( $\mathcal{E}$ ) (в опытах оно имело порядок  $10^4$ — $10^5$  в/см) много меньше внутриатомного, создаваемого ядром и равного

$$\mathcal{E}_{яд} = \frac{e_0}{a_0^2} \approx 5 \cdot 10^9 \text{ в/см}$$

(здесь  $a_0$  — радиус первой боровской орбиты), для решения поставленной задачи можно использовать теорию возмущений, относящуюся к вырожденному случаю, причем в качестве возмущения  $V'$  мы должны взять потенциальную энергию электрона во внешнем электрическом поле

$$V' = e_0 \mathcal{E} z.$$

В невозмущенном состоянии электрон имеет энергию [см. (13.33)]

$$E_2^0 = -\frac{R\hbar}{4}, \quad (15.64)$$

<sup>1</sup> Первый квантовый уровень ( $n=1$ ) является невырожденным и поэтому не будет расщепляться.

которой соответствуют четыре волновые функции:

$$\Psi_1^0 = \Psi_{2,0,0} = R_{20}(r) Y_0^0 = f_1(r), \quad (15.65)$$

$$\Psi_2^0 = \Psi_{2,1,0} = R_{21}(r) Y_1^0 = f_2(r) z, \quad (15.66)$$

$$\Psi_3^0 = \Psi_{2,1,1} = R_{21}(r) Y_1^1 = f_2(r) \frac{x+iy}{\sqrt{2}}, \quad (15.67)$$

$$\Psi_4^0 = \Psi_{2,1,-1} = R_{21}(r) Y_1^{-1} = -f_2(r) \frac{x-iy}{\sqrt{2}}. \quad (15.68)$$

Здесь сферические координаты мы заменили декартовыми

$$\cos \vartheta = \frac{z}{r}, \quad \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} = \frac{x \pm iy}{r}$$

и ввели обозначения

$$\begin{aligned} f_1(r) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{20}(r), \\ f_2(r) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{R_{21}(r)}{r}. \end{aligned} \quad (15.69)$$

Общая же волновая функция электрона при этом равна

$$\Psi^0 = \sum_{i=1}^4 C_i^0 \Psi_i^0. \quad (15.70)$$

Очевидно, поскольку в рассматриваемом случае кратность вырождения равна четырем ( $j=4$ ), для определения неизвестных коэффициентов  $C_i^0$  и поправки  $E'_2$  к энергии  $E_2^0$  невозмущенного состояния согласно (15.30) имеем следующую систему четырех уравнений:

$$\begin{aligned} C_1^0(E'_2 - V'_{11}) - C_2^0 V'_{12} - C_3^0 V'_{13} - C_4^0 V'_{14} &= 0, \\ -C_1^0 V'_{21} + C_2^0(E'_2 - V'_{22}) - C_3^0 V'_{23} - C_4^0 V'_{24} &= 0, \\ -C_1^0 V'_{31} - C_2^0 V'_{32} + C_3^0(E'_2 - V'_{33}) - C_4^0 V'_{34} &= 0, \\ -C_1^0 V'_{41} - C_2^0 V'_{42} - C_3^0 V'_{43} + C_4^0(E'_2 - V'_{44}) &= 0, \end{aligned} \quad (15.71)$$

где

$$V'_{i'i} = \int \Psi_{i'}^0 V' \Psi_i^0 d^3x = e_0 \mathcal{E} \int \Psi_{i'}^0 z \Psi_i^0 d^3x. \quad (15.72)$$

При интегрировании по объему матричные элементы  $V'_{11}$ ,  $V'_{22}$ ,  $V'_{33}$ ,  $V'_{13}$ ,  $V'_{23}$ ,  $V'_{14}$ ,  $V'_{24}$  и  $V'_{34}$  обращаются в нуль, так как подынтегральное выражение каждого из них будет обязательно нечетной функцией относительно хотя бы одной из координат:  $z$ ,  $x$  или  $y$ . Только матричные элементы

$$V'_{12} \text{ и } V'_{21} = V'_{12},$$

являющиеся четными функциями трех координат, отличны от нуля

$$V'_{12} = V'_{21} = e_0 \mathcal{E} \int f_1(r) f_2(r) z^2 d^3x. \quad (15.73)$$

Подставляя сюда вместо  $f_1(r)$  и  $f_2(r)$  их значения (15.69) и замечая, что в соответствии с (13.28а)

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2} a_0^{5/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}},$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{5/2}} r e^{-\frac{r}{2a_0}},$$

после интегрирования (15.73) по углам  $\vartheta$  и  $\varphi$  (при этом необходимо учесть, что  $z = r \cos \vartheta$ ) находим:

$$V'_{12} = V'_{21} = \frac{e_0 \mathcal{E}}{24a_0^4} \int_0^\infty r^4 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}} dr. \quad (15.73a)$$

Далее, принимая во внимание равенство

$$\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^s d\rho = \Gamma(s+1),$$

получаем

$$V'_{12} = V'_{21} = -3e_0 \mathcal{E} a_0. \quad (15.74)$$

Пользуясь найденными значениями матричных элементов  $V'_{12}$ , для определения поправки  $E'_2$  согласно (15.31) имеем вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} E'_2 & 3a_0 e_0 \mathcal{E} & 0 & 0 \\ 3a_0 e_0 \mathcal{E} & E'_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E'_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E'_2 \end{vmatrix} = 0, \quad (15.75)$$

которое можно также представить в виде

$$E'^2 (E'^2 - 9a_0^2 e_0^2 \mathcal{E}^2) = 0. \quad (15.75a)$$

Это уравнение имеет четыре корня:

$$E'^{(1)}_2 = -3a_0 e_0 \mathcal{E},$$

$$E'^{(2)}_2 = 3a_0 e_0 \mathcal{E},$$

$$E'^{(3)}_2 = E'^{(4)}_2 = 0,$$

$$(15.76)$$

причем каждому из них согласно (15.71) должно соответствовать вполне определенное значение коэффициентов:

$$\begin{aligned} C_1^{(1)} &= C_2^{(1)}; & C_3^{(1)} = C_4^{(1)} = 0, \\ C_1^{(2)} &= -C_2^{(2)}; & C_3^{(2)} = C_4^{(2)} = 0, \\ C_1^{(3)} &= C_2^{(3)} = 0; & C_3^{(3)}, \quad C_4^{(3)} \neq 0, \\ C_1^{(4)} &= C_2^{(4)} = 0; & C_3^{(4)}, \quad C_4^{(4)} \neq 0. \end{aligned} \quad (15.77)$$

Здесь верхний индекс  $j$  коэффициентов  $C_j^0 = C_j^0$  указывает, к какому решению (корню) уравнения (15.76) они принадлежат.

Таким образом, состоянию с энергией

$$E_2^{(1)} = E_2^0 + E_2'^{(1)} = -\frac{R\hbar}{4} - 3e_0a_0\mathcal{E} \quad (15.78)$$

в нулевом приближении согласно (15.70) и (15.77) соответствует волновая функция

$$\psi^{0(1)} = C_1^{(1)}(\Psi_{2,0,0} + \Psi_{2,1,0}),$$

которая, если учесть еще условие нормировки

$$\int \psi^{0(1)*}\psi^{0(1)} d^3x = 1,$$

принимает вид

$$\psi^{0(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2,0,0} + \Psi_{2,1,0}). \quad (15.79)$$

Аналогично нетрудно показать, что состояние с энергией

$$E_2^{(2)} = E_2^0 + E_2'^{(2)} = -\frac{R\hbar}{4} + 3a_0e_0\mathcal{E} \quad (15.80)$$

имеет в нулевом приближении функцию

$$\psi^{0(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2,0,0} - \Psi_{2,1,0}). \quad (15.81)$$

Для описания состояний с энергией

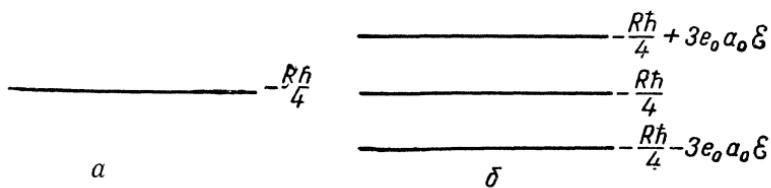
$$E_2^{(3)} = E_2^{(4)} = -\frac{R\hbar}{4},$$

которые электрическое поле в первом приближении не возмущает, с одинаковым успехом можно пользоваться как функцией

$$\psi^{0(3)} = \Psi_{2,1,1} \quad (m=1),$$

так и функцией

$$\psi^{0(4)} = \Psi_{2,1,-1} \quad (m=-1)$$



Фиг. 15.5. Расщепление второго спектрального терма атома водорода в электрическом поле (линейный эффект Штарка):

*a* — энергетический уровень без поля ( $\mathcal{E}=0$ ); *б* — энергетические уровни в поле ( $\mathcal{E} \neq 0$ ).

или же их линейной комбинацией, поскольку система при  $m = \pm 1$  остается вырожденной даже при наличии электрического поля.

Качественно эффект Штарка для  $n=2$  можно интерпретировать следующим образом: в силу того, что при  $n=2$  волновая функция (фиг. 12.1) не обладает центральной симметрией, у атома появляется электрический момент  $p$ . Благодаря этому атом, помещенный в электрическое поле

$$(E_x = E_y = 0, E_z = \mathcal{E}),$$

приобретает дополнительную энергию (фиг. 15.5):

$$V' = - (pE) = - p\mathcal{E} \cos \gamma, \quad (15.82)$$

где  $\gamma$  — угол между направлением электрического дипольного момента атома и осью  $z$ , т. е. направлением  $E$ .

Сравнивая это выражение с (15.76), мы видим, что электрический момент атома равен  $p = 3a_0e_0$ .

В случае первого ( $\Psi^{(1)}$ ) и второго ( $\Psi^{(2)}$ ) решения момент атома  $p$  направлен соответственно параллельно ( $\gamma=0$ ) или антипараллельно ( $\gamma=\pi$ ) электрическому полю; в третьем ( $\Psi^{(3)}$ ) и четвертом ( $\Psi^{(4)}$ ) случаях — перпендикулярно к нему ( $\gamma = \pm \frac{\pi}{2}$ ), благодаря чему никакой дополнительной энергии не возникает.

Иными словами, причиной, обусловливающей линейный эффект Штарка, является присущий атому водорода при  $n=2$  электрический момент  $p$ .

Результаты, полученные на основе квантовой механики, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными только в слабых полях ( $\mathcal{E} \sim 10^4$  в/см). В более сильных полях ( $\mathcal{E} \sim 10^5$  в/см) появляется дополнительное расщепление (квадратичный эффект Штарка), вызванное снятием вырождения по магнитному квантовому числу  $m$ . Наконец, в полях, напряженность которых превышает величину  $10^5$  в/см, эффект Штарка

вообще исчезает. Это связано с появлением автоионизации атомов, т. е. с вырыванием электронов, находящихся на возбужденных уровнях.

\* **Ангармонический осциллятор.** Прежде всего найдем поправку к энергии системы во втором приближении теории возмущений.

Ограничивааясь в разложениях волновой функции  $\psi$  и энергии  $E$  [см. (15.3)] членами до второго порядка малости включительно и подставляя их в уравнение Шредингера (15.2а), получаем для второго приближения

$$(E_n^0 - H^0) \psi_n'' = - (E'_n - V') \psi_n' - E_n'' \psi_n^0. \quad (15.83)$$

Учитывая, что решение  $\psi_n^{0*}$  однородного уравнения должно быть ортогональным к правой части и что выражение для  $\psi_n'$  задается формулой (15.22), находим:

$$\int \psi_n^{0*} \psi_n' d^3x = 0,$$

$$E_n'' = \int \psi_n^{0*} V' \psi_n' d^3x = \sum_{n'}' \frac{|V'_{n'n}|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0}. \quad (15.84)$$

Здесь значение для  $V'_{n'n}$  определяется формулой (15.15). При этом мы воспользовались равенством

$$V'_{nn'} = V'^*_{n'n},$$

имеющим место для эрмитовых операторов.

Заметим, что поправка (15.84) второго приближения к энергии наинизшего состояния всегда отрицательна, поскольку все остальные уровни  $E_{n'}^0$  лежат выше  $E_n^0$ , т. е.  $E_{n'}^0 > E_n^0$ .

Применим полученную формулу для определения энергетического спектра ангармонического осциллятора.

Допустим, что частица находится в потенциальной яме с потенциальной энергией  $V(x)$ .

Поместим точку положения равновесия в начале координат  $V'(x)=0$  (при  $x=0$ ) и возьмем такой отсчет потенциальной энергии, чтобы в точке равновесия она обращалась бы в нуль ( $V(0)=0$ ). Тогда, раскладывая потенциальную энергию в ряд, найдем:

$$V(x) = V(0) + xV'(0) + \frac{x^2}{2} V''(0) + \frac{x^3}{3!} V'''(0) + \frac{x^4}{4!} V^{IV}(0) + \dots$$

Учитывая, что  $V(0) = V'(0) = 0$ , и полагая (в случае устойчивого равновесия в точке  $x = 0$ )

$$\frac{1}{2}V''(0) = -\frac{m_0\omega^2}{2} < 0; \quad \frac{1}{3!}V'''(0) = \alpha, \quad \frac{1}{4!}V^{IV}(0) = \beta,$$

т. е. решая задачу не в нулевом приближении, а с учетом членов второго порядка, мы будем иметь так называемый ангармонический осциллятор, нашедший применение в теории молекул.

Уравнение Шредингера для ангармонического осциллятора принимает вид:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E - \frac{m_0\omega^2x^2}{2} - V' \right) \Psi = 0, \quad (15.85)$$

где энергия возмущений  $V' = \alpha x^3 + \beta x^4$ , а постоянные  $\alpha$  и  $\beta$  не зависят от  $\hbar$ .

Найдем энергию возмущений с учетом членов порядка  $\hbar^2$ . Как известно, энергия гармонического осциллятора (нулевое приближение) равна:

$$E_n^0 = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (15.86)$$

Рассматривая энергию  $V'$  как энергию возмущения, в первом приближении находим:

$$E'_n = V'_{nn} = \alpha(x^3)_{nn} + \beta(x^4)_{nn}. \quad (15.87)$$

Легко показать, что

$$(x^3)_{nn} = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n|^2 x^3 dx = 0,$$

поскольку подынтегральное выражение — нечетная функция.

При вычислении же матричного элемента  $\beta(x^4)_{nn}$  можно воспользоваться правилом умножения матричных элементов [см. (8.89)]. Тогда будем иметь:

$$(x^4)_{nn} = \sum_k (x^2)_{nk} (x^2)_{kn} = ((x^2)_{n,n-2})^2 + ((x^2)_{n,n})^2 + ((x^2)_{n,n+2})^2.$$

Подставляя сюда значения для  $(x^2)_{nk}$  из (10.75), находим для энергии возмущения в первом приближении  $E'_n$  следующее выражение:

$$E'_n = \frac{3}{2} \hbar^2 \frac{\beta}{m_0^2 \omega^2} \left( n^2 + n + \frac{1}{2} \right). \quad (15.88)$$

Однако наша задача решена еще не до конца, так как вклад, вносимый первым членом энергии возмущения  $\alpha x^3$ , во втором приближении пропорционален  $x_0^6/\hbar \sim \hbar^2$  и поэтому также должен

быть учтен. Что касается вклада во втором приближении от члена  $\beta x^4$ , то он пропорционален  $x_0^8/\hbar \sim \hbar^3$  и поэтому в рассматриваемом приближении может быть отброшен.

Энергия второго приближения теории возмущения может быть вычислена по формуле (15.84):

$$E''_n = \frac{\alpha^2}{\hbar\omega} \sum_{n'} \frac{(x^3)_{nn'} (x^3)_{n'n}}{(n-n')}.$$

Отличными от нуля будут только следующие матричные элементы [см. (8.68) и (10.75)]:

$$(x^3)_{n, n-1} = (x^2)_{n, n} (x)_{n, n-1} + (x^2)_{n, n-2} (x)_{n-2, n-1} = 3x_0^3 \sqrt{\left(\frac{n}{2}\right)^3}, \quad (15.89)$$

$$(x^3)_{n, n-3} = (x^2)_{n, n-2}^2 (x)_{n-2, n-3} = x_0^3 \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}},$$

$$(x^3)_{n, n+1} = (x^3)_{n+1, n} = 3x_0^3 \sqrt{\left(\frac{n+1}{2}\right)^3}, \quad (15.90)$$

$$(x^3)_{n, n+3} = (x^3)_{n+3, n} = x_0^3 \sqrt{\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{8}},$$

где

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m_0\omega}}.$$

Отсюда находим:

$$E''_n = -\frac{15}{4} \hbar^2 \frac{\alpha^2}{m_0^3 \omega^4} \left( n^2 + n + \frac{11}{30} \right). \quad (15.91)$$

Формулы (15.88) и (15.91) дают ангармоническую поправку к энергии осциллятора с учетом членов порядка  $\hbar^2$ .

## § 16. АТОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Напишем уравнение Шредингера при наличии не только статического электрического поля (скалярный потенциал  $\Phi$ ), но и статического магнитного поля (вектор-потенциал  $\mathbf{A}$ ).

При этом будем исходить из классического выражения для энергии

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{2m_0} + e\Phi, \quad (16.1)$$

где

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (16.2)$$

обобщенный (или кинетический) импульс.

Для того чтобы сделать переход к квантовому уравнению, мы должны, как обычно, в (16.1) вместо импульса  $\mathbf{p}$  подставить оператор

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

и подействовать операторным выражением на волновую функцию  $\psi$  [см. также (5.9а)]:

$$\left( E - \frac{1}{2m_0} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\Phi \right) \psi = 0. \quad (16.3)$$

Раскроем далее соотношение

$$\left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = \left( \mathbf{p}^2 - \frac{e}{c} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) - \frac{e}{c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right) \psi,$$

где в нерелятивистском приближении имеем право отбросить члены второго порядка малости  $\left( \frac{e^2 A^2}{c^2} = \beta^2 \frac{e^2 A^2}{v^2} \sim 0 \right)$ , а для статического магнитного поля ( $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ ) можно положить

$$(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) \psi = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \psi.$$

Тогда уравнение Шредингера для электрона при наличии не только электрического, но и магнитного поля принимает форму

$$\left( E - \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + \frac{e}{m_0 c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) - e\Phi \right) \psi = 0. \quad (16.4)$$

**Эффект Зеемана.** В 1896 г. Зееман обнаружил, что спектральные линии атомов, помещенных в магнитное поле, расщепляются на несколько компонентов. Это явление получило название эффекта Зеемана.

С тех пор эффект Зеемана играет большую роль в исследовании строения атома и в особенностях его магнитных свойств. Вместе с экспериментальным обнаружением все новых особенностей зеемановского расщепления развивалась также и его теория.

Рассмотрим прежде всего с помощью уравнения (16.4) зеемановское расщепление спектральных линий водородоподобного атома, помещенного в постоянное и однородное магнитное поле, которое мы направим по оси  $z$ .

Полагая в этом случае  $e = -e_0$ ,

$$e\Phi = -\frac{Ze_0^2}{r}, \quad H_x = H_y = 0, \quad H_z = \mathcal{H}, \quad (16.5)$$

находим:

$$A_x = -\frac{1}{2} y \mathcal{H}, \quad A_y = \frac{1}{2} x \mathcal{H},$$

$$\frac{e}{m_0 c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) = \frac{e \mathcal{H}}{2m_0 c} \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\frac{e_0 \mathcal{H}}{2m_0 c} L_z,$$

где оператор проекции момента на ось  $z$  равен:

$$\mathbf{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Подставляя последние соотношения в (16.4), запишем уравнение Шредингера для атома в постоянном магнитном поле:

$$\left\{ \nabla^2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E - \frac{e_0 \mathcal{E}}{2m_0 c} \mathbf{L}_z + \frac{Ze_0^2}{r} \right) \right\} \psi = 0. \quad (16.6)$$

Последнему уравнению удовлетворяет волновая функция вида

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi), \quad (16.7)$$

где  $Y_l^m$  — шаровая функция [см. (11.67)], а  $R_{nl}(r)$  — радиальная составляющая функции водородоподобного атома [см. (13.28а)].

В этом нетрудно убедиться, если учесть соотношение  $\mathbf{L}_z Y_l^m = -\hbar m Y_l^m$ , с помощью которого (16.6) можно привести к виду

$$\left\{ \nabla^2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E' + \frac{Ze_0^2}{r} \right) \right\} \psi = 0, \quad (16.8)$$

где

$$E' = E - \frac{e_0 \mathcal{E} \hbar}{2m_0 c} m. \quad (16.9)$$

Уравнение (16.8) точно совпадает по математической форме с уравнением Шредингера для водородоподобного атома, собственные функции которого равны (16.7), а для определения собственных значений имеем соотношение

$$E'_n = -\frac{R \hbar Z^2}{n^2}.$$

Отсюда находим энергию водородоподобного атома, помещенного в магнитном поле

$$E_{nm} = -\frac{R \hbar Z^2}{n^2} + \frac{e_0 \mathcal{E} \hbar}{2m_0 c} m. \quad (16.10)$$

Из последней формулы видно, что магнитное поле нарушает центральную симметрию, а вместе с тем снимает вырождение по магнитному квантовому числу  $m$ , свойственное любым центральным силам.

При переходе электрона из квантового состояния  $n$ ,  $m$  в квантовое состояние  $n'$ ,  $m'$  должна излучаться частота

$$\omega = \frac{E_{nm} - E_{n'm'}}{\hbar} = \omega_{nn'} + o(m - m'), \quad (16.11)$$

где ларморова частота

$$\omega = \frac{e_0 \mathcal{H}}{2m_0 c}. \quad (16.11a)$$

Отсюда видно, что на частоту спектра водородоподобного атома

$$\omega_{nn'} = RZ^2 \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

должно накладываться зеемановское расщепление спектральных линий, которое, учитывая правила отбора для магнитного квантового числа ( $\Delta m = 0, \pm 1$ ), дает триплет (нормальный эффект Зеемана)<sup>1</sup>

$$\Delta\omega = \omega \Delta m = 0, \pm \omega.$$

Последний результат совпадает с известным результатом, полученным по классической теории Лоренца, согласно которой каждая спектральная линия атома, помещенного в магнитное поле, расщепляется на три или на две линии (по направлению поля, несмещенный компонент, связанный колебаниям вдоль оси  $z$ , должен отсутствовать).

Появление дополнительного члена для энергии при включении магнитного поля [см. (16.10)] может быть интерпретировано как наличие у атома орбитального магнитного момента, который и дает дополнительную энергию

$$\Delta E^{\text{магн}} = -(\mu H) = -\mu_z \mathcal{H} = \frac{e_0 \hbar}{2m_0 c} m \mathcal{H}.$$

Отсюда для орбитального момента получаем значение

$$\mu_z = -\mu_0 m, \quad (16.12)$$

где элементарный магнитный момент

$$\mu_0 = \frac{e_0 \hbar}{2m_0 c} = 9,3 \cdot 10^{-21} \text{ эрг} \cdot \text{гаусс}^{-1}$$

получил название магнетона Бора.

Магнетону Бора должны быть кратны все магнитные моменты атомов.

<sup>1</sup> Как известно, нормальное зеемановское расщепление спектральных линий (триплеты и дублеты) встречается сравнительно редко, а именно в следующих случаях: 1) в сильных магнитных полях (эффект Пацена — Бака); 2) когда общий спин электронов в атоме равняется нулю (например, в парагелии, у которого на внешней оболочке имеется два электрона с противоположно направленными спинами). В противном случае мы имеем более сложное расщепление (более чем на три линии), получившее название аномального эффекта Зеемана, который связан со спиновыми свойствами электронов. Его теория была построена только после появления уравнения Дирака, учитывающего спиновые эффекты (см. § 20).

Принимая во внимание, что для проекции механического момента на ось  $z$  мы имеем

$$L_z = \hbar m,$$

находим соотношение между моментами

$$\frac{\mu_z}{L_z} = - \frac{e_0}{2m_0c}, \quad (16.13)$$

известное также и из классических соображений.

**Спин электрона.** Теория Шредингера объясняет наличие лишь орбитальных механического и магнитного моментов, т. е. моментов, возникающих благодаря движению заряженного электрона в атоме. Основными формулами, которые характеризуют эти свойства, являются формула (16.13) для отношения орбитального магнитного и орбитального механического моментов и формула (16.12), указывающая на то, что число возможных ориентаций магнитного момента относительно оси  $z$  должно быть обязательно нечетным, так как число состояний с различными квантовыми числами  $m$  равняется  $2l+1$ .

Экспериментальная проверка показала, что выводы теории Шредингера не укладываются в общую схему опытных данных, анализ которых привел к открытию спиновых свойств электрона. Остановимся кратко на результатах этих экспериментов.

В опытах Эйнштейна — де-Гааза (1915) по экспериментальной проверке гиромагнитного отношения (16.13), которое мы представим в виде

$$\frac{\mu_z}{L_z} = - g \frac{e_0}{2m_0c}, \quad (16.14)$$

значение множителя Ланде  $g$  вопреки теории Шредингера (а также и классической механики) было найдено равным не единице, а двум ( $g=2$ ).

В опытах Штерна и Герлаха (1921) изучалось поведение пучков атомов в неоднородном магнитном поле.

Исследуя расщепление пучка атомов в  $s$ -состоянии, когда орбитальные (механический и магнитный) моменты атома согласно (16.12) равны нулю ( $m=0$ ), Штерн и Герлах нашли, что атомы в  $s$ -состоянии обладают все же магнитным моментом, причем проекция этого момента на выделенное направление  $z$  принимает два значения

$$\mu_z = \pm \mu. \quad (16.15)$$

Результаты измерений над величиной  $\mu$  показали, что этот магнитный момент равен магнетону Бора

$$\mu_0 = \frac{e_0 \hbar}{2m_0 c}. \quad (16.16)$$

Чтобы объяснить и согласовать между собой результаты этих двух классических опытов, Уленбек и Гаудсмит выдвинули гипотезу, согласно которой электрон наряду с орбитальным моментом должен обладать еще собственным механическим, а следовательно, и собственным магнитным моментом. Этот механический момент получил название спина электрона в связи с попыткой связать его с внутренними вращательными степенями свободы (классическая модель вращающегося волчка; по-английски *to spin* — вертеть). Следует сразу же подчеркнуть, что никакой классической теории спина не существует. Согласно гипотезе Уленбека и Гаудсмита, собственный механический момент электрона должен быть равен  $1/2\hbar$ , так что

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar, \quad (16.17)$$

т. е. квантовое число, которое характеризует его проекцию на ось  $z$ , должно принимать не целые, а полуцелые значения ( $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ). Характерное отличие целых (например, орбитального, магнитного  $m$ ) от полуцелых (спинового  $m_s$ ) квантовых чисел сводится прежде всего к числу возможных состояний. Целые числа всегда дают нечетное число состояний (при  $l=0$  существует одно состояние  $m=0$ ; при  $l=1$  — три состояния  $m=0, +1, -1$  и т. д.). Полуцелые же квантовые числа дают четное число состояний (например, при  $s=\frac{1}{2}$  мы имеем два состояния:  $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ ; при  $s=\frac{3}{2}$  — четыре и т. д.).

Предположение о существовании полуцелых квантовых чисел было введено еще до гипотезы Уленбека и Гаудсмита как попытка объяснить дублетное расщепление термов одновалентных атомов. Опыты Штерна и Герлаха показали два возможных внутренних состояния электрона в одновалентных атомах, т. е. доказали, что спин электрона следует характеризовать полуцелыми квантовыми числами, которые соответствуют двум его противоположным ориентациям. Поскольку из опытов Эйнштейна — де-Гааза следовало, что в формуле (16.14) множитель Ланде  $g=2$ , принимая во внимание значение для соответствующего механического момента (16.17), было установлено, что проекция собственного магнитного момента на ось  $z$  должна

равняться магнетону Бора

$$\mu_{sz} = -\frac{e_0}{m_0 c} S_z = \mp \mu_0. \quad (16.18)$$

После введения спина электрона не только магнитные свойства, но и мультиплетное расщепление спектральных линий атомов нашли свое объяснение.

**Уравнение Паули.** Нерелятивистское волновое уравнение, учитывающее собственный магнитный момент электрона, впервые было предложено Паули. С этой целью обычный гамильтониан уравнения Шредингера был дополнен членом, который учитывал еще взаимодействие собственного магнитного момента электрона  $\mu$  с внешним магнитным полем  $H$ :

$$V'' = -(\mu H). \quad (16.19)$$

Тогда стационарное уравнение Шредингера принимает вид:

$$\{E - H'' + (\mu H)\}\psi = 0, \quad (16.20)$$

где гамильтониан уравнения Шредингера

$$H'' = \frac{1}{2m_0} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi. \quad (16.21)$$

Далее необходимо было найти соответствующие величины для описания собственного магнитного момента электрона. Как известно, введение спина связано с введением четвертого квантового числа, которое должно характеризовать внутренние свойства электрона.

Волновая функция  $\psi$  частицы может зависеть только от трех квантовых чисел, соответствующих квантованию трех пространственных координат.

Для описания спина и введения четвертого квантового числа Паули вводит вместо одной волновой функции  $\psi$  две волновые функции  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ . В этом случае одна волновая функция будет описывать состояние с одним направлением спина, а другая — с противоположным; само же волновое уравнение должно представлять собой систему двух уравнений.

Как известно, система двух уравнений, например

$$\begin{aligned} a_{11}\Psi_1 + a_{12}\Psi_2 &= 0, \\ a_{21}\Psi_1 + a_{22}\Psi_2 &= 0, \end{aligned} \quad (16.22)$$

может быть представлена одним уравнением в матричной записи:

$$(a)(\Psi) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = 0, \quad (16.23)$$

если учитывать при этом закон умножения матриц ( $c = (a)(b)$ ): элементы матрицы-произведения равны сумме произведений элементов строк первой матрицы на соответствующие элементы столбцов второй матрицы, т. е.

$$c_{ik} = \sum_n a_{in} b_{nk}. \quad (16.24)$$

Паули предложил выбрать волновую функцию  $\Psi$  в виде матрицы с одним столбцом  $\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$ , а собственный магнитный момент электрона положить равным

$$\mu = -\mu_0 \sigma', \quad (16.25)$$

где  $\mu_0$  — магнетон Бора,  $\sigma'$  — три двухрядных матрицы Паули

$$\sigma'_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma'_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma'_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (16.26)$$

которые будем обозначать буквой  $\sigma'_s$  со штрихом (той же буквой без штриха описываются четырехрядные матрицы Дирака). Матрицы (16.26) характеризуют проекции вектора спина на оси координат.

Используя правила умножения матриц (16.24), легко показать, что матрицы Паули обладают следующими свойствами.

Квадрат каждой матрицы равен единице:

$$\sigma'^2_1 = \sigma'^2_2 = \sigma'^2_3 = I', \quad (16.27)$$

где через  $I'$  обозначена двухрядная единичная матрица  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ .

Различные матрицы антисимметричны друг с другом, причем

$$\begin{aligned} \sigma'_1 \sigma'_2 &= -\sigma'_2 \sigma'_1 = i \sigma'_3, \\ \sigma'_2 \sigma'_3 &= -\sigma'_3 \sigma'_2 = i \sigma'_1, \\ \sigma'_3 \sigma'_1 &= -\sigma'_1 \sigma'_3 = i \sigma'_2. \end{aligned} \quad (16.28)$$

Учитывая значения матриц, нерелятивистское уравнение Паули можно представить в виде:

$$\left\{ (E - H^w) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \mu_0 \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} H_x + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} H_y + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} H_z \right] \right\} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (16.29)$$

Это матричное уравнение эквивалентно системе двух обычных уравнений:

$$\begin{aligned} (E - H^w - \mu_0 H_z) \Psi_1 - \mu_0 (H_x - iH_y) \Psi_2 &= 0, \\ (E - H^w + \mu_0 H_z) \Psi_2 - \mu_0 (H_x + iH_y) \Psi_1 &= 0. \end{aligned} \quad (16.30)$$

В частности, рассмотрим случай движения электрона в магнитном поле, направленном по оси  $z$  ( $H_x = H_y = 0$ ,  $H_z = \mathcal{H}$ ). Учитывая при этом гамильтониан уравнения Шредингера при наличии магнитного поля (16.8), находим для описания движения электрона два уравнения:

$$\begin{aligned} \left\{ E + e_0 \Phi - \mu_0 \mathcal{H} m - \mu_0 \mathcal{H} - \frac{p^2}{2m_0} \right\} \Psi_1 &= 0, \\ \left\{ E + e_0 \Phi - \mu_0 \mathcal{H} m + \mu_0 \mathcal{H} - \frac{p^2}{2m_0} \right\} \Psi_2 &= 0, \end{aligned} \quad (16.31)$$

где энергии  $\mu_0 \mathcal{H} m$  и  $\pm \mu_0 \mathcal{H}$  характеризуют соответственно взаимодействие орбитального и спинового моментов с магнитным полем  $\mathcal{H}$ . В частности, для  $s$ -состояний магнитное квантовое число  $m$  равно нулю, и поэтому уравнение Паули принимает вид:

$$\begin{aligned} \left( E + e_0 \Phi - \mu_0 \mathcal{H} - \frac{p^2}{2m_0} \right) \Psi_1 &= 0, \\ \left( E + e_0 \Phi + \mu_0 \mathcal{H} - \frac{p^2}{2m_0} \right) \Psi_2 &= 0, \end{aligned} \quad (16.32)$$

т. е. волновая функция  $\Psi_1$  описывает состояние, когда собственный механический момент электрона (т. е. спин) направлен по оси  $z$ , а волновая функция  $\Psi_2$  — против оси  $z$ . Эти две возможные ориентации собственного магнитного момента, направленного антипараллельно механическому, и наблюдались в опытах Штерна и Герлаха.

В качестве функции  $\Psi^+$  Паули предложил выбрать так называемую эрмитово-сопряженную волновую функцию, т. е. матрицу  $\Psi^+ = (\Psi_1^* \Psi_2^*)$ , элементы которой не только комплексно сопряжены, но и транспонированы, т. е. строки заменены столбцами. Иначе говоря, если  $\Psi$  есть матрица-столбец, то  $\Psi^+$  будет матрицей-строкой с комплексно-сопряженными элементами. Тогда для плотности вероятности будем иметь выражение:

$$\Psi^+ \Psi = (\Psi_1^* \Psi_2^*) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \Psi_1^* \Psi_1 + \Psi_2^* \Psi_2, \quad (16.33)$$

в котором учтена возможность двух направлений спина.

Аналогичным образом должны образовываться и другие матричные элементы.

Например,

$$\Psi^+ \sigma'_3 \Psi = (\Psi_1^* \Psi_2^*) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = (\Psi_1^* \Psi_2^*) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ -\Psi_2 \end{pmatrix} = \Psi_1^* \Psi_1 - \Psi_2^* \Psi_2, \quad (16.34)$$

т. е.  $\Psi_1^* \Psi_1$  и  $\Psi_2^* \Psi_2$  характеризуют плотности вероятности состояний, в которых электрон имеет ориентацию спина соответственно по и против оси  $z$ . Зная выражение для собственного магнитного момента в теории Паули

$$\mu = -\frac{e_0 \hbar}{2m_0 c} \sigma',$$

а также соотношение между собственным магнитным и механическим моментами, которое следует из экспериментов Эйнштейна — де-Гааза

$$\mu = -\frac{e_0}{m_0 c} S,$$

находим, что

$$S = \frac{1}{2} \hbar \sigma', \quad (16.35)$$

т. е. в согласии с другими опытными фактами проекция механического момента на ось  $z$  равна  $\pm 1/2$ .

Поскольку оператор спина выражается через матрицы Паули, его составляющие не должны коммутировать между собой, и для них с помощью равенств (16.28) и (16.35) можно найти перестановочные соотношения:

$$\begin{aligned} S_x S_y - S_y S_x &= i \hbar S_z, \\ S_y S_z - S_z S_y &= i \hbar S_x, \\ S_z S_x - S_x S_z &= i \hbar S_y. \end{aligned} \quad (16.36)$$

Следует указать, что аналогичные перестановочные соотношения были установлены для составляющих орбитального момента [см. (11.75) и (11.76)], которые были операторами, составленными из производных.

Заметим также, что в теории Паули абсолютное значение собственного механического и магнитного моментов вводится по существу эмпирически.

**Разделение спиновых и координатных функций.** Рассмотрим движение электрона в однородном магнитном поле  $H$ .

Покажем, что в этом случае решение уравнения Паули распадается на произведение координатной и спиновой части.

Для этого решение ищем в виде:

$$\begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \Psi(\mathbf{r}, t) \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \end{pmatrix}. \quad (16.37)$$

Тогда легко показать, что «координатная» часть волновой функции  $\psi(\mathbf{r}, t)$  удовлетворяет обычному уравнению Шредингера, не учитывающему спин

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H^w \psi(\mathbf{r}, t), \quad (16.38)$$

а спиновая часть волновой функции может быть найдена из уравнения

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \end{pmatrix} = \mu_0 (\sigma' H) \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \end{pmatrix}. \quad (16.39)$$

Нормировка спиновой части волновой функции будет:

$$(C_1^* C_2) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = C_1^* C_1 + C_2^* C_2 = 1. \quad (16.40)$$

В случае постоянного во времени магнитного поля в последних уравнениях легко вычислить еще и временную часть. Для этого следует положить

$$\begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \end{pmatrix} = e^{-i \frac{E_s}{\hbar} t} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}, \quad (16.41)$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} (E - E_s) t} \psi(\mathbf{r}). \quad (16.42)$$

Тогда для определения не зависящих от времени частей волновой функции, а также энергии  $E_s$  имеем:

$$(E - E_s) \psi = H^w \psi, \quad (16.43)$$

$$E_s \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \mu_0 (\sigma' H) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}. \quad (16.44)$$

Далее найдем собственные значения проекции спинового момента, если ось  $z$  направлена по магнитному полю. Тогда исходное уравнение принимает вид:

$$S_z \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \hbar \lambda \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}, \quad (16.45)$$

где

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (16.46)$$

Матричное уравнение (16.45) эквивалентно двум однородным алгебраическим уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}C_1 - \lambda C_1 &= 0, \\ \frac{1}{2}C_2 + \lambda C_2 &= 0. \end{aligned} \quad (16.47)$$

Нормированные решения этих уравнений имеют вид:

$$\lambda = \frac{1}{2}, \quad C\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \lambda = -\frac{1}{2}, \quad C\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (16.48)$$

Первое, очевидно, соответствует случаю, когда спин направлен по оси  $z$ , второе — случаю, когда спин направлен против оси  $z$ .

Согласно (16.44) энергия для обоих состояний соответственно равна:

$$E_s = \mu_0 \mathcal{H} \quad \text{и} \quad E_s = -\mu_0 \mathcal{H}.$$

## РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

### § 17. СКАЛЯРНОЕ РЕЛЯТИВИСТ- СКОЕ ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ КЛЕЙНА — ГОРДОНА

**Классическая релятивистская механика и уравнение Клейна — Гордона.** Уравнение Шредингера, подробно рассмотренное нами, применимо для описания движения частиц, скорость которых  $v$  значительно меньше скорости света  $c$ . Нерелятивистское волновое уравнение Шредингера неинвариантно относительно преобразований специальной теории относительности (преобразований Лоренца), поскольку координаты времени и пространства входят неравноправно: уравнение содержит первую производную по времени и вторые производные по координатам, в то время как специальная теория относительности требует такой записи уравнения, чтобы пространственные и временные координаты формально входили бы на одинаковых основаниях.

Для того чтобы получить релятивистское волновое уравнение, будем исходить из классического релятивистского соотношения между массой и энергией, которые вначале запишем для свободных частиц:

$$E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}. \quad (17.1)$$

Далее следовало бы использовать тот же прием, что и при получении нерелятивистского уравнения Шредингера, т. е. вместо энергии и импульса ввести операторы

$$E \rightarrow E = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla. \quad (17.2)$$

Однако неизвестно, как операторы, стоящие под знаком квадратного корня, должны действовать на волновую функцию. Поэтому при переходе от классического к волновому уравнению в релятивистском случае мы должны прежде всего избавиться от квадратного корня. Это можно сделать двояким путем: либо возвести обе части равенства в квадрат и получить скалярное уравнение Клейна—Гордона, либо с помощью матриц извлечь квадратный корень и получить спинорное уравнение Дирака, учитывающее наряду с релятивистскими (так же как и уравнение Клейна—Гордона) еще и спиновые эффекты.

В настоящем параграфе мы рассмотрим первый способ, развитый также и Фоком. Возводя обе части равенства (17.1) в квадрат, имеем:

$$E^2 - c^2 p^2 - m_0^2 c^4 = 0. \quad (17.3)$$

Подставляя сюда значение операторов (17.2), мы найдем уравнение Клейна—Гордона для свободной частицы<sup>1</sup>:

$$\left( c^2 \hbar^2 \nabla^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} - m_0^2 c^4 \right) \psi = 0. \quad (17.4)$$

При наличии электромагнитного поля вместо (17.2) следует подставить обобщенные операторы<sup>2</sup>:

$$\begin{aligned} E \rightarrow F &= - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi, \\ p \rightarrow P &= \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}. \end{aligned} \quad (17.5)$$

Тогда получаем релятивистское уравнение при наличии поля

$$\left[ \left( - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right)^2 - c^2 \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - m_0^2 c^4 \right] \psi = 0. \quad (17.6)$$

В отличие от уравнения Шредингера релятивистское волновое уравнение (17.6), так же как и классическое выражение (17.1), инвариантно относительно преобразований Лоренца, поскольку время и пространственные координаты входят формально в уравнение (17.6) на равных основаниях, и равенство (17.6) может быть записано в релятивистски инвариантной форме

$$(P_t^2 - \mathbf{P}^2 - m_0^2 c^2) \psi = 0,$$

где

$$P_t = \frac{F}{c}.$$

<sup>1</sup> В уравнении (17.4) волновая функция  $\psi$  зависит не только от радиус-вектора  $\mathbf{r}$ , но и от времени  $t$ . Однако читатель легко может сообразить, зависит ли волновая функция от  $t$  (например, в уравнении стоит производная по времени). Поэтому в дальнейшем зависимость  $\psi$  от  $t$  мы, как правило, будем указывать только в том случае, когда это далеко не очевидно.

<sup>2</sup> В классическом случае при наличии поля вместо соотношения (17.1) находим:

$$E = \sqrt{c^2 P^2 + m_0^2 c^4} + e\Phi \quad \text{или} \quad F = \sqrt{c^2 P^2 + m_0^2 c^4},$$

что и эквивалентно введению операторов (17.5).

**Плотность заряда и плотность тока.** Выражение для плотности заряда и тока найдем для случая отсутствия электромагнитных полей ( $\Phi = A = 0$ ).

Так же как и в теории Шредингера, в основу вывода положим уравнение непрерывности

$$\operatorname{div} j + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (17.7)$$

имеющее, как известно, релятивистски инвариантную форму. Умножая уравнение (17.4) слева на  $\psi^*$ , а комплексно-сопряженное [аналогичное (17.4), но с заменой  $\psi$  на  $\psi^*$ ] — на  $\psi$  и производя вычитание, получаем

$$\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{c^2} \left( \psi^* \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi - \psi \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi^* \right) = 0. \quad (17.8)$$

Последнее равенство можно преобразовать к виду:

$$\operatorname{div} \{ \psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi \} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi - \psi \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right\} = 0. \quad (17.9)$$

Определяя теперь плотность заряда и плотность тока соответственно выражениями

$$\rho = \frac{ie\hbar}{2m_0 c^2} \left[ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \psi \right], \quad (17.10)$$

$$\mathbf{j} = \frac{e\hbar}{2im_0} [\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi^*) \psi], \quad (17.11)$$

замечаем, что они удовлетворяют уравнению непрерывности (17.7) и, кроме того, образуют четырехмерный вектор

$$j_\mu = \frac{e\hbar}{2m_0 i} \left[ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} - \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial x_\mu} \right) \psi \right], \quad (17.12)$$

где

$$x_4 = ict, \quad j_4 = ic\rho. \quad (17.13)$$

Плотность тока (17.11) совпадает с нерелятивистской формулой (5.21), плотность заряда переходит в нерелятивистское выражение (5.20) при  $v \ll c$ . Действительно, воспользовавшись заменой  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow E$  [см. (17.4)] с помощью (17.10), для плотности заряда получаем выражение:

$$\rho = \frac{eE}{m_0 c^2} \psi^* \psi, \quad (17.14)$$

которое в нерелятивистском приближении  $E \sim m_0 c^2$  переходило бы в обычную формулу  $\rho = e\psi^* \psi$ . Однако в релятивистской теории возможно и второе решение с отрицательными значениями  $E$  ( $E < 0$ ). Тогда для плотности  $\rho$  мы получим знак, противоположный  $e$ .

Таким образом, релятивистское уравнение в принципе может описывать частицы не только с отрицательным, но и с положительным зарядом (например, заряженные пи-мезоны, к которым применимо это уравнение).

Понятие же плотности частиц (в отличие от плотности заряда)

$$\rho_0 = \frac{\rho}{e} = \frac{i\hbar}{2m_0c^2} \left[ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right] \quad (17.15)$$

в общем случае теряет свой смысл, поскольку это выражение не является положительно определенной величиной в отличие от соответствующего выражения нерелятивистской теории<sup>1</sup>

$$\rho_0 = \psi^* \psi. \quad (17.16)$$

**Релятивистская теория водородоподобного атома (без учета спина электрона).** Эту задачу мы должны решать с помощью волнового уравнения (17.6), в котором следует положить

$$A = 0, \quad e\Phi = V = -\frac{Ze_0^2}{r}. \quad (17.17)$$

Тогда имеем

$$\nabla^2 \psi + \frac{1}{c^2 \hbar^2} \{(E - V)^2 - m_0^2 c^4\} \psi = 0. \quad (17.18)$$

Поскольку потенциальная энергия в последнем уравнении от времени не зависит, можно перейти к стационарному случаю, выделив из общей энергии, которую мы считаем положительной  $E + m_0 c^2 > 0$ , собственную энергию частицы  $m_0 c^2$ :

$$\psi(r, t) = \psi(r) e^{-\frac{i}{\hbar} (E + m_0 c^2) t}. \quad (17.19)$$

Далее, учитывая действие оператора энергии

$$E\psi(r, t) = (E + m_0 c^2) \psi(r) e^{-i/\hbar (E + m_0 c^2) t}, \quad (17.20)$$

приведем уравнение (17.18) к виду:

$$\nabla^2 \psi + \frac{1}{c^2 \hbar^2} \left[ \left( E + m_0 c^2 + \frac{Ze_0^2}{r} \right)^2 - m_0^2 c^4 \right] \psi = 0. \quad (17.21)$$

Так же как и в теории Шредингера, решение последнего уравнения ищем в форме:

$$\psi = R(r) Y_l^m(\theta, \phi). \quad (17.22)$$

Тогда для радиальной части получим уравнение:

$$\left( \nabla_r^2 - A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1) - a^2 Z^2}{r^2} \right) R = 0. \quad (17.23)$$

<sup>1</sup> Понятие  $\rho_0$  можно ввести лишь условно, например, для случая, когда имеются частицы только с положительной энергией.

Здесь  $\alpha = \frac{e_0^2}{c\hbar} \approx \frac{1}{137}$  является безразмерной величиной, получившей название **постоянной тонкой структуры**.

$$A = \frac{m_0 c'}{\hbar^2} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{E}{m_0 c^2} \right)^2 \right],$$

$$B = \frac{m_0 Z e_0^2}{\hbar^2} \left[ 1 + \frac{E}{m_0 c^2} \right]. \quad (17.24)$$

При  $c^2 \rightarrow \infty$  последние выражения точно переходят в соответствующие выражения нерелятивистской теории (см. § 13).

Несколько уточненные (путем учета релятивистских эффектов) значения для постоянных  $A$  и  $B$  не могут каким-либо образом сказаться на характере решения релятивистского волнового уравнения по сравнению с решением уравнения Шредингера.

Появление же в уравнении (17.23) дополнительного члена  $\frac{Z^2 \alpha^2}{r^2}$  можно формально рассматривать как введение дополнительной релятивистской потенциальной энергии притяжения, обратно пропорциональной квадрату расстояния, которая может при некоторых условиях изменить характер решения, что будет более подробно проанализировано ниже.

Прежде всего исследуем асимптотическое решение  $R_0$  при  $r \rightarrow 0$ .

В этом случае уравнение (17.23) принимает вид:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(rR_0)}{dr^2} - \frac{l(l+1) - Z^2 \alpha^2}{r^2} R_0 = 0. \quad (17.25)$$

Решение последнего уравнения ищем в форме:

$$R_0 = Cr^s.$$

Тогда для определения  $s$  получаем уравнение

$$s(s+1) - l(l+1) + Z^2 \alpha^2 = 0 \quad (17.26)$$

с решением

$$s_{1,2} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 \alpha^2}. \quad (17.27)$$

В этом случае

$$R_0 = C_1 r^{s_1} + C_2 r^{s_2}. \quad (17.28)$$

Если

$$Z\alpha < \frac{1}{2},$$

то оба корня  $s_1$  и  $s_2$  при любых значениях  $l = 0, 1, 2, \dots$  будут вещественными величинами и мы можем ограничиться решением для  $rR_0$ , нерасходящимся в нуле, т. е. положить  $C_2 = 0$ . Кроме того, при  $E < 0$  (когда  $A > 0$ ) в выражении для волновой функ-

ции при  $r \rightarrow \infty$  следует ограничиться экспоненциально убывающим решением.

Ограничение с обеих сторон убывающими решениями дает для определения спектра энергии такое же выражение, какое было получено по теории Шредингера [см. (13.20)], если в последнем  $l$  заменить на  $s_1$ . Тогда для определения собственных значений будем иметь уравнение

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = k + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 a^2}. \quad (17.29)$$

Подставляя сюда вместо постоянных  $B$  и  $A$  их релятивистские значения (17.24), получаем ( $n = k + l + 1$ ):

$$E_{nl} = m_0 c^2 \left[ 1 + \frac{Z^2 a^2}{\left( k + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 a^2} \right)^2} \right]^{-1/2} - m_0 c^2. \quad (17.30)$$

Разлагая последнее выражение в ряд по  $Z^2 a^2$  и оставляя первые два не обращающиеся в нуль члена, находим спектр энергий.

$$E_{nl} = -\frac{R \hbar Z^2}{n^2} \left[ 1 + \frac{a^2 Z^2}{n^2} \left( \frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (17.31)$$

Первый член совпадает с соответствующим выражением нерелятивистской теории; второй член, пропорциональный квадрату постоянной тонкой структуры  $\alpha \approx 1/137$ , дает релятивистские поправки.

Учет релятивистских поправок для атома водорода ( $Z = 1$ ) интересен в том отношении, что он снимает вырождение по  $l$ , благодаря чему уровни с заданным значением  $n$  расщепляются на  $n$  близких (ввиду малости  $\alpha^2$ ) подуровней, поскольку орбитальное квантовое число  $l$  может принимать  $n$  значений ( $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ).

Для сравнения с экспериментом можно рассчитать дублетное расщепление для серии Бальмера ( $n = 2$ ). Для величины этого расщепления имеем:

$$\Delta\omega = \frac{E_{21} - E_{20}}{\hbar} = \frac{8}{3} \frac{R\alpha^2}{16}. \quad (17.32)$$

Сравнение результатов с данными эксперимента показывает, что истинная величина расщепления для серии Бальмера оказывается примерно в три раза меньшей, чем это следует из формулы (17.32).

Причина этого противоречия заключается в том, что тонкая структура уровней атома водорода не исчерпывается релятивистской зависимостью массы от скорости. Как будет показано ниже, при этом следует учитывать также и спин электрона, т. е.

собственный механический момент. Вначале предполагалось, что уравнение Клейна — Гордона пригодно для описания релятивистского электрона. Однако это уравнение движения частицы со спином, равным нулю, в то время как спин электронов оказался равным  $\frac{1}{2}$ . Уравнение Клейна — Гордона, по-видимому, применимо для пи-мезонов — частиц со спином, равным нулю. Оно, в частности, может описывать движение отрицательных пи-мезонов вокруг ядра. Подобные, так называемые пи-мезоатомы уже были получены экспериментально.

#### П р и м е ч а н и е.

Наконец, рассмотрим другой случай, когда в уравнении (17.27)

$$Z\alpha > \frac{1}{2}. \quad (17.33)$$

Тогда появляется принципиально новое решение.

В самом деле, при  $l=0$  оба корня  $s_1$  и  $s_2$  становятся комплексными, и поэтому асимптотическое решение (17.28) принимает вид:

$$R_0 = \frac{1}{\sqrt[4]{r}} (C_1 r^{i\gamma} + C_2 r^{-i\gamma}), \quad (17.34)$$

где  $\gamma = \sqrt{Z^2\alpha^2 - \frac{1}{4}}$ . Мы не можем ограничить нашу задачу условием  $C_2=0$  или  $C_1=0$ , так как оба решения имеют одинаковую сингулярность при  $r \rightarrow 0$ .

Поэтому при  $l=0$  получается непрерывный спектр, что, в частности, делает возможным «падение» частицы на центр.

## § 18. УРАВНЕНИЕ ДИРАКА

Как было указано в предыдущем параграфе, в основе построения квантовой релятивистской механики лежит известное релятивистское соотношение между энергией  $E$ , импульсом  $p$  и массой покоя частиц  $m_0$  [см. (17.1)].

Для того чтобы избавиться от квадратного корня, можно обе части равенства возвести в квадрат. Этим способом было получено уравнение Клейна — Гордона, которое описывает движение бесспиновых частиц. Поэтому оно неприменимо к электронам, спин которых равен  $\frac{1}{2}$  (в единицах  $\hbar$ ).

Другой путь был предложен Дираком в 1928 г. Он сводится к «линеаризации» соотношения (17.1). Это привело к открытию релятивистского волнового уравнения для электрона со спином  $\frac{1}{2}$  (в единицах  $\hbar$ ). Следует заметить, что после уравнений классической электродинамики Максвелла — Лоренца следующий важный этап развития учения об электроне связан с уравнением Дирака. Нерелятивистская квантовая механика Шредингера и уравнение Паули могут быть получены как некоторые приближения уравнения Дирака.

**«Линеаризация» оператора энергии.** Для «лениаризации» релятивистского соотношения между энергией и импульсом или «извлечения» квадратного корня из четырехчлена представим (17.1) в следующем виде:

$$E = c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2} = c \sum_{\mu=0}^3 \alpha_\mu p_\mu, \quad (18.1)$$

где

$$p_0 = m_0 c, \quad p_1 = p_x, \quad p_2 = p_y, \quad p_3 = p_z. \quad (18.2)$$

При этом мы имеем:

$$E^2 = c^2 \sum_{\mu=0}^3 p_\mu p_\mu = c^2 (p^2 + m_0^2 c^2). \quad (18.3)$$

Чтобы установить, каким условиям должны удовлетворять величины  $\alpha_\mu$ , возведем обе части соотношения (18.1) в квадрат. Тогда в случае, если импульсы  $p_\mu$  и  $p_{\mu'}$  коммутируют друг с другом<sup>1</sup>, найдем

$$E^2 = c^2 \sum_{\mu} \sum_{\mu'} p_\mu p_{\mu'} \alpha_\mu \alpha_{\mu'} = \frac{c^2}{2} \sum_{\mu} \sum_{\mu'} p_\mu p_{\mu'} (\alpha_\mu \alpha_{\mu'} + \alpha_{\mu'} \alpha_\mu). \quad (18.4)$$

Последнее равенство совпадает с (18.3) только в том случае, когда

$$\alpha_\mu \alpha_{\mu'} + \alpha_{\mu'} \alpha_\mu = 2\delta_{\mu\mu'}, \quad (18.5)$$

т. е. если все четыре величины  $\alpha_\mu$  антисимметричны и коммутируют друг с другом

$$\alpha_\mu \alpha_{\mu'} + \alpha_{\mu'} \alpha_\mu = 0, \quad \mu \neq \mu' \quad (18.6)$$

и квадрат каждой из них равен единице

$$\alpha_\mu^2 = 1. \quad (18.7)$$

Напомним, что аналогичными свойствами обладают также двухрядные матрицы Паули (§ 16)

$$\sigma'_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma'_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma'_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (18.8)$$

а именно все они антисимметричны между собой [см. (16.28)], и квадрат каждой из них равен единице [см. (16.27)].

Однако для «извлечения» квадратного корня из четырехчлена необходимо иметь четыре соотношения (18.5) ( $\mu = 0, 1, 2, 3$ ), а не три, которым удовлетворяют матрицы Паули.

<sup>1</sup> Они коммутируют друг с другом и при переходе к операторам, когда отсутствует электромагнитное поле. Таким образом, в квантовом случае сначала необходимо извлечь квадратный корень из оператора для свободной частицы, а затем обобщить полученное уравнение на случай наличия полей.

Для этого Дирак предложил взять совокупность четырехрядных матриц  $\sigma_n$  и  $\rho_n$ , связанных с двухрядными матрицами при помощи соотношений

$$\sigma_n = \begin{pmatrix} \sigma'_n & 0' \\ 0' & \sigma'_n \end{pmatrix} \quad (n = 1, 2, 3), \quad (18.9)$$

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 0' & I' \\ I' & 0' \end{pmatrix} \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} 0' & -iI' \\ iI' & 0' \end{pmatrix} \quad \rho_3 = \begin{pmatrix} I' & 0' \\ 0' & -I' \end{pmatrix}. \quad (18.10)$$

где  $\sigma'_n$  — матрицы Паули,

$$0' = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad I' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (18.11)$$

Эти четырехрядные матрицы удовлетворяют тем же соотношениям, что и матрицы Паули:

$$\sigma_n^2 = \rho_n^2 = I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (18.12)$$

$$\sigma_1\sigma_2 = -\sigma_2\sigma_1 = i\sigma_3 \text{ и т. д.} \quad (18.13)$$

$$\rho_1\rho_2 = -\rho_2\rho_1 = i\rho_3 \text{ и т. д.} \quad (18.14)$$

Последние соотношения мы можем записать в виде:

$$\sigma_n\sigma_{n'} + \sigma_{n'}\sigma_n = \rho_n\rho_{n'} + \rho_{n'}\rho_n = 2\delta_{nn'}. \quad (18.15)$$

К этим равенствам мы должны добавить коммутативность матриц  $\sigma_n$  и  $\rho_n$ :

$$\sigma_n\rho_{n'} = \rho_{n'}\sigma_n, \quad (18.16)$$

что проще всего доказать непосредственным вычислением, исходя из формул (18.9) и (18.10).

В качестве матриц  $\alpha_\mu$  в равенстве (18.1) Дирак предложил выбрать следующие:

$$\alpha_n = \rho_1\sigma_n = \begin{pmatrix} 0' & \sigma'_n \\ \sigma'_n & 0' \end{pmatrix} \quad (n = 1, 2, 3)$$

$$\alpha_0 = \rho_3 = \begin{pmatrix} I' & 0' \\ 0' & -I' \end{pmatrix}, \quad (18.17)$$

которые согласно (18.15) и (18.16) удовлетворяют условиям (18.5). В самом деле,

$$\begin{aligned}\alpha_1^2 &= p_1^2 \sigma_1^2 = I, \quad \alpha_0^2 = p_3^2 = 1, \\ \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_2 &= p_1^2 (\sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_2) = 0, \\ \alpha_0 \alpha_1 + \alpha_1 \alpha_0 &= \sigma_1 (p_3 p_1 + p_1 p_3) = 0 \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (18.18)$$

Расписывая эти матрицы, мы найдем

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\alpha_0 = p_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (18.19)$$

**Уравнение Дирака. Плотность заряда и тока.** Переходя к операторам в линеаризованном с помощью матриц  $\alpha_\mu$  релятивистском соотношении между энергией и импульсом (18.1), мы получаем уравнение Дирака для свободной частицы

$$(E - H)\psi = 0, \quad (18.20)$$

где операторы  $E$  и  $p$ , как и обычно, равны

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p = -i\hbar \nabla,$$

а гамильтониан  $H$  определяется выражением

$$H = c(\alpha p) + p_3 m_0 c^2. \quad (18.21)$$

При движении электрона в электромагнитном поле, заданном векторным и скалярным ( $A, \Phi$ ) потенциалами, мы можем пользоваться теми же уравнениями (18.20) и (18.21), только в соответствии с общими правилами волновой механики в качестве операторов энергии и импульса должны быть взяты их обобщенные значения [см. (17.5)]:

$$F = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi, \quad P = -i\hbar \nabla - \frac{e}{c} A. \quad (18.22)$$

Поэтому волновое уравнение Дирака при наличии электромагнитного поля может быть записано в виде:

$$(F - c(\alpha P) - p_3 m_0 c^2) \psi = 0. \quad (18.23)$$

В соответствии с числом строк и столбцов матриц  $\alpha$  и  $\rho_3$ , волновая функция  $\psi$  должна иметь четыре компонента, которые мы объединим в виде матрицы, состоящей из одного столбца:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}, \quad (18.24)$$

понимая под сопряженной функцией эрмитово-сопряженную матрицу, состоящую из одной строки.

$$\psi^+ = (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*). \quad (18.25)$$

Таким образом, матричное волновое уравнение Дирака (18.23), эквивалентно системе четырех уравнений:

$$\begin{aligned} (F - m_0 c^2) \psi_1 - c (P_x - iP_y) \psi_4 - c P_z \psi_3 &= 0, \\ (F - m_0 c^2) \psi_2 - c (P_x + iP_y) \psi_3 + c P_z \psi_4 &= 0, \\ (F + m_0 c^2) \psi_3 - c (P_x - iP_y) \psi_2 - c P_z \psi_1 &= 0, \\ (F + m_0 c^2) \psi_4 - c (P_x + iP_y) \psi_1 + c P_z \psi_2 &= 0. \end{aligned} \quad (18.26)$$

Комплексно-сопряженное волновое уравнение также может быть представлено в виде одного матричного уравнения:

$$\psi^+ (F - c(\alpha P) - \rho_3 m_0 c^2) = 0, \quad (18.27)$$

в котором действие операторов  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  и  $-i\hbar \nabla$  на волновую функцию, стоящую слева от них, следует понимать в несколько необычном смысле

$$-\psi^+ i\hbar \nabla \rightarrow i\hbar \nabla \psi^+, \quad \psi^+ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^+. \quad (18.28)$$

Таким образом, уравнения (18.23) и (18.27) могут быть записаны в виде:

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right) \psi - c \left( \alpha \left( -i\hbar \nabla - \frac{e}{c} A \right) \right) \psi - \rho_3 m_0 c^2 \psi = 0, \quad (18.29)$$

$$\left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right) \psi^+ - c \left( \left( i\hbar \nabla - \frac{e}{c} A \right) \psi^+ \alpha \right) - m_0 c^2 \psi^+ \rho_3 = 0. \quad (18.30)$$

Умножая уравнение (18.29) слева на  $\psi^+$ , а (18.30) справа на  $\psi$  и вычитая второе уравнение из первого, получаем соотношение:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \psi^+ \psi + \operatorname{div} \psi^+ \alpha \psi = 0. \quad (18.31)$$

которое можно рассматривать как уравнение непрерывности для плотности вероятности  $\rho$  и плотности тока  $j$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div} j = 0, \quad (18.32)$$

где

$$\rho = e\psi^+ \psi, \quad j = ec\psi^+ \alpha \psi.$$

Из последней формулы видно, что матрицу  $\alpha$  можно интерпретировать как оператор скорости.

Если раскрыть равенства (18.32), найдем:

$$\rho_0 = \frac{\rho}{e} = \psi^+ \psi = (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2 + \psi_3^* \psi_3 + \psi_4^* \psi_4, \quad (18.33)$$

т. е.  $\rho_0$  является матрицей, состоящей из одного элемента, и поэтому представляет собой обычную функцию.

Точно так же легко показать, что

$$\frac{j_x}{ec} = \psi^+ \alpha_1 \psi = (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} =$$

$$= (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*) \begin{pmatrix} \psi_4 \\ \psi_3 \\ \psi_2 \\ \psi_1 \end{pmatrix} = \psi_1^* \psi_4 + \psi_2^* \psi_3 + \psi_3^* \psi_2 + \psi_4^* \psi_1. \quad (18.34)$$

Заметим, что в отличие от уравнения Клейна — Гордона плотность  $\rho_0$  является положительно определенной величиной. Однако это не означает, что в теории Дирака  $\rho_0$  следует рассматривать как плотность числа частиц. Так же как и в теории Клейна — Гордона, в теории Дирака наряду с электронами должны существовать частицы противоположного заряда — позитроны (см. ниже § 22).

\* Трансформационные свойства волновой функции при преобразованиях Лоренца и пространственных вращениях. Согласно специальной теории относительности физические законы не должны зависеть от выбора лоренцевой системы координат. Поэтому как уравнение Максвелла, так и уравнение Клейна — Гордона и уравнение Дирака должны быть инвариантными относительно преобразований Лоренца,

Исследуем трансформационные свойства волновой функции Дирака. С этой целью прежде всего запишем преобразования Лоренца

$$ct' = ct \operatorname{ch} \gamma - x \operatorname{sh} \gamma, \quad x' = x \operatorname{ch} \gamma - ct \operatorname{sh} \gamma, \quad (18.35)$$

где

$$y' = y, \quad z' = z,$$

$$\operatorname{ch} \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \operatorname{sh} \gamma = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}.$$

Этому же преобразованию должен удовлетворять любой четырехмерный вектор и, в частности, плотность заряда и тока:

$$cp' = cp \operatorname{ch} \gamma - j_x \operatorname{sh} \gamma, \quad j'_x = j_x \operatorname{ch} \gamma - cp \operatorname{sh} \gamma, \quad j'_{y,z} = j_{y,z}.$$

Исходя из определения этих величин, по теории Дирака имеем:

$$\begin{aligned} \psi'^+ \psi' &= \psi^+ (\operatorname{ch} \gamma - \alpha_1 \operatorname{sh} \gamma) \psi = \psi^+ e^{-\gamma \alpha_1} \psi, \\ \psi'^+ \alpha_1 \psi' &= \psi^+ (\alpha_1 \operatorname{ch} \gamma - \operatorname{sh} \gamma) \psi = \psi^+ \alpha_1 e^{-\gamma \alpha_1} \psi, \\ \psi'^+ \alpha_{2,3} \psi' &= \psi^+ \alpha_{2,3} \psi. \end{aligned} \quad (18.36)$$

Здесь мы приняли во внимание, что  $e^{-\gamma \alpha_1} = \operatorname{ch} \gamma \alpha_1 - \operatorname{sh} \gamma \alpha_1 = \operatorname{ch} \gamma - \alpha_1 \operatorname{sh} \gamma$ , поскольку  $\alpha_1^{2n} = 1$ ,  $\alpha_1^{2n+1} = \alpha_1$ , где  $n$  — целое число.

Чтобы удовлетворить последним соотношениям, мы должны положить:

$$\begin{aligned} \psi' &= \left( \operatorname{ch} \frac{\gamma}{2} - \alpha_1 \operatorname{sh} \frac{\gamma}{2} \right) \psi = e^{-\frac{\gamma}{2} \alpha_1} \psi, \\ \psi'^+ &= \psi^+ \left( \operatorname{ch} \frac{\gamma}{2} - \alpha_1 \operatorname{sh} \frac{\gamma}{2} \right) = \psi^+ e^{-\frac{\gamma}{2} \alpha_1}. \end{aligned} \quad (18.37)$$

Тогда принимая во внимание, что

$$\alpha_1 e^{-\frac{\gamma}{2} \alpha_1} = e^{-\frac{\gamma}{2} \alpha_1} \alpha_1, \quad \alpha_2 e^{-\frac{\gamma}{2} \alpha_1} = e^{-\frac{\gamma}{2} \alpha_1} \alpha_2, \quad (18.38)$$

легко показать справедливость соотношения (18.36). Из (18.37) видно, что волновые функции преобразуются не как вектор (целые углы  $\gamma$ ) и не как тензор (двойные углы  $\gamma$ ), а как полувектор, преобразование которого характеризуется углом  $\frac{\gamma}{2}$ . Величины, преобразующиеся по закону (18.37), получили название спиноров или тензоров половинного ранга.

Аналогичным способом можно показать, что при обычном пространственном вращении (например, вокруг оси  $z$  на угол  $\varphi$ ) спинор преобразуется по закону

$$\psi' = e^{\frac{i\varphi}{2}} \psi, \quad \psi'^+ = \psi^+ e^{-i\varphi} e^{-\frac{\varphi}{2}}. \quad (18.39)$$

Последние соотношения следуют из преобразований для вектора тока:

$$\begin{aligned} j'_x &= j_x \cos \varphi + j_y \sin \varphi, \\ j'_y &= j_y \cos \varphi - j_x \sin \varphi, \\ j'_z &= j_z, \end{aligned} \quad (18.40)$$

которые в теории Дирака могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned} \psi'^+ \alpha_1 \psi' &= \psi^+ (\alpha_1 \cos \varphi + \alpha_2 \sin \varphi) \psi, \\ \psi'^+ \alpha_3 \psi' &= \psi^+ \alpha_3 \psi \quad \text{и т. д.} \end{aligned} \quad (18.41)$$

Подставляя сюда значения для  $\psi'$  из (18.39) и принимая во внимание, что

$$\begin{aligned} \alpha_1 e^{i\sigma_3 \frac{\Phi}{2}} &= \alpha_1 \left( \cos \frac{\Phi}{2} + i\sigma_3 \sin \frac{\Phi}{2} \right) = \left( \cos \frac{\Phi}{2} = i\sigma_3 \sin \frac{\Phi}{2} \right) \alpha_1 = e^{-i\sigma_3 \frac{\Phi}{2}} \alpha_1, \\ \alpha_3 e^{i\sigma_3 \frac{\Phi}{2}} &= e^{i\sigma_3 \frac{\Phi}{2}} \alpha_3, \end{aligned}$$

приходим к соотношениям (18.40).

## § 19. ДВИЖЕНИЕ ДИРАКОВСКОГО ЭЛЕКТРОНА В ПОЛЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИЛ

**Орбитальный, спиновый и полный моменты количества движения.** Исследуем прежде всего законы сохранения момента количества движения в поле центральных сил:

$$V = e\Phi(r). \quad (19.1)$$

Как было показано в нерелятивистской теории Шредингера, в этом случае сохраняется орбитальный момент количества движения:

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r}\mathbf{p}].$$

Однако в теории Дирака, где учитывается также и спин электрона, оператор орбитального момента количества движения не коммутирует с гамильтонианом, т. е. не является интегралом движения. В самом деле, представив гамильтониан в виде

$$H = c\alpha_1 p_x + c\alpha_2 p_y + c\alpha_3 p_z + \rho_3 m_0 c^2 + V(r), \quad (19.2)$$

мы видим, что с составляющей<sup>1</sup>  $L_z = (xp_y - yp_x)$  не коммутируют два первых его члена

$$HL_z - L_z H = c a_1 p_y (p_x x - x p_x) - c a_2 p_x (p_y y - y p_y). \quad (19.3)$$

Принимая во внимание, что

$$(p_x x - x p_x) = (p_y y - y p_y) = \frac{\hbar}{i},$$

находим:

$$HL_z - L_z H = \frac{c\hbar}{i} (a_1 p_y - a_2 p_x) \neq 0. \quad (19.3a)$$

Для того чтобы найти закон сохранения момента для частиц, обладающих спином, воспользуемся еще соотношением

$$\begin{aligned} H\sigma_3 - \sigma_3 H &= cp_x \rho_1 (\sigma_1 \sigma_3 - \sigma_3 \sigma_1) + \\ &+ cp_y \rho_1 (\sigma_2 \sigma_3 - \sigma_3 \sigma_2) = \frac{2c}{i} (a_2 p_x - a_1 p_y). \end{aligned} \quad (19.3b)$$

Вводя понятие оператора полного момента количества движения

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad (19.4)$$

равного сумме орбитального  $\mathbf{L}$  и спинового

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}, \quad (19.4a)$$

мы видим из равенства (19.3a) и (19.3b), что только его составляющая (в данном случае на ось  $z$ ) коммутирует с гамильтонианом, т. е. удовлетворяет закону сохранения.

**Перестановочные соотношения для операторов момента.** Как было показано в § 17, составляющие оператора орбитального момента не коммутируют между собой и подчиняются перестановочным соотношениям

$$L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z \quad (19.5)$$

и т. д. ( $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x \dots$ ).

Поскольку оператор собственного момента (спин) пропорционален матрицам Дирака

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}, \quad (19.6)$$

то поэтому его составляющие также не должны коммутировать между собой. Поскольку двухрядные матрицы Паули  $\boldsymbol{\sigma}'$  и четы-

<sup>1</sup> Заметим, что составляющую  $L_z$  можно записать в виде  $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , и поэтому в случае центральных сил она коммутирует с потенциальной энергией  $V(r)$ .

рехрядные матрицы Дирака  $\sigma$  подчиняются одним и тем же правилам коммутации [см. (16.28) и (18.13)], мы найдем для дираковского спина (19.6) такие же перестановочные соотношения, какие были установлены нами для пауловского спина [см. (16.36)], т. е.

$$S_x S_y - S_y S_x = i\hbar S_z \quad (19.6a)$$

и т. д.

Несмотря на то что компоненты орбитального и спинового моментов являются операторами и подчиняются совершенно тождественным перестановочным соотношениям, друг с другом они коммутируют, поскольку операторы, образующие эти составляющие, носят совершенно различный и независимый характер (производные и матрицы).

Учитывая эти замечания для составляющих оператора полного момента (19.4), легко получить аналогичные с (19.5) и (19.6a) перестановочные соотношения:

$$J_x J_y - J_y J_x = (L_x + S_x)(L_y + S_y) - (L_y + S_y)(L_x + S_x) = i\hbar(L_z + S_z).$$

Отсюда находим:

$$\begin{aligned} J_x J_y - J_y J_x &= i\hbar J_z, \\ J_y J_z - J_z J_y &= i\hbar J_x, \\ J_z J_x - J_x J_z &= i\hbar J_y. \end{aligned} \quad (19.7)$$

Два последних соотношения получены из первого путем циклической перестановки координат  $x \rightarrow y$ ,  $y \rightarrow z$ ,  $z \rightarrow x$ , ... .

Оператор квадрата полного момента

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2(LS) \quad (19.8)$$

содержит три члена.

Первый член

$$L^2 = -\hbar^2 \nabla_{\phi, \Phi}^2 \quad (19.9)$$

соответствует квадрату оператора орбитального момента. При действии на шаровую функцию  $Y_l^m$  его собственное значение равно:

$$L^2 \rightarrow \hbar^2 l(l+1), \quad (19.9a)$$

т. е. он описывает состояния, когда орбитальный момент равен  $l$  (в единицах  $\hbar$ ).

Второй член

$$S^2 = \frac{1}{4} \hbar^2 (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) = \frac{3}{4} \hbar^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad (19.10)$$

является числом и описывает спин (в единицах  $\hbar$ ), равный половине ( $s = \frac{1}{2}$ ).

Наконец, третий член

$$2(\mathbf{L}\mathbf{S}) = 2(L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z) \quad (19.10a)$$

характеризует так называемую спин-орбитальную связь. Следует отметить, что составляющие моментов  $L_z$  и  $S_z$  коммутируют по отдельности как с оператором (19.9), так и с (19.10), но со спин-орбитальной связью они по отдельности не коммутируют.

В самом деле, учитывая равенства (19.5) и (19.6а), легко показать, что

$$\begin{aligned} L_z(\mathbf{L}\mathbf{S}) - (\mathbf{L}\mathbf{S})L_z &= i\hbar(L_y S_x - L_x S_y), \\ S_z(\mathbf{L}\mathbf{S}) - (\mathbf{L}\mathbf{S})S_z &= i\hbar(L_x S_y - L_y S_x). \end{aligned} \quad (19.11)$$

Отсюда видно, что только составляющая полного момента должна коммутировать с этим членом

$$(L_z + S_z)(\mathbf{L}\mathbf{S}) - (\mathbf{L}\mathbf{S})(L_z + S_z) = 0, \quad (19.12)$$

а вместе с тем и с квадратом полного момента

$$J_2 J^2 - J^2 J_z = 0. \quad (19.13)$$

Поэтому в задачах, в которых сохраняется полный момент количества движения (например, спиновая частица в поле центральных сил), квадрат полного момента и любая из его составляющих (например, на ось  $z$ ) могут иметь общие собственные функции. Заметим, что две составляющие полного момента одновременно не могут иметь общей волновой функции, поскольку они не коммутируют между собой [см. (19.7)].

**Сложение моментов.** Найдем угловую часть волновой функции, которая удовлетворяет закону сохранения для полного момента. Поскольку полный момент равняется сумме орбитального и спинового, подобная задача называется задачей на сложение моментов. Для простоты ограничимся приближением Паули, когда спин описывается двухрядными матрицами  $\sigma$ .

В этом случае решение следует искать в виде двухкомпонентной матрицы

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (19.14)$$

между элементами которой может быть установлена связь, учитывающая закон сохранения полного момента количества

движения:

$$\mathbf{J}^2 \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \left( \mathbf{L} + \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}' \right)^2 \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \hbar^2 j(j+1) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (19.15)$$

$$\mathbf{J}_z \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \left( \mathbf{L}_z + \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}'_3 \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \hbar m_l \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix},$$

где  $\mathbf{L} = [\mathbf{r}\mathbf{p}]$  — оператор орбитального момента,  $\boldsymbol{\sigma}'$  — двухкомпонентные матрицы Паули. Решение системы уравнений (19.15) ищем в виде<sup>1</sup>:

$$\Psi_1 = C_1 Y_l^{m'}, \quad \Psi_2 = C_2 Y_l^{-m'}, \quad (19.16)$$

где  $Y_l^m$  — шаровые функции (см. § 11). Тогда, принимая во внимание, что

$$\mathbf{L}^2 \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \hbar^2 l(l+1) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (19.17)$$

согласно (19.15), (19.12) и (19.13) имеем:

$$\frac{1}{\hbar} (\boldsymbol{\sigma}' \mathbf{L}) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix},$$

или

$$\frac{1}{\hbar} [(\mathbf{L}_x - i\mathbf{L}_y) \Psi_2 + \mathbf{L}_z \Psi_1] = q \Psi_1, \quad (19.18)$$

$$\frac{1}{\hbar} [(\mathbf{L}_x + i\mathbf{L}_y) \Psi_1 - \mathbf{L}_z \Psi_2] = q \Psi_2,$$

где

$$q = j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}. \quad (19.18a)$$

Воспользуемся далее соотношениями (11.87) и (11.88).

$$\mathbf{L}_z Y_l^m = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m = m\hbar Y_l^m, \quad (19.19)$$

$$(\mathbf{L}_x \pm i\mathbf{L}_y) Y_l^m = -\hbar \sqrt{(l+1 \pm m)(l \mp m)} Y_l^{m \pm 1}. \quad (19.20)$$

Отсюда видно, что мы сможем сократить в левых и правых частях шаровые функции, если положим  $m' = m - 1$ . Тогда найдем следующее соотношение между коэффициентами:

$$(q - m + 1) C_1 + \sqrt{(l+1-m)(l+m)} C_2 = 0, \quad (19.21)$$

$$\sqrt{(l+1-m)(l+m)} C_1 + (q + m) C_2 = 0.$$

Из условия равенства нулю определителя системы находим два значения величины  $q$ , соответствующие двум возможным типам

<sup>1</sup> При различных значениях  $m$  и  $m'$  сохраняется лишь квадрат орбитального момента, но не его проекция на ось  $z$ .

решения:

$$q = l, \quad j = l + \frac{1}{2}, \quad C_2 = -\sqrt{\frac{l-m+1}{l+m}} C_1^1, \quad (19.22)$$

$$q = -(l+1), \quad j = l - \frac{1}{2}, \quad C_2 = \sqrt{\frac{l+m}{l-m+1}} C_1. \quad (19.23)$$

Коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$ , определяющие соотношения между шаровыми функциями, при сложении двух моментов (в данном случае орбитального и спинового) носят название коэффициентов Клебша — Гордана.

Воспользовавшись также условием нормировки  $C_1^2 + C_2^2 = 1$ , решение первого типа, когда  $j = l + \frac{1}{2}$ ,  $l = 0, 1, \dots$ , запишем в виде<sup>2</sup>:

$$\Psi^{(j=l+\frac{1}{2})} = \begin{Bmatrix} \sqrt{\frac{l+m}{2l+1}} Y_l^{m-1} \\ -\sqrt{\frac{l+1-m}{2l+1}} Y_l^m \end{Bmatrix} = Y_{l,m}^{(j=l+\frac{1}{2})}. \quad (19.24)$$

В случае же, если  $j = l - \frac{1}{2}$ ,  $l = 1, 2, \dots$  (второй тип решения), волновая функция равна:

$$\Psi^{(j=l-\frac{1}{2})} = \begin{Bmatrix} \sqrt{\frac{l-m+1}{2l+1}} Y_l^{m-1} \\ \sqrt{\frac{l+m}{2l+1}} Y_l^m \end{Bmatrix} = Y_{l,m}^{(j=l-\frac{1}{2})}, \quad (19.25)$$

где  $Y_{lm}^{(j)}$  — так называемые шаровые спиноры, условие ортонормированности для которых имеет вид:

$$\oint d\Omega Y_{l'm'}^{(j')+\} Y_{lm}^{(j)} = \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (19.26)$$

где  $j = l + \frac{1}{2}$  соответствует случаю, когда спиновый и орбитальный моменты параллельны, а  $j = l - \frac{1}{2}$ , когда они антипараллельны. Условие (19.26) может быть легко получено, если учесть, что шаровой спинор  $Y_{lm}^{(j)+}$  представляет собой матрицу с одной строкой, и также принять во внимание условие ортонормированности шаровых функций. Шаровые спиноры (19.24) и (19.25) представляют собой спинорное обобщение обычных шаровых функций (см. § 11) и представляет собой угловую часть реше-

<sup>1</sup> Кроме того, имеется также другое решение с отрицательными значениями  $j$ , которое мы просто отбрасываем

<sup>2</sup> Заметим, что эта связь между шаровыми функциями устанавливается только при наличии спин-орбитального взаимодействия.

ния для любых задач, связанных с движением частицы с полуцелым спином в поле центральных сил.

Подставляя эти решения для функции  $\Psi$  в (19.14), находим, что проекция  $J_z$  полного момента количества движения принимает значения  $J_z = \hbar m_j$ , причем квантовое число  $m_j$  равно  $m_j = m - \frac{1}{2}$ . Для решений первого типа ( $j = l + \frac{1}{2}$ ), как видно из (19.24),  $m$  может изменяться в пределах от  $-l$  ( $m_j = -l - \frac{1}{2} = -j$ ) до  $l + 1$  ( $m_j = l + \frac{1}{2} = j$ ). Точно так же согласно (19.25) для решений второго типа ( $j = l - \frac{1}{2}$ ) число  $m$  может изменяться в пределах от  $-l + 1$  ( $m_j = -j$ ) до  $l$  ( $m_j = j$ )<sup>1</sup>. Таким образом, наши результаты сводятся к следующему: квадрат полного момента количества движения имеет собственные значения

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad j = \begin{cases} l \pm \frac{1}{2}, & l \neq 0, \\ \frac{1}{2}, & l = 0, \end{cases} \quad (19.26a)$$

т. е. квантуется подобно орбитальному моменту, но при этом квантовое число  $j$ , называемое внутренним квантовым числом<sup>2</sup>, принимает полуцелые значения. Собственные значения проекции момента на ось также характеризуются полуцелыми квантовыми числами

$$J_z = \hbar m_j, \quad m_j = -j, \dots, +j. \quad (19.27)$$

Исходя из соотношений (19.8) — (19.10), а также правил квантования (19.26а), нетрудно получить важные в спектроскопии формулы квантования скалярных произведений

$$(\mathbf{LS}) = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) = \frac{\hbar^2}{2} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \quad (19.28)$$

и

$$(\mathbf{JS}) = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 + S^2) = \frac{\hbar^2}{2} \{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)\}. \quad (19.29)$$

**Движение частиц, обладающих спином, в поле центральных сил. Ротор.** Если мы хотим исследовать движение частицы в поле центральных сил в нерелятивистском приближении, но с учетом спиновых эффектов, то вместо шаровых функций  $Y_l^m$ ,

<sup>1</sup> Эти пределы установлены с учетом, что шаровая функция  $Y_l^m$  при  $|m| > l$  обращается в нуль.

<sup>2</sup> Это название связано с историей вопроса: число  $j$  было введено спектроскопистами до открытия спина чисто эмпирически. Термин «внутреннее» отражал неясные на том этапе какие-то внутренние свойства частиц.

характеризующих состояния, в которых сохраняется орбитальный момент количества движения, мы должны использовать шаровые спиноры  $Y_{lm}^{(j)}$ , характеризующие состояния, в которых сохраняется полный момент количества движения (орбитальный плюс спиновый).

Поскольку шаровые спиноры в нерелятивистском приближении составляются из шаровых функций, имеющих одно и то же значение квантового числа  $l$ , то для радиальной части в этом случае получим то же самое уравнение, что и для нерелятивистской бесспиновой частицы, т. е.

$$\nabla_r^2 R + \left( \frac{2m_0 E}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (19.30)$$

Таким образом, волновые функции для электрона в поле центральных сил имеют вид:

$$\Psi = R Y_{lm}^{(j)}, \quad (19.31)$$

где шаровой спинор  $Y_{lm}^{(j)}$  определяется выражениями (19.24) или (19.25).

В частности, для ротора мы можем положить  $r = a = \text{const}$ , а радиальную часть волновой функции положить равной единице ( $R = 1$ ). Тогда спиновые эффекты в данном приближении не дадут каких-либо дополнительных членов для энергии ротора, которая будет определяться выражением, установленным для бесспиновой частицы, т. е.

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 a^2}. \quad (19.32)$$

Что касается волновой функции, то она характеризуется шаровым спинором  $Y_{lm}^{(j)}$ ; поэтому мы должны прежде всего установить правила отбора для квантовых чисел  $l$ ,  $m$ , и  $j$ , которые должны иметь место не только для задачи ротора, но и для любой задачи о движении частицы в поле центральных сил, в том числе и для задачи атома водорода.

Вместо формул (см. § 12), на основе которых были установлены правила отбора для бесспиновых частиц, теперь имеем:

$$(q)_{lmj}^{l'm'j'} = \oint (Y_{l'm'}^{(j')})^+ q Y_{lm}^{(j)} d\Omega, \quad (19.33)$$

причем в последней формуле  $q$  может принимать три значения:

$$q = z = \cos \vartheta, \quad q = x \pm iy = \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \quad (19.34)$$

(для простоты примем радиус ротора равным единице:  $a = 1$ ). Если вместо шаровых спиноров подставить их значения (19.24),

или (19.25), то для этого матричного элемента получаем:

$$(q)_{lm}^{l'm'l'} = D^{(l'l')} \oint (Y_{l'}^{m'-1})^* q Y_l^{m-1} d\Omega + C^{(l'l')} \oint (Y_{l'}^{m'})^* q Y_l^m d\Omega. \quad (19.35)$$

Отсюда видно, что оба интеграла в (19.35) будут точно совпадать с интегралами (12.19) — (12.21). Поэтому для квантовых чисел  $l$  и  $m$  находим такие же правила отбора, какие были установлены для ротора без спина, т. е.

$$\Delta l = l - l' = \pm 1, \Delta m = 0 \ (q = z), \Delta m = \pm 1 \ (q = x \pm iy). \quad (19.36)$$

Найдем далее правила отбора для квантовых чисел  $m_j$  и  $j$ . Поскольку  $m_j$  для обоих типов решений связано с  $m$  одним и тем же соотношением  $m_j = m - \frac{1}{2}$ , правила отбора для  $m_j$  и  $m$  должны быть одинаковыми, т. е.

$$\Delta m_j = 0, \pm 1. \quad (19.37)$$

Если при определении правил отбора для  $j$  рассматривается случай, когда переходы совершаются между состояниями, характеризуемыми одинаковыми типами решений ( $j' = l' + \frac{1}{2} \rightarrow j = l + \frac{1}{2}$  или  $j' = l' - \frac{1}{2} \rightarrow j = l - \frac{1}{2}$ ), коэффициенты  $D^{(l'l')}$  и  $C^{(l'l')}$ , как видно из (19.24) и (19.25), всегда положительны, и поэтому подобные переходы разрешены. В этом случае возможное изменение  $j$  должно также совпадать с изменением орбитального квантового числа  $l$ , т. е.  $\Delta j = \Delta l = \pm 1$ .

В том же случае, когда переходы совершаются между состояниями, характеризуемыми различными типами решений ( $j' = l' + \frac{1}{2} \rightarrow j = l - \frac{1}{2}$  или  $j' = l' - \frac{1}{2} \rightarrow j = l + \frac{1}{2}$ ), то, учитывая, что  $\Delta l = \pm 1$ , получаем три возможных значения для  $\Delta j = 0, +2, -2$ . Однако здесь следует учесть то обстоятельство, что коэффициенты  $D^{(l'l')}$  и  $C^{(l'l')}$  имеют разные знаки. Более того, оказывается, что при  $\Delta j = \pm 2$  оба члена взаимно компенсируют друг друга, благодаря чему этот переход становится запрещенным. При  $\Delta j = 0$  эта разность не обращается в нуль, однако благодаря тому, что оба члена входят с разными знаками, интенсивность излучения становится слабее, чем при переходах между состояниями, характеризуемыми одинаковыми типами решений, когда  $\Delta j = \pm 1$ .

Итак, окончательно правила отбора для квантовых чисел, в поле центральных сил с учетом спина, принимают вид:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta m_j = 0, \pm 1, \quad (19.38)$$

$$\Delta j = \begin{cases} \pm 1 & (\text{нормальная интенсивность}), \\ 0 & (\text{ослабленная интенсивность}). \end{cases}$$

**Уравнение Дирака в нерелятивистском (пауловском) и слаборелятивистском приближениях.** Если с помощью уравнения Дирака мы хотим описать движение электронов со сравнительно небольшими скоростями ( $\frac{v}{c} \ll 1$ ), то влияние магнитного поля на движение электрона, связанное с проявлением спина, оказывается уже при учете членов порядка  $\frac{v}{c}$  (нерелятивистское приближение Паули), в то время как при движении в электрическом поле спиновые эффекты проявляются в членах второго порядка пропорциональных  $(\frac{v}{c})^2$  (слаборелятивистское приближение)<sup>1</sup>. Поэтому при сравнительно небольших скоростях мы запишем уравнение Дирака в приближенной форме, учтя в нем лишь величины не выше порядка  $(\frac{v}{c})^2$ . Как будет показано ниже, при таком приближении особенно отчетливо вырисовывается роль как релятивистских, так и спиновых членов.

С этой целью прежде всего представим уравнение Дирака (18.23) в виде матричного уравнения

$$\left[ F \begin{pmatrix} I' 0' \\ 0' I' \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} 0' \sigma' \\ \sigma' 0' \end{pmatrix} P - m_0 c^2 \begin{pmatrix} I' & 0' \\ 0' & -I' \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = 0.$$

Тогда, разбивая его на два матричных уравнения с двухрядными матрицами [см. (18.17) и (18.11)], мы получаем вместо одного уравнения с четырехрядными матрицами два уравнения с двухрядными матрицами:

$$(F - m_0 c^2) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = c (\sigma' P) \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix},$$

$$(F + m_0 c^2) \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = c (\sigma' P) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.39)$$

<sup>1</sup> Напомним, что в нерелятивистской электродинамике Максвелла учитываются члены первого порядка малости  $\frac{v}{c}$ , поскольку при наличии электрического и магнитного поля величина  $c$ , равная скорости света, выражает отношение величин, измеренных в электромагнитических и магнитных единицах. Релятивистская электродинамика начинается с учетом членов второго порядка  $(\frac{v}{c})^2$ .

Заметим, что последнее уравнение является по форме хотя и точной записью того же уравнения Дирака [см. (18.26)].

Вообще говоря, в уравнении (19.39) компоненты волновой функции  $\psi_\rho$  зависят от времени, т. е.  $\psi_\rho(\mathbf{r}, t)$ . Если же электрическое и магнитное поле не зависит от времени, то мы можем перейти к стационарному случаю

$$\psi_\rho(\mathbf{r}, t) = e^{-i/\hbar (E + m_0 c^2) t} \psi_\rho(\mathbf{r}) \quad (19.40)$$

и ограничиться только положительными значениями энергии  $E + m_0 c^2 > 0$ , выделив из общей энергии собственную энергию  $m_0 c^2$ . Это оказывается очень удобным при исследовании движения при сравнительно малых скоростях, когда основной вклад дают нерелятивистские члены

Подставляя (19.40) в (19.39) и сокращая все члены уравнения на временной множитель  $e^{-i/\hbar (E + m_0 c^2) t}$ , мы получим:

$$(E - e\Phi) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = c(\sigma' \mathbf{P}) \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}, \quad (19.41)$$

$$(2m_0 c^2 + E - e\Phi) \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = c(\sigma' \mathbf{P}) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.42)$$

Из последнего уравнения следует:

$$\begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2m_0 c} \left( 1 + \frac{E - e\Phi}{2m_0 c^2} \right)^{-1} (\sigma' \mathbf{P}) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.43)$$

В отличие от (19.39) в уравнениях (19.41) и (19.43) компоненты волновой функции не должны зависеть от времени.

Рассмотрим прежде всего переход от уравнения Дирака, представленного (19.41) и (19.43), к уравнению Паули, в котором учитываются лишь члены порядка  $\frac{v}{c}$  (нерелятивистское приближение).

Принимая во внимание, что  $E - e\Phi = \frac{m_0 v^2}{2}$ , мы можем в данном приближении пренебречь величиной  $\frac{E - e\Phi}{2m_0 c^2}$  по сравнению с единицей.

Тогда из (19.43) найдем:

$$\begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \frac{(\sigma' \mathbf{P})}{2m_0 c} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.44)$$

Отсюда видно, что при положительной энергии компоненты  $\begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}$  являются «малыми» и имеют порядок  $(\frac{v}{c})$  относительно «больших»  $\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$ , поскольку  $\frac{P}{m_0 c} \sim \frac{v}{c}^1$ .

Подставляя (19.44) в (19.41), мы исключим «малые» компоненты, а для определения «больших» получаем:

$$(E - e\Phi) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2m_0} (\sigma' \mathbf{P})(\sigma' \mathbf{P}) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}.$$

Далее, принимая во внимание равенство<sup>2</sup>

$$(\sigma' \mathbf{a})(\sigma' \mathbf{b}) = (\mathbf{a}\mathbf{b}) + i(\sigma' [\mathbf{a}\mathbf{b}]), \quad (19.45)$$

справедливое как в случае матриц Паули, так и в случае матриц Дирака, имеем:

$$(\sigma' \mathbf{P})(\sigma' \mathbf{P}) = \mathbf{P}^2 + i(\sigma' [\mathbf{P}\mathbf{P}]).$$

Подставляя сюда значение для

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A},$$

находим:

$$[\mathbf{P}\mathbf{P}] \psi = -\frac{e}{c} ([\mathbf{p}\mathbf{A}] + [\mathbf{A}\mathbf{p}]) \psi.$$

Учитывая, что оператор  $\mathbf{p}$  действует на все функции, стоящие справа от него, можем написать:

$$[\mathbf{p}\mathbf{A}] \psi = -[\mathbf{A}\mathbf{p}] \psi + \psi [\mathbf{p}\mathbf{A}] = -[\mathbf{A}\mathbf{p}] \psi + \frac{\hbar}{i} \mathbf{H} \psi,$$

где  $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$  — напряженность магнитного поля. Следовательно,

$$[\mathbf{P}\mathbf{P}] \psi = -\frac{e\hbar}{ic} \mathbf{H} \psi,$$

<sup>1</sup> Для отрицательных энергий  $E \rightarrow -|E| - m_0 c^2$  мы найдем, что, наоборот, компоненты  $\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$  будут «малыми», а компоненты  $\begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}$  — «большими».

<sup>2</sup> Для того чтобы обосновать это равенство, представим левую часть (19.45) в виде

$$(\sigma' \mathbf{a})(\sigma' \mathbf{b}) = (\sigma'_1 a_x + \sigma'_2 a_y + \sigma'_3 a_z)(\sigma'_1 b_x + \sigma'_2 b_y + \sigma'_3 b_z).$$

Учитывая, что  $\sigma'_1^2 = 1'$  и т. д.,  $\sigma'_1 \sigma'_2 = -\sigma'_2 \sigma'_1 = i \sigma'_3$  и т. д. [см. (16.27), (16.28)], имеем:  $(\sigma' \mathbf{a})(\sigma' \mathbf{b}) = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z + i \sigma'_1 (a_x b_y - a_y b_x) + i \sigma'_2 (a_z b_x - a_x b_z) + i \sigma'_3 (a_y b_z - a_z b_y)$ , откуда и следует (19.45).

и поэтому

$$(\sigma' \mathbf{P})(\sigma' \mathbf{P}) = \mathbf{P}^2 - \frac{e\hbar}{c} (\sigma' \mathbf{H}).$$

Таким образом, уравнение Дирака при учете членов, пропорциональных только  $\left(\frac{v}{c}\right)$ , переходит в уравнение Паули [см. (16.20)]

$$\left(E - e\Phi - \frac{\mathbf{P}^2}{2m_0} + \frac{e\hbar}{2m_0 c} (\sigma' \mathbf{H})\right) \psi = 0. \quad (19.46)$$

Появление дополнительного выражения для энергии электрона в магнитном поле

$$V^{\text{магн}} = -(\mu \mathbf{H})$$

автоматически приводит к существованию магнитного момента электрона

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m_0 c} \sigma', \quad (19.47)$$

величина которого в теории Паули постулировалась, исходя из анализа экспериментальных данных.

Заметим, что, поскольку этот магнитный момент (его называют кинематическим или дираковским магнитным моментом) появляется при переходе к нерелятивистскому приближению, учитывающему только члены первого порядка малости по  $\frac{v}{c}$ , дополнительная энергия  $V^{\text{магн}}$  относительно нерелятивистских энергий должна иметь порядок  $\frac{v}{c}$ .

Принимая во внимание значение механического момента электрона [см. (19.4a)]

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \sigma',$$

находим требуемое из опытов Эйнштейна де Гааза соотношение

$$\mu = \frac{e}{m_0 c} \mathbf{S}, \quad (19.48)$$

являющееся следствием теории Дирака.

Рассмотрим теперь влияние релятивистских и спиновых эффектов на движение электрона в электрическом (например, кулоновском) поле. Для этого в уравнении Дирака мы должны удержать наряду с нерелятивистскими членами также члены порядка  $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ , отбрасывая при этом вектор-потенциал  $(\mathbf{A} = 0)$ , т. е. полагая  $\mathbf{P} = \mathbf{p}$ .

Кроме того, при переходе в указанном приближении от четырехкомпонентных функций к двухкомпонентным мы должны

произвести «перенормировку», исходя из соотношения

$$(\Psi_1^* \Psi_2^* \Psi_3^* \Psi_4^*) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = (\Psi_1^* \Psi_2^*) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.49)$$

Полагая

$$\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = N \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (\Psi_1^* \Psi_2^*) = (\Psi_1^* \Psi_2^*) N,$$

получим следующее выражение «малых» компонент через «большие» с точностью до величины порядка  $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ :

$$\begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2m_0c} \left(1 - \frac{E - e\Phi}{2m_0c^2}\right) (\sigma' p) N \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.50)$$

Принимая во внимание, что  $(\sigma' p)(\sigma' p) = p^2$ , и удерживая в дальнейшем только члены, не превышающие второго порядка малости  $\left(\frac{v}{c}\right)^2$  с помощью условия «перенормировки» (19.49), находим:

$$(\Psi_1^* \Psi_2^*) \left( N^2 + N \frac{p^2}{4m_0^2 c^2} N \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = (\Psi_1^* \Psi_2^*) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}.$$

Отсюда получаем:

$$N = 1 - \frac{p^2}{8m_0^2 c^2}, \quad (19.51)$$

в чем нетрудно убедиться, подставляя это значение  $N$  в предыдущее равенство. Поэтому в данном приближении

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} &= \left(1 - \frac{p^2}{8m_0^2 c^2}\right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2m_0c} \left(1 - \frac{E - e\Phi}{2m_0c^2} - \frac{p^2}{8m_0^2 c^2}\right) (\sigma' p) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (19.52)$$

Между прочим заметим, что в приближении Паули (учитывающем только члены порядка  $\frac{v}{c}$ ) перенормировочный коэффициент обращается в единицу.

Подставляя последние выражения в уравнение (19.41), находим:

$$\left\{ E - e\Phi - \frac{1}{8m_0^2c^2} (E - e\Phi) p^2 \right\} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \left\{ \frac{p^2}{2m_0} - (\sigma' p) \frac{E - e\Phi}{4m_0^2c^2} (\sigma' p) - \frac{p^4}{16m_0^3c^2} \right\} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.53)$$

Для дальнейших преобразований воспользуемся следующими соотношениями<sup>1</sup>

$$( \sigma' p ) (E - e\Phi) ( \sigma' p ) = (E - e\Phi) p^2 - i\hbar e (\sigma' E) (\sigma' p) = \\ \text{и} \quad = (E - e\Phi) p^2 - i\hbar e (Ep) + \hbar \hbar (\sigma' [Ep]) \quad (19.54)$$

$$\frac{p^4}{2m_0} = p^2 (E - e\Phi) = (E - e\Phi) p^2 + \frac{2\hbar e}{i} (Ep) + \hbar^2 e \nabla^2 \Phi, \quad (19.55)$$

где  $E = -\nabla\Phi$  — вектор напряженности электрического поля, а операторы  $\nabla$  и  $\nabla^2$  действуют только на потенциал  $\Phi$ .

Из (19.55) следует, что

$$(E - e\Phi) p^2 = \frac{p^4}{2m_0} + 2i\hbar e (Ep) - \hbar^2 e \nabla^2 \Phi. \quad (19.56)$$

Подставляя (19.54) и (19.56) в (19.53), найдем уравнение Дирака в рассматриваемом приближении:

$$\left( E - e\Phi - \frac{p^2}{2m_0} \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = V' \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (19.57)$$

где дополнительная к нерелятивистскому уравнению Шредингера энергия, имеющая порядок  $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ , равна:

$$V' = -\frac{p^4}{8m_0^3c^2} - \frac{e\hbar}{4m_0^2c^2} (\sigma' [Ep]) + \frac{\hbar^2 e}{8m_0^2c^2} \nabla^2 \Phi. \quad (19.58)$$

Левая часть уравнения (19.57) описывает движение частицы в нерелятивистском приближении в постоянном во времени электрическом поле. В правой части этого уравнения стоит дополнительная энергия взаимодействия, описывающая релятивистские и спиновые эффекты.

Первый член в правой части последнего равенства

$$V^{\text{рел}} = -\frac{p^4}{8m_0^3c^2} \quad (19.59)$$

<sup>1</sup> Эти соотношения носят операторный характер, и поэтому для их доказательства необходимо оператором  $p$  и матрицей  $\sigma'$  действовать еще и на подразумеваемую справа волновую функцию (матрицу).

дает поправку на релятивистскую скорость частицы. Аналогичная дополнительная энергия должна появиться также и в релятивистском уравнении Клейна — Гордона. Классический аналог этого члена мы получим, если релятивистское выражение для гамильтониана разложим в ряд, удерживая члены порядка  $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ :

$$H = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2}.$$

Следующий член разложения характеризует так называемое спин-орбитальное взаимодействие

$$V^{c.o.} = -\frac{e\hbar}{4m_0^2 c^2} (\sigma' [Ep]), \quad (19.60)$$

которое описывает взаимодействие движущегося магнитного момента с электрическим полем.

#### Примечание

Появление этого взаимодействия может быть интерпретировано по классической теории следующим образом: движущийся со скоростью  $v$  магнитный момент как пространственная составляющая тензорной величины приобретает дополнительный электрический момент, являющийся пространственно-временной составляющей той же тензорной величины

$$\mu_{el} = \frac{1}{c} [v\mu] = \frac{1}{m_0 c} [p\mu]. \quad (19.61)$$

Благодаря появлению  $\mu_{el}$  электрон получает дополнительное взаимодействие с электрическим полем ядра

$$V^{kl} = -(E\mu_{el}) = -\frac{e\hbar}{2m_0^2 c^2} (\sigma' [Ep]). \quad (19.62)$$

Это классическое выражение для энергии взаимодействия в два раза больше соответствующего квантового выражения [см. (19.60)]. Заметим, что еще до появления теории Дирака была сделана попытка объяснить тонкую структуру с помощью полуklassического введения спин-орбитального взаимодействия. Однако, чтобы получить согласие с экспериментом, Томас и советский теоретик Френкель предложили в классическом выражении для энергии взаимодействия (19.62) поставить коэффициент  $\frac{1}{2}$ . Этот коэффициент, который совершенно автоматически следует из теории Дирака, получил название поправки Томаса — Френкеля.

В частности, для кулоновского поля ядра

$$\Phi = \frac{Ze_0}{r}, \quad E = \frac{Ze_0 r}{r^3}, \quad e = -e_0. \quad (19.63)$$

Взаимодействие движущегося магнитного момента с ядром согласно (19.60) становится равным:

$$V^{c.o.} = \frac{Ze_0^2 (SL)}{2m_0^2 c^2 r^3}, \quad (19.64)$$

где  $S = \frac{\hbar}{2} \sigma'$  — спиновый, а  $L = [rp]$  — орбитальный моменты.

Заметим, что спин-орбитальное взаимодействие (19.64) должно отсутствовать для  $s$ -состояния, у которого орбитальный момент обращается в нуль.

Последний член взаимодействия, который в случае кулоновского поля равен

$$V^{\text{конт}} = \frac{\hbar^2 e}{8m_0^2 c^2} \nabla^2 \Phi = \frac{\pi \hbar^2 Z e_0^2}{2m_0^2 c^2} \delta(\mathbf{r}) \quad (19.65)$$

носит название контактного взаимодействия. Соответствующая ему дополнительная энергия

$$\Delta E^{\text{конт}} = \int \Psi^+ V^{\text{конт}} \Psi d^3x, \quad (19.65a)$$

пропорциональная  $|\Psi(0)|^2$ , отлична от нуля лишь для  $s$ -состояния ( $l = 0$ ), поскольку только в этом случае  $|\Psi(0)|^2 \neq 0$ . Для всех других же состояний ( $l \neq 0$ ) этот квадрат волновой функции при  $\mathbf{r} = 0$  обращается в нуль. В этом смысле контактный член можно рассматривать как спин-орбитальное взаимодействие для  $s$ -состояний. Таким образом, два последних члена в энергии взаимодействия (19.58) характеризуют спиновые свойства электрона.

**\* Уравнение Дирака для нейтрона и протона.** Как известно, уравнение Дирака описывает движение частиц со спином  $1/2$ . Оно применимо не только к электрону, но и к протону и нейтрону. При наличии электромагнитного поля следует учитывать наличие заряда лишь у протона, а также наличие особого врожденного магнитного момента у протона и нейтрона, который получил название аномального. Здесь следует напомнить, что энергия взаимодействия заряженной дираковской частицы с электромагнитным полем

$$V_e = e\Phi - e(\alpha A) \quad (19.65)$$

благодаря наличию собственного механического момента  $\left(\frac{\hbar}{2}\sigma\right)$  содержит в себе также в нерелятивистском приближении еще и магнитный момент

$$\mu_e = \frac{e\hbar}{2m_0 c} \sigma, \quad (19.66a)$$

который получил название кинематического или дираковского. Однако при переходе к релятивистскому случаю в последнем выражении вместо массы  $m_0$  мы должны подставить ее релятивистское значение  $\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$ , и поэтому с увеличением скорости движения до ультрарелятивистской ( $v \sim c$ ) дираковский магнитный момент обращается в нуль.

Наряду с дираковским магнитным моментом, который проявляется только в нерелятивистском приближении и величина которого определяется зарядом, частица может обладать еще аномальным магнитным моментом, не исчезающим даже в ультра-релятивистском случае и не зависящим от заряда частицы.

Составим теперь энергию взаимодействия аномального магнитного момента с электромагнитным полем. Энергия взаимодействия (19.66) электрона с электромагнитным полем с точки зрения четырехмерного пространства представляет собой скаляр. В самом деле, скалярный и векторный потенциалы образуют четырехмерный вектор

$$i\Phi = A_4, \quad A_x = A_1, \quad A_y = A_2, \quad A_z = A_3.$$

Точно так же единичная матрица  $I$  есть четвертая составляющая матрицы скорости  $\alpha_4 = iI^1$ .

Отсюда энергию взаимодействия (19.66) мы можем представить в четырехмерной записи как скалярную величину

$$V_e = -e \sum_{\mu=1}^4 \alpha_\mu A_\mu. \quad (19.66b)$$

Как известно, электромагнитное поле образует антисимметричный тензор 2-го ранга:

$$H_{\mu\nu} = \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu}, \quad (19.67)$$

где

$$x_4 = ict.$$

Отсюда имеем:

$$\begin{aligned} H_x &= H_{23}, & H_y &= H_{31}, & H_z &= H_{12}, \\ iE_x &= H_{41}, & iE_y &= H_{42}, & iE_z &= H_{43}. \end{aligned} \quad (19.68)$$

Поэтому энергия взаимодействия аномального магнитного момента  $\mu$  с электромагнитным полем должна определяться формулой

$$V_m = \mu \sum_{\mu, \nu=1}^4 \alpha_{\mu\nu} H_{\mu\nu}, \quad (19.69)$$

где  $\alpha_{\mu\nu}$  — тензор 2-го ранга, составленный из матриц Дирака<sup>2</sup>.

Воспользовавшись правилом преобразования волновой функции как при лоренцевых [см. (18.37)], так и при пространственных поворотах [см. (18.39)], можно показать, что матрицей, об-

<sup>1</sup> Точнее, по закону четырехмерного вектора будут преобразовываться величины  $J_\mu = e\bar{\psi}\psi^\dagger \alpha_\mu \psi$  [см. (18.32)], где  $\alpha = \alpha_{1, 2, 3}$ ,  $\alpha_4 = il$ .

<sup>2</sup> Тензором 2-го ранга является величина  $\psi^\dagger \alpha_{\mu\nu} \psi$ .

разующей тензор 2-го ранга, являются величины<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} a_{23} &= \rho_3 \sigma_1, \quad a_{31} = \rho_3 \sigma_2, \quad a_{12} = \rho_3 \sigma_3, \quad a_{41} = -i \rho_2 \sigma_1, \\ a_{42} &= -i \rho_2 \sigma_2, \quad a_{43} = -i \rho_2 \sigma_3. \end{aligned} \quad (19.70)$$

Поэтому энергия взаимодействия аномального магнитного момента с электромагнитным полем принимает вид:

$$V_m = \mu [\rho_3(\sigma H) + \rho_2(\sigma E)]. \quad (19.71)$$

В качестве единицы измерения магнитных моментов протона, нейтрана и вообще ядер выбирается ядерный магнетон

$$\mu_{яд} = \frac{e_0 \hbar}{2m_p c} = \frac{m_p}{m_p} \mu_0 = \frac{1}{1836,1} \mu_0 = 0,505 \cdot 10^{-23} \text{ эрг} \cdot \text{гаусс}^{-1},$$

который равен дираковскому значению магнитного момента протона ( $\mu_p^{\text{Дир}} = \mu_{яд}$ ) и связан с наличием у протона заряда ( $e_p = e_0$ ) и собственного механического момента (т. е. спина). Здесь  $m_p$  является массой протона, а  $\mu_0$  — магнетоном Бора. Кроме этого момента, протон, как показывают экспериментальные данные, обладает еще и аномальным магнитным моментом, равным

$$\mu_p^{\text{аном}} = 1,79 \mu_{яд},$$

который и следует подставлять во взаимодействие (19.71).

В противоположность дираковскому магнитному моменту аномальный момент сохраняет свое значение не только в нерелятивистском приближении, но и не исчезает в ультрарелятивистском приближении.

Таким образом, в нерелятивистском приближении общий магнитный момент протона равен

$$\mu_p = \mu_p^{\text{Дир}} + \mu_p^{\text{аном}} = 2,79 \mu_{яд}.$$

Поскольку электрический заряд нейтрона равен нулю, его дираковский момент должен отсутствовать. Однако, как показали опыты Блоха — Альвареца, он обладает аномальным магнитным моментом, равным

$$\mu_n = -1,91 \mu_{яд}.$$

Возникновение аномальных моментов протона и нейтрона связано с их ядерным взаимодействием с пи-мезонным полем (сильное взаимодействие)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Более подробно см.: А. А. Соколов. Введение в квантовую электродинамику М., Физматгиз, 1958, § 19

<sup>2</sup> Заметим, что сильное взаимодействие между протонами и нейтронами превалирует над электромагнитным лишь на малых ядерных расстояниях, порядка  $10^{-13}$  см. На больших атомных расстояниях (порядка  $10^{-9}$  и  $10^{-8}$  см) короткодействующее сильное взаимодействие обращается практически в нуль.

## § 20. ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА

**Постановка вопроса.** Теория движения электрона в кулоновском поле ядра (водородоподобный атом) по уравнению Шредингера дает выражение для энергии (см. § 13):

$$E_n^0 = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2}, \quad (20.1)$$

согласующееся с экспериментальными данными. Однако эту энергию можно принять только за нулевое приближение. Более детальное изучение спектров атомов показывает, что спектральные линии обладают тонкой структурой, которую не может описать теория Шредингера, где не учитывается релятивистская зависимость массы электрона от скорости и спиновые эффекты.

Теорию атома водорода с учетом тонкой структуры можно построить с помощью уравнения Дирака.

Заметим, что проблему Кеплера по теории Дирака можно решить точно. Однако это решение в математическом отношении требует весьма громоздких выкладок более сложных, чем по теории Шредингера. За этими выкладками не всегда удается уловить физический смысл полученных результатов. Поэтому мы используем более элементарный метод решения, основанный на приближенных формулах предыдущего параграфа. Этот метод позволяет не только получить с точностью до членов порядка  $\left(\frac{v}{c}\right)^2$  формулы, характеризующие тонкую структуру, но и дать интерпретацию отдельных членов как результат проявлений релятивистских или спиновых свойств электрона.

**Учет релятивистских и спиновых эффектов.** Как следует из § 19 [см. (19.24) и (19.25)], волновая функция частицы с учетом спина имеет вид:

$$\Psi = R_{nl} Y_{lm}^{(j)}. \quad (20.2)$$

Здесь  $Y_{lm}^{(j)}$  — шаровой спинор, причем при  $j = l + \frac{1}{2}$  спин параллелен орбитальному моменту, а при  $j = l - \frac{1}{2}$  — антипараллелен;  $R_{nl}$  — радиальная часть волновой функции.

Хотя решение (20.2) формально относится к нулевому приближению, однако оно может быть использовано для определения энергетических уровней с учетом членов порядка  $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ , которые содержат спин-орбитальное взаимодействие, пропорциональное  $(LS)$  [см. (19.64)].

Это связано с тем обстоятельством, что с оператором спин-орбитального взаимодействия коммутирует лишь составляющая полного момента  $J_z$  [см. (19.11) и (19.12)], а решение (20.2) как раз и является собственной функцией этого оператора<sup>1</sup>.

Поэтому решением (20.2) можно пользоваться, когда на атоме не действуют еще какие-то внешние возмущающие силы, по порядку величины превышающие спин-орбитальные. Иначе спин-орбитальная связь, как говорят, рвется, и соотношение между шаровыми функциями, входящими в (20.2), должно быть установлено исходя из новой постановки задачи.

Шаровые спиноры, так же как и шаровые функции, удовлетворяют уравнению

$$\nabla_{\theta, \varphi}^2 Y_{lm}^{(j)} = -l(l+1) Y_{lm}^{(j)}; \quad (20.3)$$

поэтому, учитывая равенство (11.17), для определения радиальной функции в равенстве (20.2) находим такое же уравнение, которое было установлено в нерелятивистской теории Шредингера

$$\nabla_r^2 R_{nl} + \left( \frac{2m_0 E_n^0}{\hbar^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_{nl} = 0.$$

Волновая функция (20.2) полностью определяет правила отбора для всех квантовых чисел: правила отбора для квантовых чисел  $l$ ,  $j$  и  $m_j$  задаются формулой (19.38), а правила отбора для главного квантового числа  $n$ , очевидно, будут такими же, как и в теории Шредингера [см. (13.68)]. Учитывая все это, приходим к следующим правилам отбора в теории водородоподобного атома с учетом спиновых эффектов:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \quad \pm 1, \quad \Delta m_j = 0, \quad \pm 1, \quad \Delta n - \text{любое целое число}. \quad (20.4)$$

В данной задаче, зная нулевое приближение волновой функции (20.2), а также дополнительную энергию взаимодействия, описывающую релятивистские [см. (19.59)] и спиновые [см. (19.64) и (19.65)] эффекты, мы можем найти соответствующую поправку к энергии (20.1) нулевого приближения.

<sup>1</sup> В связи с этим заметим, что решение в нулевом приближении мы могли бы выбрать также в виде

$$\Psi = R_{nl} Y_l^m, \quad (20.2a)$$

где  $Y_l^m$  – шаровая функция. Однако выражение (20.2a) является собственной функцией оператора  $L_z$ , который не коммутирует с оператором спин-орбитального взаимодействия. Поэтому решение (20.2a) оказывается не пригодным для вычисления тонкой структуры, связанной, в частности, спин-орбитальному взаимодействию.

Согласно формуле (19. 59) релятивистская поправка к энергетическим уровням равна:

$$\Delta E^{\text{рел}} = - \int (\Psi^{(j)})^+ \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} \Psi^{(j)} d^3x. \quad (20.5)$$

В рассматриваемом случае

$$\frac{p^2}{2m_0} \Psi^{(l)} = \left( E_n^0 + \frac{Ze_0^2}{r} \right) \Psi^{(l)}, \quad (\Psi^{(l)})^+ \frac{p^2}{2m_0} = (\Psi^{(l)})^+ \left( E_n^0 + \frac{Ze_0^2}{r} \right), \quad (20.6)$$

это дополнительное взаимодействие не зависит от сферических углов  $\psi$ ,  $\phi$ . Поэтому, учитывая, что при интегрировании по телесному углу

$$\oint d\Omega (\Psi_{lm}^{(j)})^+ \Psi_{lm}^{(j)} = 1 \quad (20.7)$$

для дополнительной энергии, характеризующей релятивистские эффекты, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{рел}} &= - \frac{1}{2m_0 c^2} [(E_n^0)^2 + 2E_n^0 Ze_0^2 \langle r^{-1} \rangle + Z^2 e_0^4 \langle r^{-2} \rangle] = \\ &= - \frac{R \hbar Z^4 \alpha^2}{n^4} \left( \frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right), \end{aligned} \quad (20.8)$$

где  $\alpha = \frac{e_0^2}{hc} \cong 1/137$  — постоянная тонкой структуры.

При выводе последней формулы мы воспользовались равенством (13.29а), согласно которому

$$\begin{aligned} \langle r^{-1} \rangle &= \frac{Z}{a_0} \frac{1}{n^2} = \frac{2R \hbar Z}{e_0^2 n^2}, \\ \langle r^{-2} \rangle &= \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2 \frac{1}{n^3 \left( l + \frac{1}{2} \right)} = \frac{2R Z^2 m_0}{\hbar n^3 (l + 1/2)}. \end{aligned}$$

Формула (20.8) точно совпадает с выражением для дополнительной релятивистской энергии, которая была вычислена в том же приближении при помощи релятивистского уравнения Клейна — Гордона [см. (17.31)].

Аналогичным способом с помощью формулы (19.64) найдем дополнительную энергию, обязанную спин-орбитальному взаимодействию

$$\Delta E^{\text{с.-о.}} = \frac{Ze_0^2}{2m_0^2 c^2} (\mathbf{S} \mathbf{L}) \langle r^{-3} \rangle. \quad (20.9)$$

Воспользовавшись далее для  $\langle r^{-3} \rangle$  выражением (13.29а):

$$\langle r^{-3} \rangle = \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3 l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l + 1)},$$

а для (SL) выражением (19.28) и (19.18а):

$$(SL) = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} q & \text{при } l \neq 0, \\ 0 & \text{при } l = 0, \end{cases}$$

получим для энергии (20.9) следующее значение:

$$\Delta E^{\text{конт}} = R\hbar \frac{Z^4 a^2}{2n^3} \frac{a(1-\delta_{l0})}{l(l+1/2)(l+1)}. \quad (20.10)$$

В последних формулах

$$q = j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) = \begin{cases} l & \text{при } j = l + \frac{1}{2}, \\ -(l+1) & \text{при } j = l - \frac{1}{2}, \end{cases} \quad (20.11)$$

а величина

$$\delta_{l,0} = \begin{cases} 0 & \text{при } l \neq 0, \\ 1 & \text{при } l = 0. \end{cases} \quad (20.12)$$

Наконец, для энергии, соответствующей контактному взаимодействию, согласно (19.65) получаем:

$$\Delta E^{\text{конт}} = \pi \frac{\hbar^2 Z e_0^2}{2m_0^2 c^2} |\Psi(0)|^2,$$

где

$$|\Psi(0)|^2 = R_{nl}(0) Y_{lm}^{(j)} Y_{lm}^{(j)*}. \quad (20.13)$$

Принимая далее во внимание выражение для

$$|R_{nl}(0)|^2 = \frac{4}{n^3} \delta_{l0} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3$$

[см. (13.28а)], а также, что  $|Y_{lm}^{(j)}|^2 = \frac{1}{4\pi}$  при  $l=0$  и  $j=\frac{1}{2}$ , находим:

$$|\Psi(0)|^2 = \frac{\delta_{l0}}{\pi n^3} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3, \quad (20.14)$$

т. е.

$$\Delta E^{\text{конт}} = R\hbar \frac{Z^4 a^2}{n^3} \delta_{l0}^{-1}. \quad (20.15)$$

<sup>1</sup> Кстати заметим, что формула (20.15) для контактного взаимодействия может быть получена как предел выражения (20.10) для спин-орбитального взаимодействия при  $l \rightarrow 0$ , если в последнем отбросить множитель  $\delta_{l0}$ , ограничивающий его применимость. Поэтому многие авторы получают формулу тонкой структуры, не вводя предположения о существовании контактного взаимодействия. Однако такое совпадение носит «случайный» характер, поскольку в знаменателе формулы (20.10) мы имеем для  $s$ -состояний всегда нуль, а в знаменателе нуль — только в нерелятивистском приближении. В ряде других задач, например при наличии в атоме нескольких электронов энергия, связанная с контактным взаимодействием, не является пределом выражения для спин-орбитального взаимодействия.

Отсюда для дополнительной энергии, в которой учтены релятивистские эффекты, а также спин-орбитальные и контактные взаимодействия, находим:

$$\Delta E = \Delta E^{\text{рел}} + \Delta E^{\text{с.-о.}} + \Delta E^{\text{конт}} = -R\hbar \frac{Z^4 a^2}{n^4} \left[ \frac{n}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4} - \frac{qn(1-\delta_{l0})}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)} - n\delta_{l0} \right].$$

Подставляя сюда значение  $q$  из (20.11), имеем:

$$\Delta E_{nl} = -R\hbar \frac{Z^4 a^2}{n^4} \left( \frac{n}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right). \quad (20.16)$$

Учитывая оба результата (20.1) и (20.16), получаем формулу тонкой структуры спектра водородоподобного атома:

$$E_{nl} = E_n^0 + \Delta E_{nl} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2} \left[ 1 + \frac{Z^2 a^2}{n^2} \left( \frac{n}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (20.17)$$

Отсюда видно, что расщепление уровней пропорционально квадрату постоянной тонкой структуры.

#### П р и м е ч а н и е

Точное решение уравнения Дирака дает следующее обобщение формулы (17.30), учитывающей релятивистские эффекты на случай наличия также и спина:

$$E_{nl} = m_0 c^2 \left[ 1 + \frac{Z^2 a^2}{\left( n - l - \frac{1}{2} + \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - Z^2 a^2} \right)^2} \right]^{-1/2} - m_0 c^2. \quad (20.17a)$$

Формула (20.17) может быть получена из (20.17a), если последнюю разложить в ряд по  $Z^2 a^2$  и ограничиться первыми двумя членами. Взяв минимальное значение  $l=\frac{1}{2}$ , мы найдем, что устойчивое движение в кулоновском поле точечного ядра согласно теории Дирака простирается до  $Z_{kp}=137$ , в то время как в теории Клейна — Гордона оно было ограничено  $Z_{kp}=\frac{1}{2} \cdot 137$  [см. (17.33)]. Такое увеличение  $Z_{kp}$  связано с тем обстоятельством, что спиновые эффекты несколько компенсируют релятивистские.

Таким образом, устойчивое состояние (включая наименее) электрона в кулоновском поле  $\left( V = -\frac{Ze_0^2}{r} \right)$  (т. е. движение по круговым или эллиптическим орбитам) ограничено некоторым максимальным значением потенциальной энергии ( $Z_{kp}=137$ ), что приводит к критической энергии  $E_{kp}=-m_0 c^2$ .

При  $Z>Z_{kp}$  в кулоновской потенциальной яме становятся возможным появление электронно-позитронных пар (парадокс Клейна), и проблема одного тела теряет свой смысл.

В связи с этим следует заметить, что мы сможем получить устойчивые круговые орбиты (включая наименее состояние) при любых энергиях, если

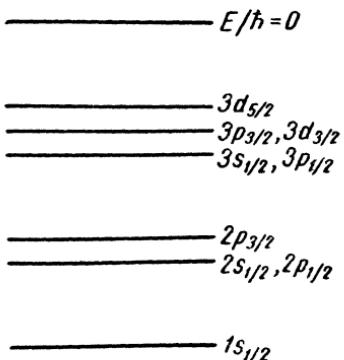
поместим электроны в постоянное и однородное магнитное поле (более подробно см. сборник «Синхротронное излучение». М., «Наука», 1966, редакторы А. А. Соколов и И. М. Тернов).

**Исследование тонкой структуры по теории Дирака.** С учетом тонкой структуры энергетические уровни атома водорода оказываются зависящими также от внутреннего квантового числа  $j$ . Соответствующие термы равны

$$(nl_j) = -\frac{E_{nl}}{\hbar} = \frac{RZ^2}{n^2} \left[ 1 + \frac{Z^2 a^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (20.18)$$

Из этой формулы видно, что тонкая структура по теории Дирака зависит лишь от главного квантового числа  $n$  и внутреннего квантового числа  $j$ . От орбитального же квантового числа  $l$  в противоположность бессpinовой теории Клейна — Гордона тонкая структура уровней не зависит. Из приведенной на фиг. 20.1 схемы видно, что все термы являются двукратно расщепленными, так как каждому значению  $l$  соответствуют два значения  $j$ ; например, вместо одного терма  $2p(l=1)$  имеем теперь два терма:  $2p_1$  и  $2p_2$ . Исключение представляют  $s$ -термы ( $l=0$ ), для которых  $j$  может принимать лишь одно значение ( $j=\frac{1}{2}$ ). Таким образом, учет релятивистских и спиновых эффектов несколько понижает, но не расщепляет  $s$ -термы (фиг. 20.1).

Заметим, что благодаря расщеплению энергетических уровней кратность вырождения несколько изменяется. В самом деле, главное квантовое число может принимать следующие значения:  $n=1, 2, 3, 4, \dots$ . Орбитальное квантовое число  $l$  изменяется в пределах от  $l=0$  ( $s$ -состояние) до  $n-1$ . Внутреннее квантовое число  $j$  принимает значения  $j=l \pm \frac{1}{2}$  ( $l \neq 0$ ) и  $j=\frac{1}{2}$  ( $l=0$ ), и, наконец, для квантового числа  $m$ , имеем:  $m_j=-j, \dots, +j$ , т. е. при заданном  $j$  оно принимает  $2j+1$  полуцелых значений. Таким образом, кратность вырождения, характерная для любого центрального поля, связанная с равноправностью различных направлений, для частиц спина  $\frac{1}{2}$  равняется  $2j+1$  (напомним, что для бессpinовых частиц она равнялась  $2l+1$ ). Кроме того, в случае кулоновского поля остается еще специфическое вырождение по  $l$  (так как энергия от  $l$  не зависит). Поскольку при заданном  $j$  квантовое число  $l$  может принимать два значения  $l=j \pm \frac{1}{2}$ , то полная кратность вырождения в кулоновском поле равна  $2(2j+1)$ . Исключением является состояние с максимальным значением  $j=n-\frac{1}{2}$ , поскольку  $l$  в этом случае может принимать лишь одно значение



Фиг. 20.1. Схема энергетических уровней атома водорода.

$l=j-\frac{1}{2}$  (напомним, что состояние  $l=n$  запрещено). Для него кратность вырождения будет равна  $2j+1$ . Заметим, что любое нарушение кулоновского поля точечного заряда (учет конечности размеров ядра, учет вакуумных поправок) полностью снимает вырождение по  $l$ .

При определении величины расщепления спектральных линий необходимо учесть правила отбора (20.4). Тогда вместо одной линии серии Лаймана имеем две:

$$\omega^{(1)} = (1s_{1/2}) - (np_{1/2}),$$

(линия слабой интенсивности, так как  $\Delta j=0$ ),

$$\omega^{(2)} = (1s_{1/2}) - (np_{3/2}). \quad (20.19)$$

Для линий серии Бальмера находим следующие расщепления:

$$\begin{aligned} \omega^{(1)} &= (2s_{1/2}) - (np_{1/2}), \\ \omega^{(2)} &= (2s_{1/2}) - (np_{3/2}), \\ \omega^{(3)} &= (2p_{1/2}) - (ns_{1/2}), \\ \omega^{(4)} &= (2p_{1/2}) - (nd_{3/2}), \\ \omega^{(5)} &= (2p_{3/2}) - (ns_{1/2}), \\ \omega^{(6)} &= (2p_{3/2}) - (nd_{3/2}), \\ \omega^{(7)} &= (2p_{3/2}) - (nd_{5/2}), \end{aligned} \quad (20.20)$$

причем линия  $(2p_{1/2}) - (nd_{5/2})$  должна отсутствовать, так как в этом случае  $\Delta j=2$  (запрещенный переход).

Заметим, что если вырождение по  $l$  не снято, то линии  $\omega^{(1)}$  и  $\omega^{(3)}$  (а также  $\omega^{(2)}$  и  $\omega^{(4)}$ ) совпадают друг с другом, поскольку начальный и конечный уровни имеют одно и то же значение для главного  $n$  и внутреннего  $j$  квантовых чисел. Аналогичным способом можно определить закон расщепления для других линий. При этом низшим энергетическим уровнем, претерпевающим расщепление, является уровень  $n=2$ . В случае атома водорода ( $Z=1$ ) расщепление этого уровня наиболее тщательно изучалось экспериментально. Вообще говоря, уровень  $n=2$  должен расщепляться на три, причем согласно изложенной здесь

теории два из этих уровней оказываются слившимися:

$$(2s_{1/2}) = (2p_{1/2}) = \frac{R}{4} \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{4} \left( 2 - \frac{3}{4} \right) \right],$$

$$(2p_{3/2}) = \frac{R}{4} \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{4} \left( 1 - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (20.21)$$

Для частоты переходов между этими уровнями, согласно теории Дирака, находим:

$$\Delta\omega^D = (2p_{1/2}) - (2s_{1/2}) = R \frac{\alpha^2}{16}, \quad (20.22)$$

что составляет  $1,095 \cdot 10^4$  Мгц<sup>1</sup>.

В то же время с учетом лишь релятивистских эффектов (уравнение Клейна — Гордона) соответствующее расщепление равно [см. (17.32)]:

$$\Delta\omega^{K-G} = (2s) - (2p) = \frac{8}{3} \frac{R\alpha^2}{16}, \quad (20.23)$$

т. е. почти в три раза большие расщепления, найденного по теории Дирака. Таким образом, учет спиновых свойств частиц несколько уменьшает влияние релятивистских эффектов.

Эксперимент с большой точностью подтвердил правильность выводов теории Дирака.

В связи с этим интересно отметить, что тонкая структура спектра атома водорода теоретически впервые была рассчитана Зоммерфельдом по полуклассической теории Бора, причем в основу теории было положено релятивистское выражение для гамильтониана. Зоммерфельд получил для бесспиновой релятивистской теории выражение (20.22):

$$\Delta\omega^{Зомм} = (2s) - (2p) = \frac{R\alpha^2}{16}. \quad (20.24)$$

Однако такое совпадение результатов Зоммерфельда и Дирака оказалось до некоторой степени случайным, поскольку в теории Зоммерфельда не были учтены спиновые эффекты, и поэтому он не мог получить для  $n=2$  трех уровней, наличие которых затем было подтверждено экспериментально.

**Экспериментальная проверка теории тонкой структуры.** Большим достижением теории Дирака является объяснение тонкой структуры атомных спектров как проявления релятивистских и спиновых эффектов. Однако более тщательный анализ не дал полного согласия теории и опыта. Предметом специальных

<sup>1</sup> 1 Мгц =  $10^6$  сек<sup>-1</sup>, т. е. круговая частота  $\omega$ , выраженная в сек<sup>-1</sup>, связана с частотой  $v$ , выраженной в мегагерцах, соотношением

$$\omega = 2\pi \cdot 10^6 v.$$

исследований явился вопрос об уровне  $2s_{1/2}$  и  $2p_{1/2}$ , которые, согласно теории Дирака [см. (20.21)], в атоме водорода должны точно совпадать друг с другом. Начиная с 1934 г. спектроскописты высказывали некоторые сомнения в правильности этого теоретического вывода, однако эти исследования с помощью оптического метода были далеки от совершенства. Полная уверенность в правильности экспериментальных данных о сдвиге уровней появилась значительно позднее, после их промера радиоспектроскопическим методом.

Радиоспектроскопический метод возник и получил бурное развитие только в послевоенные годы в результате технического прогресса в микроволновой радиотехнике<sup>1</sup>. Радиоспектроскопия, выделившаяся сейчас в особую область физики, дает ценные результаты при исследовании ядер, атомов и молекул. Радиоспектроскопические методы находят приложение также в физике твердых и жидких тел и др.

В 1947 г. Лэмб и Ризерфорд применили радиоспектроскопический метод к исследованию положения уровней  $2s_{1/2}$  и  $2p_{1/2}$ . При этом они воспользовались особым свойством  $2s_{1/2}$ -состояния. Это состояние является метастабильным, т. е. дипольный переход из него в нижнее состояние  $1s_{1/2}$  запрещен правилами отбора, поскольку в этом случае  $\Delta l = 0$ <sup>2</sup>.

Переход из метастабильного состояния возможен или с испусканием двух фотонов (вероятность такого перехода уменьшается по сравнению с разрешенным переходом в  $10^8$  раз), или с предварительным переходом на уровень  $2p$ . Лэмб и Ризерфорд поставили своей целью исследовать последний способ перехода.

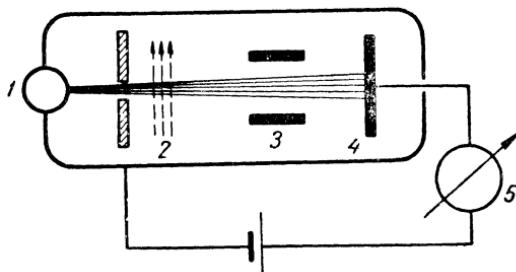
Опишем в общих чертах схему их опыта (фиг. 20.2). Пучок атомов в невозбужденном  $1s_{1/2}$ -состоянии получается в результате диссоциации молекулярного водорода при высокой температуре (вольфрамовая печь). Бомбардирующий поток электронов возбуждает далее некоторую часть атомов пучка (при мерно один из ста миллионов) до метастабильного состояния  $2s_{1/2}$ . Метастабильные атомы, в противоположность невозбужденным, при попадании на металлическую мишень легко ог-

<sup>1</sup> Под микроволновым сверхвысокочастотным радиоизлучением понимают область электромагнитного спектра, заключенную между длинами волн от миллиметра до десятков сантиметров ( $10^6$ — $10^8$  МГц). Успех радиоспектроскопии в применении к исследованию спектров атомов связан с тем обстоятельством, что расстояния между компонентами уровней, расщепленных благодаря релятивистским, спиновым и вакуумным эффектам, соответствуют длинам волн радиочастотного диапазона.

<sup>2</sup> Это справедливо для дипольного перехода, однако расчет показывает, что между состояниями  $1s_{1/2}$  и  $2s_{1/2}$  запрещен также и квадрупольный переход.

Фиг. 20.2. Схема опытов Лэмба — Ризерфорда по экспериментальному обнаружению расщепления уровней  $2s_{1/2}$  и  $2p_{1/2}$ :

1 — вольфрамовая печь, испускающая пучок атомов водорода; 2 — поток электронов, возбуждающих атомы водорода; 3 — радиочастотное поле; 4 — мишень; 5 — гальванометр.



дают свою энергию возбуждения, вырывая электроны из металла. Электронный ток измерялся чувствительным гальванометром.

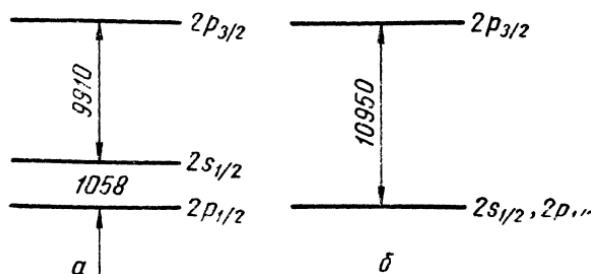
Если пучок метастабильных атомов подвергнуть воздействию возмущения, которое вызывает переходы  $2s \rightarrow 2p$ , то в этом случае атомы практически мгновенно вслед за этим переходят в  $1s$ -состояние, не успевая достигнуть мишени, в результате чего ток в гальванометре уменьшается.

Такие переходы в опыте Лэмба и Ризерфорда индуцировались радиочастотным излучением (вероятность соответствующего спонтанного перехода исчезающе мала), причем при некоторой частоте наблюдается сильное гасящее действие, в результате которого ток на мишень прекращается. Эта частота  $\omega$  истолковывается как резонансная, вызывающая вынужденные переходы  $2s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$  или  $2s_{1/2} \rightarrow 2p_{3/2}$ , с последующим практически мгновенным переходом на уровень  $1s_{1/2}$ . Энергия  $\hbar\omega$  соответствует разности энергий между этими состояниями. Таким образом, открывается возможность весьма точного измерения относительно положения уровней

$$2s_{1/2}, \quad 2p_{1/2} \quad \text{и} \quad 2p_{3/2}.^1$$

В результате проведенных измерений было установлено, что уровень  $2s_{1/2}$  сдвинут вверх относительно уровня  $2p_{1/2}$  примерно на  $1/10$  часть расстояния между уровнями дублета ( $2p_{1/2}$ ) — ( $2p_{3/2}$ ), равного  $\frac{\alpha^2}{16} R$ . Расположение уровней водородоподобного атома при  $n=2$ , полученное на основе опытов Лэмба и Ризерфорда, приведено на фиг. 20.3. Для сравнения на том же рисунке приведено расположение тех же уровней по теории

<sup>1</sup> В опытах Лэмба и Ризерфорда фиксировалась волна радиочастотного излучения, условие резонанса, которое соответствовало разности зеемановских компонент между состояниями  $2s_{1/2}$  и  $2p_{1/2}$  или  $2p_{3/2}$ , подбиралось путем изменения магнитного поля  $\mathcal{H}$ . Затем, экстраполируя результаты на случай  $\mathcal{H} = 0$ , авторы находили сдвиг уровня.



Фиг. 20.3. Расщепление термов в атоме водорода:

*a* — экспериментальные данные; *б* — по теории Дирака (без учета вакуумных эффектов). Частоты соответствующих переходов указаны в мегагерцах.

Дирака. Расстояния между уровнями даны в мегагерцах. Согласно новейшим данным сдвиг уровня  $2s_{1/2}$  составляет примерно  $1057,77 \text{ Mгц}$ , или в длинах волн  $\sim 28 \text{ см}$ .

Это, казалось бы, ничтожное расхождение теории и эксперимента привело к замечательному прогрессу в квантовой электродинамике (более подробно см. § 21).

\* **Сверхтонкая структура спектра атома водорода.** Сверхтонкая структура спектральных линий связана с взаимодействием магнитного момента ядра с магнитным моментом электрона.

Если ядро атома водорода ( $Z=1$ ) обладает магнитным моментом  $\mu_p = \mu_p \sigma'_p$  ( $\sigma'_p$  — спиновые матрицы протона), то оно создает магнитное поле

$$\mathbf{A} = \text{rot} \frac{\mu_p \sigma'_p}{r}, \quad \mathbf{H} = \text{rot} \mathbf{A}. \quad (20.25)$$

Это магнитное поле ядра должно действовать на магнитный момент электрона  $\mu = -\mu_0 \sigma'$  ( $\sigma'$  — спиновые матрицы электрона), в результате чего между ядром и электроном возникает дополнительное взаимодействие, приводящее к сверхтонкой структуре

$$\begin{aligned} V^{\text{с.т.}} = -(\mu \mathbf{H}) &= \mu_0 \mu_p \left( \sigma' \text{rot} \text{rot} \frac{\sigma'_p}{r} \right) = \\ &= \mu_0 \mu_p \left( (\sigma' \nabla) (\sigma'_p \nabla) \frac{1}{r} - (\sigma' \sigma'_p) \nabla^2 \frac{1}{r} \right). \end{aligned} \quad (20.26)$$

В первом приближении можно считать, что нет выделенных направлений, и поэтому, учитывая равенства

$$(\sigma' \nabla) (\sigma'_p \nabla) = \frac{1}{3} (\sigma' \sigma'_p) \nabla^2 \quad \text{и} \quad \nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi \delta(r), \quad (20.27)$$

будем иметь:

$$V^{c, \tau} = \frac{8\pi}{3} \mu_0 \mu_p (\sigma' \sigma'_p) \delta(\mathbf{r}), \quad (20.28)$$

т. е. в первом приближении взаимодействие магнитных моментов, так же как и контактное взаимодействие, окажет влияние лишь на  $s$ -состояния. Выражение  $(\sigma' \sigma'_p)$ , входящее в формулу (20.28), может быть найдено из следующих простых соображений.

Матрицы протона  $\sigma'_p$  и электрона  $\sigma'$  должны удовлетворять соотношению

$$\frac{1}{4} \hbar^2 (\sigma' + \sigma'_p)^2 = \hbar^2 S (S + 1), \quad (20.29)$$

где  $S$  — абсолютное значение суммарного спина, который может равняться либо нулю (спины антипараллельны), либо единице (спины параллельны).

Тогда

$$\frac{1}{4} [\sigma'^2 + \sigma'^2_p + 2(\sigma' \sigma'_p)] = S(S + 1).$$

Принимая во внимание, что  $\sigma'^2 + \sigma'^2_p = 6$ , находим:

$$(\sigma' \sigma'_p) = 2S(S + 1) - 3. \quad (20.30)$$

Поскольку интегрирование при наличии  $\delta$ -функции дает

$$\int \psi^+ \psi \delta(\mathbf{r}) d^3x = |\psi(0)|^2$$

для сдвига  $s$ -уровней атома водорода (сверхтонкая структура), получим следующее выражение:

$$\Delta E_S = \frac{8}{3} \mu_0 \mu_p \frac{1}{n^3 a_0^3} [2S(S + 1) - 3], \quad (20.31)$$

где  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e_0^2}$  — радиус первой боровской орбиты, а значение для  $|\psi(0)|^2$  взято из равенства (20.14).

В последней формуле следует различать два случая:

1) спины протона и электрона антипараллельны ( $S=0$ ); тогда

$$\Delta E_{S=0} = -8\mu_0 \mu_p \frac{1}{n^3 a_0^3}; \quad (20.32)$$

2) спины протона и электрона параллельны ( $S=1$ ); тогда

$$\Delta E_{S=1} = \frac{8}{3} \mu_0 \mu_p \frac{1}{n^3 a_0^3}. \quad (20.33)$$

Разность между этими уровнями характеризует расщепление  $s$ -терма благодаря взаимодействию электрона с магнитным моментом ядра

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E_{S=1} - \Delta E_{S=0}}{\hbar} = \frac{32}{3} \frac{\mu_0 \mu_p}{\hbar} \frac{l}{n^3 a_0^3}. \quad (20.34)$$

Если подсчитать по последней формуле расщепление  $s$ -уровня для случая  $n=1$ , подставив туда значение  $\mu_p$ , найденное из эксперимента Раби, а вместо  $\mu_0$  — магнетон Бора, то найдем:

$$\Delta\omega^{\text{теор}} = 1417 \text{ Гц}.$$

С другой стороны, тщательная экспериментальная проверка расщепления этого уровня с помощью радиоспектроскопических методов показала, что

$$\Delta\omega^{\text{эксп}} = 1420 \text{ Гц}^1.$$

Учет релятивистских поправок или конечности массы ядра не дает увеличение частоты  $\Delta\omega^{\text{теор}}$  до требуемого  $\Delta\omega^{\text{эксп}}$ . Магнитный момент протона также весьма точно измерен экспериментально. Поэтому для объяснения этой аномалии осталось лишь одно, а именно принять, что магнитный момент электрона не равен точно магнетону Бора, а несколько больше его. Чтобы получить согласие с экспериментом, как было показано Кушем и Фолли для магнитного момента электрона, следует взять значение

$$\mu_{\text{эл}} = -\mu_0(1+\delta), \quad (20.35)$$

причем согласно последним данным

$$\delta = 0,00116.$$

Таким образом, электрон наряду с дираковским, т. е. кинематическим ( $-\mu_0$ ), магнитным моментом должен обладать весьма малым аномальным магнитным моментом  $\mu_{\text{эл}}^{\text{аном}} = -\mu_0 \delta$ . О природе аномальных магнитных моментов мы несколько слов скажем в следующем параграфе.

<sup>1</sup> Таким образом, длина волны, соответствующая переходу между двумя наименшими состояниями сверхтонкой структуры атомарного водорода, составляет 21,1 см. Эта длина волны играет важную роль в радиоастрономии при изучении Вселенной. В частности, с помощью радиоволн длиной 21,1 см удалось измерить распределение плотности водорода в Галактике и скорость его движения по допплеровскому изменению частоты излучения. Это позволило в свою очередь определить скорость вращения Галактики, а также уточнить структуру магеллановых облаков — ближайших к нашей Галактике звездных скоплений.

Поэтому не удивительно, что многие современные радиотелескопы настроены именно на эту волну. На важность этого радиоизлучения впервые обратил внимание советский астрофизик И. С. Шкловский.

**Нормальный и аномальный эффект Зеемана.** В § 16 мы рассмотрели эффект Зеемана по нерелятивистской теории Шредингера, которая может объяснить лишь нормальный эффект Зеемана, т. е. тройное расщепление спектральных линий атомов, помещенных в магнитное поле.

Полная теория эффекта Зеемана, как аномального (т. е. мультиплетное расщепление спектральных линий), так и нормального (тройное расщепление), может быть построена только на основе теории Дирака, в которой учитываются не только релятивистские, но и спиновые эффекты.

Поскольку аномальный эффект Зеемана обусловлен спиновыми эффектами, то поэтому ни классическая теория, ни волновая механика Шредингера не могли его объяснить.

В основу теории достаточно положить уравнение Дирака (19.57), в слаборелятивистском приближении, в котором учитываются спиновые эффекты. Пусть магнитное поле направлено по оси  $z$ , т. е.  $H_x = H_y = 0$ ,  $H_z = \mathcal{H}$ . Тогда согласно (16.4)

$$\frac{\mathbf{P}^2}{2m_0} \cong \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + \frac{e_0}{m_0 c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} - \mu_0 i \mathcal{H} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (20.36)$$

и поэтому уравнение (19.57) принимает вид

$$\left( E + \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = (V^{\text{рел}} + V^{\text{с.-о}} + V^{\text{конт}} + V^{\text{магн}}) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (20.37)$$

где  $V^{\text{рел}}$ ,  $V^{\text{с.-о}}$  и  $V^{\text{конт}}$  определяются соответственно формулами (19.59), (19.64) и (19.65) и при своем усреднении

$$\Delta E_{nj} = \int (\Psi_1^* \Psi_2^*) (V^{\text{рел}} + V^{\text{с.-о}} + V^{\text{конт}}) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} d^3x \quad (20.38)$$

дают формулу тонкой структуры (20.16), т. е.

$$\Delta E_{nj} = - R \hbar \frac{Z^4 \alpha^2}{n^4} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right). \quad (20.39)$$

При наличии магнитного поля в правой части (20.37) появляется еще взаимодействие

$$V^{\text{магн}} = \mu_0 \mathcal{H} \left( -i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sigma'_3 \right), \quad (20.40)$$

которое дает для дополнительной энергии атома следующее значение:

$$\Delta E^{\text{магн}} = \mu_0 \mathcal{H} \int (\Psi_1^* \Psi_2^*) \left( -i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sigma'_3 \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} d^3x. \quad (20.41)$$

Заметим, что в правой части уравнения (20.37) от соотношения между дополнительными энергиями и зависит появление либо

аномального (случай слабого магнитного поля), либо нормального (случай сильного магнитного поля) эффекта Зеемана.

Допустим, что мы имеем сравнительно слабое магнитное поле, взаимодействие атомных электронов с которым будет меньше, чем релятивистское или спин-орбитальное взаимодействие.

Тогда за нулевое приближение мы должны взять волновую функцию (20.2), которая получена при учете спин-орбитальной связи.

Подставляя эти функции в (20.41), для дополнительной энергии получаем выражение

$$\Delta E^{\text{маг}} = \mu_0 \mathcal{H} \int_0^\infty |R_{nl}|^2 r^2 dr \oint (Y_{lm}^{(j)})^+ \left( -i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sigma_z' \right) Y_{lm}^{(j)} d\Omega. \quad (20.42)$$

В последнем равенстве следует принять во внимание, что интеграл по  $r$  равняется единице:

$$\int_0^\infty |R_{nl}|^2 r^2 dr = 1.$$

Подставляя же вместо шаровых спиноров их значения из (19.24) и (19.25) и учитывая при этом условие ортогональности для шаровых функций

$$\oint (Y_l^m)^* (Y_l^m) d\Omega = 1,$$

находим следующее выражение для дополнительной энергии при  $j = l + \frac{1}{2}$ :

$$\Delta E^{\text{маг}} = \frac{\mu_0 \mathcal{H}}{2l+1} [(l+m)m + (l+1-m)(m-1)] = \mu_0 \mathcal{H} \left( m - \frac{1}{2} \right) \frac{2(l+1)}{2l+1}.$$

Точно так же при  $j = l - \frac{1}{2}$  имеем:

$$\Delta E^{\text{маг}} = \frac{\mu_0 \mathcal{H}}{2l+1} [(l-m+1)m + (l+m)(m-1)] = \mu_0 \mathcal{H} \left( m - \frac{1}{2} \right) \frac{2l}{2l+1}.$$

Отсюда, учитывая, что  $m_j = m - \frac{1}{2}$ , оба последних выражения можно записать в виде одной формулы

$$\Delta E^{\text{маг}} = \mu_0 \mathcal{H} g m_j = \mathbf{o} \hbar g m_j, \quad (20.43)$$

где  $\mathbf{o} = \frac{e_0 \mathcal{H}}{2m_e c}$  — частота ларморовой процессии, а множитель Ланде равен

$$g = \frac{j + \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}}. \quad (20.44)$$

Таким образом, в случае аномального эффекта Зеемана в дополнительной энергии появляется множитель Ланде  $g$ , который в случае нормального эффекта Зеемана [см. (16.12)] равняется единице.

Дополнительная энергия (20.43) ведет к обычному триплетному расщеплению (нормальный эффект Зеемана), а дает более сложную картину расщепления (аномальный эффект Зеемана).

Ввиду того что  $m_j$  может принимать  $2j+1$  различных значений, каждый уровень при аномальном эффекте Зеемана расщепляется на  $2j+1$  отдельных подуровней, т. е. внешнее магнитное поле полностью снимает вырождение, имеющее место даже в релятивистской теории атома водорода.

Для получения картины расщепления необходимо учесть значения множителя Ланде  $g=2$  для  $s_{1/2}$ -состояний,  $g=\frac{2}{3}$  для  $p_{1/2}$ -состояний,  $g=\frac{4}{3}$  для  $p_{3/2}$ -состояний и т. д., а также правила отбора для магнитного квантового числа  $m_j$ . В частности, при  $\Delta m_j=0$  испускаются компоненты, поляризованные параллельно оси  $z$  (т. е. параллельно магнитному полю), а при  $\Delta m_j=\pm 1$  находим компоненты, поляризованные перпендикулярно магнитному полю.

Формула (20.43) приводит нас к следующему значению для частоты излучения:

$$\omega = \omega_0 + o(g^0 m_j^0 - g m_j), \quad (20.45)$$

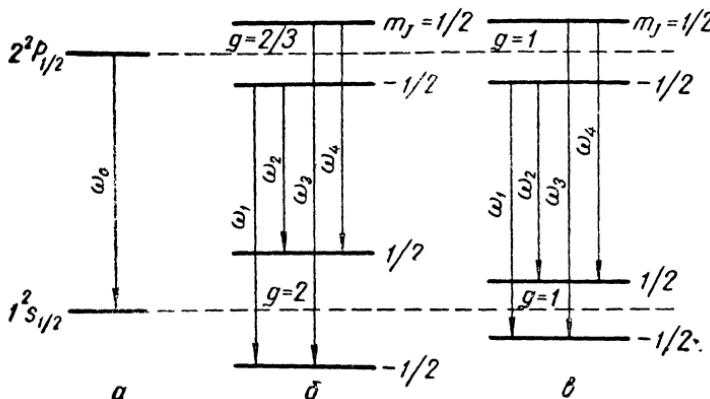
где  $\omega_0$  — частота излучения в отсутствие магнитного поля ( $\mathcal{H}=0$ ),  $g^0$  и  $g$  — множители Ланде начального и конечного состояний; магнитное квантовое число  $m_j$  конечного состояния может принимать три значения:  $m_j = m_j^0, m_j^0 \pm 1$ .

На фиг. 20.4 изображено расщепление спектральных уровней  $1^2s_{1/2}$  и  $2^2p_{1/2}$  в слабом магнитном поле, причем за единицу расщепления взята ларморова частота. Из фиг. 20.4б видно, что в этом случае мы будем иметь не три (как в случае нормального эффекта Зеемана), а четыре смещенные линии. Величина смещения определяется формулой (20.45). В случае слабого поля согласно (20.44) находим:

$$g^0 = \frac{2}{3}, \quad g = 2.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta\omega_1 &= \omega_1 - \omega_0 = \frac{2}{3} o, & \Delta\omega_2 &= -\frac{4}{3} o, \\ \Delta\omega_3 &= \frac{1}{3} o, & \Delta\omega_4 &= -\frac{2}{3} o. \end{aligned} \quad (20.46)$$



Фиг. 20.4. Эффект Зеемана.

*a* — расположение уровней без поля, *b* — аномальный эффект Зеемана; *c* — нормальный эффект Зеемана.

Формула (20.44) для множителя Ланде применима для атома водорода, а также для атомов, обладающих одним валентным электроном. В общем случае множитель Ланде принимает значение

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}, \quad (20.47)$$

где  $L$ ,  $S$ ,  $J$  — общие орбитальный, спиновый и полный моменты атомов, причем

$$J = |L \pm S|.$$

В частности, для элементов первой группы ( $J = j$ ,  $L = l$ ,  $s = \frac{1}{2}$ ) формулы (20.47) и (20.44) тождественно совпадают друг с другом. Для  $s$ -состояний ( $l = 0$ ,  $j = s = \frac{1}{2}$ ) множитель Ланде достигает максимального значения

$$g_s = 2. \quad (20.48)$$

Для атомов с двумя электронами на внешней оболочке (например, атомов гелия) наряду с триплетным состоянием  $S = 1$  возможны также одиночные линии ( $S = 0$ ,  $J = L$ ). Для последних спиновые эффекты должны отсутствовать. Поэтому мы должны при любых полях наблюдать нормальный эффект Зеемана.

**Случай сильных магнитных полей. Эффект Пашена — Бака.** Как было указано, аномальный эффект Зеемана появляется

в случае слабых полей, когда внешнее магнитное поле не может нарушить спин-орбитальную связь.

Математически это означает, что  $\Delta E^{\text{магн}} \sim \mu_0 \mathcal{H}$  [см. (20.43)] будет много меньше естественного расщепления линий

$$\Delta E^{\text{с-о}} \sim |E_{nlj} - E_{nlj'}| \sim \frac{R\hbar Z^4 \alpha^2}{n^3},$$

определенного формулой (20.39)

$$\Delta E^{\text{с-о}} \gg \Delta E^{\text{магн}}. \quad (20.49)$$

В последнем случае сначала мы должны решить задачу с учетом спин-орбитального взаимодействия и установить связь между шаровыми функциями, образующими шаровой спинор, а затем найти дополнительную энергию, которая приводит к аномальному эффекту Зеемана, поскольку множитель Ланде  $g$  не равен единице.

В случае сильных полей, когда, наоборот, расщепление за счет внешнего магнитного поля больше, чем за счет спин-орбитального взаимодействия

$$\Delta E^{\text{магн}} \gg \Delta E^{\text{с-о}}, \quad (20.49a)$$

магнитное поле «разрывает» спин-орбитальную связь и решение для нулевого приближения через шаровые спиноры [см. (19.24) и (19.25)] не должно иметь места.

Тогда в (20.37) мы можем пренебречь взаимодействиями  $V^{\text{рел}}$ ,  $V^{\text{с-о}}$  и  $V^{\text{конт}}$ , и поэтому это уравнение с учетом (20.40) принимает вид:

$$\left( E + \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{p^2}{2m_0} \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \mu_0 \mathcal{H} \left( -i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sigma'_3 \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \quad (20.50)$$

Полагая

$$\Psi_1 = RY_l^{m_1}, \quad \Psi_2 = RY_l^{m_2} \quad (20.51)$$

и учитывая, что

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^{m_1} = m_1 Y_l^{m_1}, \quad (20.52)$$

находим для определения волновых функций два независимых уравнения:

$$\begin{aligned} \left( E + \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{p^2}{2m_0} - \mu_0 \mathcal{H} (m_1 + 1) \right) \Psi_1 &= 0, \\ \left( E + \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{p^2}{2m_0} - \mu_0 \mathcal{H} (m_2 - 1) \right) \Psi_2 &= 0, \end{aligned} \quad (20.53)$$

совпадающих с точностью до постоянных коэффициентов с соответствующими уравнениями проблемы Кеплера.

Поэтому мы можем сразу написать значения для энергии:

$$E_{1,2} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2} + \mu_0 \mathcal{H} (m_{1,2} + 2m_s), \quad (20.54)$$

а также выражение для радиальной волновой функции:

$$R = R_{nl}. \quad (20.55)$$

Из (20.54) видно, что решения (20.53) соответствуют двум возможным случаям ориентации спина электрона: либо по магнитному полю (функция  $\Psi_1$ ,  $m_s = \frac{1}{2}$ ), либо против него (функция  $\Psi_2$ ,  $m_s = -\frac{1}{2}$ ).

Для того чтобы обоим решениям соответствовала бы одна и та же энергия, мы должны положить  $m_1 = m - 1$  и  $m_2 = m + 1$ .

Тогда мы найдем для спектра энергии

$$E_{n,m} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2} + \mu_0 \mathcal{H} m, \quad (20.56)$$

а также для волновых функций

$$\Psi_1 = R_{nl} Y_l^{m-1}, \quad \Psi_2 = R_{nl} Y_l^{m+1}, \quad (20.57)$$

которые, кстати сказать, ортогональны друг к другу:

$$\int \Psi_1^* \Psi_2 d^3x = \int_0^\infty |R_{nl}|^2 r^2 dr \oint d\Omega (Y_l^{m-1})^* Y_l^{m+1} = 0. \quad (20.58)$$

Поскольку взаимодействие атома с внешним магнитным полем (20.41) содержит только матрицу  $\sigma_z'$ , не смешивающую волновые функции  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , то под влиянием этого взаимодействия переходы из состояния с  $m_s = \frac{1}{2}$  в состояние с  $m_s = -\frac{1}{2}$  должны быть запрещенными, и поэтому  $\Delta m_s = 0$ .

Учитывая это обстоятельство и правила отбора для квантового числа  $m$  ( $\Delta m = 0, \pm 1$ ), находим на основании (20.56) для спектральных линий нормальное зеемановское расщепление

$$\Delta\omega = o \Delta m = 0, \quad \pm o, \quad (20.59)$$

где ларморова частота

$$o = \frac{\mu_0 \mathcal{H}}{\hbar} = \frac{e_0 \mathcal{H}}{2m_0 c}.$$

Таким образом, в сильных полях ( $\Delta E^{\text{магн}} \gg \Delta E^{\text{с.о.}}$ ) аномальный эффект переходит в нормальный, что находится в согласии с экспериментальными данными (эффект Пашена — Бака). Интересно отметить, что переход аномального эффекта Зеемана в нормальный происходит в сильных полях.

мана в нормальный может быть проиллюстрирован фиг. 20.4, если множитель Ланде  $g$  положить равным единице (см. случай  $\nu$ ). Тогда расщепление будет

$$\Delta\omega_1 = \Delta\omega_4 = 0, \quad \Delta\omega_3 = 0, \quad \text{а} \quad \Delta\omega_2 = -0,$$

т. е. вместо четырех компонентов расщеплений получаем три.

В особых случаях, когда для одного энергетического уровня  $\Delta E^{c-o} < \Delta E^{\text{маг}}$ , а для другого, наоборот,  $\Delta E^{c-o} > \Delta E^{\text{маг}}$  или когда для обоих уровней они имеют один и тот же порядок, зеемановское расщепление становится еще более сложным. Поскольку все эти вопросы носят узкоспециальный характер, мы не станем здесь на них останавливаться.

## \* § 21. ЛЭМБОВСКИЙ СДВИГ УРОВНЕЙ

**Электромагнитный вакуум.** При движении электрона в атоме он взаимодействует не только с атомным ядром, но и с вакуумами: электромагнитным, электронно-позитронным (см. § 22) и т. д.

Классическим аналогом учета подобного взаимодействия является электромагнитная масса электрона, которая, как известно, в случае точечного электрона обращается в бесконечность. Точно так же и в квантовой электродинамике, где электрон по существу рассматривается как точечный, взаимодействие его с вакуумом приводит к расходящимся результатам.

Однако большим достижением современной квантовой теории поля оказалось развитие так называемой проблемы регуляризации, позволяющей дать рецепт выделения в этом расходящемся взаимодействии таких конечных вакуумных членов, которые можно наблюдать экспериментально.

Мы не имеем возможности подробно останавливаться на существующих методах регуляризации и укажем здесь лишь их основную идею.

Оказывается, взаимодействие электрона, находящегося в поле ядра (потенциальная энергия  $V \neq 0$ ), и свободного электрона ( $V = 0$ ) с вакуумом несколько различно, хотя оба они являются расходящимися. Однако разность их (в первом приближении пропорциональная  $V$ ) может стать конечной величиной.

В частности, при взаимодействии электрона атома водорода с электромагнитным вакуумом эта разность и обуславливает лэмбовский сдвиг уровней, т. е. сдвиг уровня  $2s_{1/2}$  вверх относительно уровня  $2p_{1/2}$ , которые, как мы отмечали, по теории Дирака должны быть слившимися.

Согласно формулам (10.3) и (10.4) волновое уравнение, описывающее движение электронов с учетом наличия квантового поля фотонов, имеет вид:

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 \right) \psi = V' \psi, \quad (21.1)$$

где

$$V' = -\frac{e}{m_0 c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}).$$

Вектор-потенциал вторично квантованного поля  $\mathbf{A}$  мы разобьем на две части:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^- + \mathbf{A}^+, \quad (21.2)$$

где оператор

$$\mathbf{A}^- = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\kappa} \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} \alpha(\kappa) e^{-i\omega t} \quad (21.3)$$

описывает поглощение, а оператор

$$\mathbf{A}^+ = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\kappa} \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} \alpha^+(\kappa) e^{i\omega t} \quad (21.4)$$

— испускание фотонов.

В наших расчетах рассматривается нерелятивистский случай, для которого основной вклад дает дипольное приближение, и поэтому мы положили

$$e^{\pm i\kappa r} \approx 1.$$

Допустим, что нам известно решение уравнения (21.1) без учета вакуумных членов ( $V' = 0$ )

$$\psi^0(t) = \sum_{n'} C_{n'} \psi_n^0 e^{-i\omega_n t}, \quad (21.5)$$

причем собственные функции удовлетворяют стационарному уравнению Шредингера

$$H^0 \psi_n^0 = E_{n'} \psi_{n'}^0, \quad \omega_n = \frac{E_{n'}}{\hbar}. \quad (21.6)$$

Далее предположим, что электрон находится в состоянии  $n$ , т. е.

$$\psi_n^0(t) = \psi_n^0 e^{-i\omega_n t}. \quad (21.7)$$

Тогда при учете вакуумных членов во втором порядке теории возмущения отличными от нуля (в случае отсутствия фотонов  $N = 0$ ) остаются лишь комбинации [см. (9.51)]:

$$\alpha_s(\kappa) \alpha_{s'}^+(\kappa) = \delta_{ss'} - \kappa_s^0 \kappa_{s'}^0, \quad (21.8)$$

которые и обусловливают лэмбовский сдвиг уровней.

Энергию второго приближения  $E_n''$  согласно (15.84) следует вычислять по формуле.

$$E_n'' = \int \psi_n^{0*}(t) \left( -\frac{e}{m_0 c} (\mathbf{A}^- \mathbf{p}) \right) \psi_n'(t) d^3x, \quad (21.9)$$

причем, чтобы осуществить комбинацию (21.8), мы должны при вычислении  $\psi_n'$  в энергии возмущения  $V'$  оставить члены, пропорциональные лишь  $\mathbf{A}^+$ .

Тогда, полагая

$$\psi(t) = \psi_n^0(t) + \psi_n'(t) \quad (21.10)$$

и принимая во внимание, что  $\psi_n^0(t)$  является решением уравнения (21.1) с  $V' = 0$ , для определения  $\psi_n'(t)$  получаем уравнение, в котором оставлены лишь члены первого порядка малости

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 \right) \psi_n'(t) = \\ = -\frac{e}{m_0 c L^{3/2}} \sum_{\kappa} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\kappa}} (\mathbf{a}^+(\kappa) \mathbf{p}) \psi_n^0 e^{-it(\omega_n - \omega)}. \end{aligned} \quad (21.11)$$

Решение уравнения (21.11) ищем в виде

$$\psi_n'(t) = \sum_{\kappa} \sum_{n''} C_{n''}(\kappa) \psi_{n''}^0 e^{-it(\omega_n - \omega)}, \quad (21.12)$$

причем используя равенство (21.6), имеем:

$$\begin{aligned} \sum_{n''} C_{n''}(\kappa) \hbar(\omega + \omega_{n''n}) \psi_{n''}^0 = \frac{e}{m_0 c L^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\kappa}} \times \\ \times (\mathbf{a}^+(\kappa) \mathbf{p}) \psi_n^0, \end{aligned} \quad (21.13)$$

где

$$\omega_{n''n} = \frac{E_{n''} - E_n}{\hbar}.$$

Умножая все равенство на  $\psi_{n'}^{0*}$  и учитывая условие ортонормированности

$$\int \psi_{n'}^{0*} \psi_{n''}^0 d^3x = \delta_{n'n''},$$

найдем для коэффициента  $C_{n'}(\kappa)$  следующее выражение:

$$C_{n'}(\kappa) = \frac{e}{m_0 c L^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\kappa}} \frac{(\mathbf{a}^+(\kappa) p_{n'n})}{\hbar(\omega + \omega_{n'n})}. \quad (21.14)$$

Подставляя (21.12) в (21.9) и учитывая (21.14), а также перестановочные соотношения (21.8), получаем выражение для

дополнительной энергии:

$$E''_n = -\frac{2\pi e^2}{m_0^2 L^4} \sum_n \sum'_n \frac{1}{\omega(\omega + \omega_{n'n})} \times \\ \times [(\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n}) - (\mathbf{x}^0 \mathbf{p}_{nn'}) (\mathbf{x}^0 \mathbf{p}_{n'n})]. \quad (21.15)$$

В дальнейшем сделаем переход от суммы к интегралу:

$$\frac{1}{L^3} \sum_n \rightarrow \frac{1}{8\pi^3} \int d^3x = \frac{1}{8\pi^3} \int d\Omega \mathbf{x}^2 dx. \quad (21.16)$$

Тогда после интегрирования по телесному углу  $d\Omega$  вектора  $\mathbf{x}^0$  с помощью равенства (10.55) мы приведем равенство (21.15) к виду:

$$E''_n = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{m_0^2 \pi c^3} \sum_n' \int_0^\infty \frac{\omega d\omega}{(\omega + \omega_{n'n})} (\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n}). \quad (21.17)$$

Воспользуемся в дальнейшем следующим преобразованием:

$$\frac{\omega}{\omega + \omega_{n'n}} = 1 - \frac{\omega_{n'n}}{\omega + \omega_{n'n}} \quad (21.18)$$

и учтем, что в знаменателе мы можем исключить частоту  $\omega_{n'n}$  из рассмотрения, если сопоставим друг с другом следующие два равенства<sup>1</sup>:

$$a) \quad \sum_n \int_0^\infty \frac{\omega_{nn'} (\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n})}{\omega + \omega_{nn'}} d\omega = \sum_n \omega_{nn'} (\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n}) \ln \frac{\omega_{\max}}{|\omega_{nn'}|}; \quad (21.19)$$

$$b) \quad \sum_{n'} \int_0^\infty \frac{\omega_{nn'} (\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n})}{\omega + \omega_{n'n}} d\omega = \sum_n \omega_{nn'} (\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n}) \ln \frac{\omega_{\max}}{\omega_0}. \quad (21.20)$$

Верхний предел в обоих равенствах  $\omega_{\max}$ , хотя и стремится к бесконечности, однако, приравнивая оба равенства друг другу, находим, что члены, пропорциональные  $\ln \omega_{\max}$  в обеих частях равенства, сокращаются. Тогда для определения частоты  $\omega_0$ , не зависящей от индексов  $n'$ , находим:

$$\ln \omega_0 = \frac{\sum_{n'} \omega_{n'n} (\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n}) \ln |\omega_{n'n}|}{\sum_{n'} \omega_{n'n} (\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n})}. \quad (21.21)$$

<sup>1</sup> Учитывая, что  $\omega_{nn} = 0$ , знак штрих у суммы можно вообще снять, т. е. распространить суммирование и на значение  $n = n'$ .

Принимая во внимание последние соотношения, мы можем выражение (21.17) для искомого сдвига уровня записать в виде:

$$E_n'' = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{m_0^2 c^3 \pi} \sum_{n'}' \int_0^\infty d\omega \left( 1 - \frac{\omega_{n'n}}{\omega + \omega_0} \right) (\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n}). \quad (21.22)$$

Дальнейшие вычисления мы произведем по формуле (8.89), определяющей умножение матричных элементов

$$\sum_{n'} a_{nn'} b_{n'n} = (ab)_{nn} = \int \Psi_n^{0*} a b \Psi_n^0 d^3x, \quad (21.23)$$

имеющей место, когда операторы  $a$  и  $b$  не зависят от индекса  $n'$ .

Тогда легко показать, что

$$\sum_{n'}' \mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n} = \sum_{n'} \mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n} - (p_{nn})^2 = (p^2)_{nn} - (p_{nn})^2, \quad (21.24)$$

$$\sum_{n'}' \omega_{n'n} (\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n}) = \sum_{n'} \omega_{n'n} (\mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n}) = \frac{\hbar}{2} (\nabla^2 V)_{nn}. \quad (21.25)$$

При выводе равенства (21.25) мы приняли во внимание, что

$$\omega_{nn} = 0. \quad (21.26)$$

Кроме того, левая часть равенства (21.25) была записана в симметричном виде

$$\frac{1}{2} \sum_{n'} (\omega_{n'n} \mathbf{p}_{nn'} \mathbf{p}_{n'n} + \mathbf{p}_{nn'} \omega_{n'n} \mathbf{p}_{n'n})$$

и, наконец, были использованы соотношения:

$$\begin{aligned} \omega_{n'n} p_{nn'} &= -\frac{1}{\hbar} \int \Psi_n^{0*} (E_n \mathbf{p} - \mathbf{p} E_{n'}) \Psi_n^0 = \\ &= -\frac{1}{\hbar} \int \Psi_n^{0*} \left[ \left( \frac{p^2}{2m_0} + V \right) \mathbf{p} - \mathbf{p} \left( \frac{p^2}{2m_0} + V \right) \right] \Psi_n^0 d^3x = \\ &= -\frac{1}{\hbar} (V \mathbf{p} - \mathbf{p} V)_{nn'}, \end{aligned} \quad (21.27)$$

а также

$$\omega_{n'n} p_{n'n} = \frac{1}{\hbar} (V \mathbf{p} - \mathbf{p} V)_{n'n}. \quad (21.28)$$

Учитывая равенства (21.24) и (21.25) для сдвига энергии, (21.22) получаем:

$$\begin{aligned} E_n'' &= \frac{1}{3} \frac{e^2}{m_0^2 c^3 \pi} \left[ -2((p^2)_{nn} - (p_{nn})^2) \int_0^\infty d\omega + \right. \\ &\quad \left. + \hbar (\nabla^2 V)_{nn} \int_0^\infty \frac{d\omega}{(\omega + \omega_0)} \right]. \end{aligned} \quad (21.29)$$

Последнее выражение содержит две части. Первая часть, пропорциональная  $(p^2)_{nn} - (p_{nn})^2$ , расходится по линейному закону

$$\int_0^\infty d\omega = \omega_{\max}$$

и не зависит от  $V$ . Вторая часть, пропорциональная  $V$ , расходится лишь по логарифмическому закону

$$\int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega + \omega_0} = \ln \frac{\omega_{\max}}{\omega_0}. \quad (21.30)$$

Как было отмечено в начале параграфа, наблюдаемой величиной является лишь разность энергий взаимодействия электрона с вакуумом при наличии внешнего поля  $V$  и без него, т. е. она будет равна:

$$E_n^{vac} = E_n''(V) - E_n''(V=0) = \frac{1}{3\pi} \alpha \left( \frac{\hbar}{m_0 c} \right)^2 \ln \frac{\omega_{\max}}{\omega_0} (\nabla^2 V)_{nn}. \quad (21.31)$$

Из формулы (21.31) видно, что верхний предел дает лишь логарифмическую расходимость ( $\omega_{\max} \rightarrow \infty$ ). Однако эта расходимость связана с тем обстоятельством, что мы построили нерелятивистскую теорию, соответствующую сравнительно малым частотам. Если проделать аналогичные вычисления, используя для описания движения электрона релятивистское уравнение Дирака<sup>1</sup>, то для  $\omega_{\max}$  мы нашли бы конечное значение. В грубом приближении мы найдем эту частоту, если соответствующую энергию приравняем энергии покоя электрона

$$\hbar\omega_{\max} = m_0 c^2. \quad (21.32)$$

Последний критерий, который следует и из более точного рассмотрения, соответствует той частоте, при которой релятивистские эффекты начинают давать о себе знать, и поэтому дипольное приближение перестает быть основным.

Подставляя  $\omega_{\max}$  из (21.32) в формулу (21.31), находим:

$$E_n^{vac} = \frac{1}{3\pi} \alpha \left( \frac{\hbar}{m_0 c} \right)^2 (\nabla^2 V)_{nn} \ln \frac{m_0 c^2}{\hbar\omega_0}. \quad (21.33)$$

Применим полученную формулу для определения сдвига уровней в атоме водорода.

Полагая в атоме водорода

$$V = -\frac{e_0^2}{r},$$

<sup>1</sup> Более подробно см.: А. А. Соколов. Введение в квантовую электродинамику. М., Физматгиз, 1958, стр. 398.

имеем:

$$\nabla^2 V = 4\pi e_0^2 \delta(\mathbf{r}).$$

Отсюда

$$(\nabla^2 V)_{nn} = 4\pi e_0^2 \int \psi_n^+(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d^3x = 4\pi e_0^2 |\psi_n(0)|^2. \quad (21.34)$$

Из последней формулы видно, что этот сдвиг имеет место только для  $s$ -состояний ( $l = 0$ ), поскольку для  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - и т. д. ( $l = 1, 2, 3 \dots$ ) состояний в нерелятивистском приближении  $|\psi_n(0)|^2 = 0$ .

Учитывая, что для  $s$ -состояний согласно (12.4) и (13.28а)

$$|\psi_n(0)|^2 = R_{n0}^2 |Y_0^0|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3 n^3}, \quad (21.35)$$

а также, что в грубом приближении из (21.21) следует

$$\omega_0 = \frac{(\Delta E)_{\text{ср}}}{\hbar} \sim \frac{|E_n|}{\hbar} = \frac{e_0^4 m_0}{2\hbar^3 n^2},$$

мы найдем с помощью формулы (21.33) в атоме водорода следующее значение для сдвига  $s_{1/2}$ -уровня относительно  $p_{1/2}$ -уровня<sup>1</sup>:

$$E_n^{\text{вак}} = \frac{8}{3\pi} \alpha^3 \frac{R\hbar}{n^3} \ln \frac{2n^2}{\alpha^2}. \quad (21.36)$$

Последняя формула впервые была получена Бете.

Отсюда для сдвига  $2s_{1/2}$ -состояния ( $n = 2$ ) получаем следующее численное значение:

$$E_{n=2}^{\text{вак}} = 1040 \text{ МГц},$$

которое сравнительно хорошо совпадает с экспериментальными данными для лэмбовского сдвига уровней (см. § 20)

$$E_{\text{эксп}}^{\text{вак}} = 1057,77 \text{ МГц}.$$

Более точные расчеты, проделанные по квантовой теории поля, в которых, кроме флуктуаций электромагнитного поля, учитывались еще поляризация электронно-позитронного вакуума, а также релятивистские члены более высокого порядка, дают теоретическое значение для лэмбовского сдвига уровней  $E_{\text{теор}}^{\text{вак}} = 1057,19 \text{ МГц}$ , отличающееся от экспериментального менее чем на 1 МГц.

<sup>1</sup> Как только что было отмечено, в нерелятивистском приближении вакумные члены уровней  $p_{1/2}$  не сдвигают.

Наглядную интерпретацию влияния вакуумных эффектов на движение электронов дал Вельтон<sup>1</sup>. Он рассмотрел движение электрона методами классической теории с учетом воздействия квантовых флюктуаций электромагнитного поля. Как показывает довольно несложный расчет, под влиянием взаимодействия с полем «нерожденных» фотонов электрон движется подобно броуновской частице с определенным средним квадратом смещения. Вакуумные колебания приводят к некоторой эффективной размазанности точечного электрона, благодаря чему величина соответствующего радиуса электрона становится средним геометрическим между классическим радиусом электрона и комптоновской длиной волны

$$r_{\text{вак}} \cong \sqrt{\frac{e^2}{m_0 c^2} \frac{\hbar}{m_0 c}} = \sqrt{a} \frac{\hbar}{m_0 c}.$$

Наличие подобного эффективного радиуса и приводит к лэмбовскому сдвигу уровней, поскольку кулоновский закон взаимодействия электрона с ядром должен быть дополнен поправкой на конечный радиус электрона.

Как было показано в дальнейшем А. А. Соколовым совместно с В. С. Тумановым<sup>2</sup>, развивая метод Вельтона, можно попытаться дать новое обоснование статистического характера квантовой механики, имея в виду, что электрон при своем движении (например, в атоме) должен наподобие броуновской частицы еще взаимодействовать с флюктуациями электромагнитного вакуума.

В связи с этим укажем также, что особенно отчетливо флюктуационная интерпретация статистического характера квантовых эффектов проявляется при анализе явления так называемого «светящегося» электрона (синхротронное излучение). Электрон, движущийся с ультрарелятивистскими скоростями в магнитном поле, начинает флюктуационно излучать кванты света, благодаря чему на его непрерывное движение, вычисленное по классической теории, начинают накладываться флюктуационные удары, приводящие к раскачке радиальных и вертикальных колебаний (бетатронные колебания). Поскольку амплитуда этих колебаний при энергиях электрона порядка 1 Бэз может достигнуть порядка нескольких миллиметров, то такое движение представляет собой своеобразный «макроатом»<sup>3</sup> (амплитуда макроскопическая, законы колебания квантовые).

<sup>1</sup> См.: Т Вельтон. Сб «Сдвиг уровней атомных электронов», под ред. Д. Д. Иваненко М., ИЛ, 1950

<sup>2</sup> См.: А. А. Соколов В. С. Туманов ЖЭТФ, 30, 802 (1956).

<sup>3</sup> См.: А. А. Соколов, Д. Д. Иваненко, И. М. Тернов. Докл АН СССР, 111, 334, 1956 См. также сб под ред. А. А. Соколова и И. М. Тернова «Синхротронное излучение». М., «Наука», 1966.

Благодаря действию флуктуационной силы (со стороны рождающихся в вакууме реальных фотонов) мы можем лишь предсказать (в рамках соотношения неопределенности) координату и импульс электрона, совершающего квантовые бетатронные колебания<sup>1</sup>.

Таким образом, если в классической теории мы всегда можем выбрать некоторую замкнутую область, содержащую конечное число материальных точек (или конечное число степеней свободы), для описания движения которых можно сформулировать точные классические уравнения движения (однозначная предсказуемость или динамическая закономерность), то в квантовой теории этого сделать уже невозможно, поскольку даже движение одного электрона можно описывать лишь с учетом флуктуационных ударов со стороны поля вакуумных фотонов, обладающих бесконечным числом степеней свободы (предсказуемость с определенной вероятностью или статистическая закономерность). Благодаря этому в основе теории даже одного электрона должна лежать статистическая закономерность. Только в том случае, когда разброс, даваемый флуктуациями вакуума, настолько мал, что рассматриваемые эксперименты не позволяют его обнаружить, мы можем говорить о динамической закономерности. Во всяком случае, статистический характер поведения электрона должен определять собой объективное проявление закономерностей микромира. Конкретные же способы описания этих статистических закономерностей могут быть различны. Модель Вельтона, а также введение флуктуационной силы для описания «макроатома» мы рассматриваем лишь как весьма наглядную иллюстрацию некоторых выводов современной квантовой теории поля.

## § 22. ПОЛНОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА

В настоящем параграфе мы хотим более подробно исследовать полное решение уравнения Дирака, учитывая не только состояния с положительной, но также и с отрицательной энергией. В связи с этим заметим, что анализ решений с отрицательной энергией привел к предсказанию существования позитрона, т. е. к открытию нового фундаментального свойства элементарных частиц, а именно к существованию античастиц и возможности превращения одних элементарных частиц в другие.

<sup>1</sup> Это похоже на движение броуновской частицы, получающей флуктуационные удары со стороны хаотически движущихся молекул.

**Решение уравнения Дирака для свободной частицы с учетом положительных и отрицательных энергий.** Исследуем прежде всего уравнение Дирака для свободной частицы, которое имеет вид:

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \psi = 0, \quad (22.1)$$

где гамильтониан определяется выражением:

$$H = \frac{\hbar c}{i} (\alpha \nabla) + \rho_3 m_0 c^2. \quad (22.2)$$

Свободное движение можно рассматривать как частный случай движения под действием центральных сил, и поэтому должен соблюдаться закон сохранения полного момента [см. (19.4)]

$$J = [\mathbf{r} \mathbf{p}] + \frac{1}{2} \hbar \sigma = \text{const.} \quad (22.3)$$

На языке квантовой механики это означает, что полный момент количества движения должен коммутировать с гамильтонианом.

Мы можем избавиться от орбитального момента  $[\mathbf{r} \mathbf{p}]$ , если возьмем проекцию полного момента на направление импульса, поскольку проекция орбитального момента на направление импульса обращается в нуль:

$$(\mathbf{p} [\mathbf{r} \mathbf{p}]) = p_x (y p_z - z p_y) + p_y (z p_x - x p_z) + p_z (x p_y - y p_x) = 0.$$

Для дальнейших расчетов нам более удобно ввести оператор проекции момента количества движения на направление импульса (в единицах  $1/2\hbar$ )

$$S = 2 \frac{(J_p)}{\hbar p} = \frac{(\sigma \nabla)}{i \sqrt{\nabla^2}} = \frac{(\sigma \nabla)}{i k}, \quad (22.4)$$

где импульс  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  и собственное значение оператора  $\nabla^2$  равно  $-k^2$ .

Этот оператор, очевидно, должен коммутировать с гамильтонианом (22.2), в чем нетрудно убедиться с помощью непосредственной проверки  $HS - SH = 0$ .

Частное решение уравнения Дирака мы будем искать в виде

$$\psi(k) = \frac{1}{L^{1/2}} b e^{-i c \epsilon K t + i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (22.5)$$

где

$$b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{pmatrix} \quad (22.6)$$

— четырехрядная матрица,  $L^3$  — объем основного параллелепипеда, а составляющие волнового вектора  $\mathbf{k}(k_1 k_2 k_3)$  связаны с целыми числами  $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  соотношениями  $k_1 = \frac{2\pi}{L} n_1$  и т. д. (см. § 4, решение уравнения Шредингера в случае свободного движения). Энергия  $E$  связана с величинами  $K = \sqrt{k^2 + k_0^2}$ ,

$$k = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2} \quad \text{и} \quad k_0 = \frac{m_0 c}{\hbar}$$

соотношением:

$$E = \hbar \epsilon K, \quad (22.7)$$

причем параметр  $\epsilon$  остается пока что неопределенным.

Учитывая коммутацию оператора  $S$  с гамильтонианом (22.2), мы можем волновую функцию подчинить дополнительному условию:

$$\frac{(\sigma \nabla)}{ik} \psi(\mathbf{k}) = s \psi(\mathbf{k}), \quad (22.8)$$

где величина  $s$  представляет собой собственное значение оператора (22.4).

Подставляя волновую функцию (22.5) в уравнения (22.8) и (22.1), мы найдем для определения матрицы  $b$  следующие два уравнения:

$$(ks - (\sigma \mathbf{k})) b = 0, \quad (22.9)$$

$$(\epsilon K - s \rho_1 k - \rho_3 k_0) b = 0. \quad (22.10)$$

Учитывая значения для матриц  $\sigma_k$  и  $\rho_k$  (18.9) и (18.10), а также равенство (22.6), мы запишем два последних матричных уравнения в виде системы уравнений.

$$\begin{aligned} (sk - k_3) b_{1,4} &= k_{12}^* b_{2,4}, \\ (sk + k_3) b_{2,4} &= k_{12} b_{1,3}, \\ (\epsilon K - k_0) b_{1,2} &= sk b_{3,4}, \\ (\epsilon K + k_0) b_{3,4} &= sk b_{1,2}, \end{aligned} \quad (22.11)$$

где

$$k_{1,2} = k_1 + ik_2, \quad k_{12}^* = k_1 - ik_2.$$

Последним уравнениям мы сможем удовлетворить, если положим

$$b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} A_1 & B_1 \\ A_1 & B_2 \\ A_2 & B_1 \\ A_2 & B_2 \end{pmatrix} \quad (22.12)$$

Тогда для определения  $A_{1,2}$  и  $B_{1,2}$  получаем:

$$\begin{aligned} (sk - k_3)B_1 &= k_{12}^*B_2 \\ (sk + k_3)B_2 &= k_{12}B_1 \end{aligned} \quad (22.13)$$

$$\begin{aligned} (\epsilon K - k_0)A_1 &= skA_2 \\ (\epsilon K + k_0)A_2 &= skA_1 \end{aligned} \quad (22.13a)$$

Из равенств (22.13) легко найти собственные значения для

$$s = \pm 1, \quad (22.14)$$

а из (22.13a) значения для

$$\epsilon = \pm 1, \quad (22.14a)$$

т. е. параметр  $\epsilon$  определяет знак энергии.

Учитывая далее условие нормировки

$$b^+b = b_1^*b_1 + b_2^*b_2 + b_3^*b_3 + b_4^*b_4 = \frac{1}{4}(A_1^*A_1 + A_2^*A_2)(B_1^*B_1 + B_2^*B_2) = 1, \quad (22.15)$$

найдем:

$$\begin{aligned} A_1 &= \sqrt{1 + \epsilon \frac{k_0}{K}}, \quad A_2 = \epsilon s \sqrt{1 - \epsilon \frac{k_0}{K}}, \\ B_1 &= se^{-\frac{1}{2}i\varphi} \sqrt{1 + s \cos \theta}, \\ B_2 &= e^{\frac{1}{2}i\varphi} \sqrt{1 - s \cos \theta}, \end{aligned} \quad (22.16)$$

где  $\theta$  и  $\varphi$  являются сферическими углами волнового вектора  $\mathbf{k}$  ( $k_{12} = k \sin \theta e^{i\varphi}$ ,  $k_3 = k \cos \theta$ ).

Для анализа полученных решений, не нарушая общности, мы направим импульс по оси  $z$  ( $\theta = 0$ ,  $\varphi = 0$ ,  $k_x = k_y = 0$ ,  $k_z = k$ ).

Этому импульсу соответствуют четыре решения, отличающиеся друг от друга или знаком энергии ( $\epsilon = \pm 1$ ), или спина ( $s = \pm 1$ ), которые дают следующие значения для матриц  $b$ :

$$b(k, s = 1, \epsilon = \pm 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{cases} \sqrt{1 \pm \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \pm \sqrt{1 \mp \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ 0 \end{cases} \quad (22.17)$$

$$b(k, s = -1, \epsilon = \pm 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{cases} \sqrt{1 \pm \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \mp \sqrt{1 \mp \frac{k_0}{K}} \end{cases}$$

Решение с  $s = 1$  описывает случаи, когда спин направлен по импульсу, а  $s = -1$  — против импульса. Знак величины  $\epsilon$  определяет знак энергии. Нетрудно показать, что эти матрицы удовлетворяют условию ортонормированности

$$b^+(k, s', \epsilon') b(k, s, \epsilon) = \delta_{ss'} \delta_{\epsilon\epsilon'}.$$

\* Исследование спиновых свойств свободного электрона. Исследуем прежде всего спиновые свойства частиц, ограничиваясь лишь состояниями с положительными энергиями ( $\epsilon = 1$ ). Тогда волновая функция (для случая, когда импульс направлен по оси  $z$ ) принимает вид:

$$\Psi(k, \epsilon = 1) = \frac{1}{L^{3/2} \sqrt{2}} \left[ C_1 \begin{pmatrix} \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \sqrt{1 - \frac{k_0}{K}} \\ 0 \end{pmatrix} + C_{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ -\sqrt{1 - \frac{k_0}{K}} \end{pmatrix} e^{-ikKt + ikz} \right] \quad (22.18)$$

Оказывается, можно ввести такое понятие спина, когда не только его составляющая вдоль импульса, но и вообще любая составляющая спина (без орбитального момента) остается интегралом движения. Этот сохраняющийся в случае свободного движения спин равен (в единицах  $1/2\hbar$ ) <sup>1</sup>:

$$\sigma^0 = \frac{\mathbf{k}(\sigma\mathbf{k})}{k^2} + \rho_3 \frac{\sigma k^2 - \mathbf{k}(\sigma\mathbf{k})}{k^2}. \quad (22.19)$$

Сохранение спина, определяемого равенством (22.19), следует из того обстоятельства, что его любая составляющая коммутирует с гамильтонианом (22.2).

Если импульс направлен по оси  $z$ , то составляющая оператора  $\sigma^0$  по импульсу  $\sigma_z^0$  и составляющие, направленные

<sup>1</sup> Более подробно см.: Сб. под ред. А. А. Соколова и И. М. Гернова «Синхротронное излучение». М., «Наука», 1966.

перпендикулярно к импульсу  $\sigma_x^0$  и  $\sigma_y^0$ , соответственно равны

$$\sigma_z^0 = \frac{(\sigma k)}{k} = \sigma_3,$$

$$\sigma_x^0 = \rho_3 \sigma_1; \quad \sigma_y^0 = \rho_3 \sigma_2.$$

Обозначая собственные значения этого оператора через  $s^0$ , находим:  
для продольной составляющей

$$s_3^0 = \int \psi^+ \sigma_3 \psi d^3x = C_1^* C_1 - C_{-1}^* C_{-1};$$

для поперечных составляющих

$$s_1^0 = \int \psi^+ \rho_3 \sigma_1 \psi d^3x = C_{-1}^* C_1 + C_1^* C_{-1},$$

$$s_2^0 = i(C_{-1}^* C_1 - C_1^* C_{-1}).$$

Если мы выберем волновую функцию как сумму состояний, обладающих различной энергией (в том числе и отрицательной), то при вычислении средних значений временные члены исчезнут, так как оператор обобщенного спина коммутирует с гамильтонианом. Некоммутативность же различных операторов, друг с другом являющихся в то же время интегралами движения (т. е. коммутирующими с гамильтонианом), говорит о том, что система является вырожденной (заданному импульсу и энергии могут соответствовать различные направления спина), и поэтому средние значения вектора  $s^0$  зависят от различных комбинаций амплитуд  $C_1$  и  $C_{-1}$ . Можно показать, что вектор  $s^0$  является трехмерным единичным вектором, так как  $(s_1^0)^2 + (s_2^0)^2 + (s_3^0)^2 = (C_1^* C_1 + C_{-1}^* C_{-1})^2 = 1$  и при лоренцевых поворотах преобразуется по закону

$$s_3'^0 = s_3^0 \cos \gamma + s_1^0 \sin \gamma, \quad (22.20)$$

$$s_1'^0 = s_1^0 \cos \gamma - s_3^0 \sin \gamma, \quad s_2'^0 = s_2^0,$$

где

$$\cos \gamma = \frac{\beta_1 - \beta \cos \theta}{B}, \quad \sin \gamma = \frac{\beta \sqrt{1 - \beta_1^2} \sin \theta}{B},$$

$$B = \sqrt{(\beta_1 - \beta \cos \theta)^2 + \beta^2(1 - \beta_1^2) \sin^2 \theta}. \quad (22.21)$$

Здесь  $c\beta_1 = c \frac{k}{K}$  — скорость частицы в первоначальной системе координат, направлена по оси  $z$ , причем  $c\beta$  — скорость штрихованной системы координат, составляющая с осью  $z$  угол  $\theta$ , должна лежать в плоскости  $zx$ . Под  $s'_3^0$  следует понимать продольную составляющую спина относительно нового направления

импульса. Отсюда видно что трехмерный единичный вектор в результате лоренцевых преобразований остается трехмерным единичным вектором.

Определим спиральность, т. е. вращение вектора поляризации относительно импульса, когда  $s_3^0 = 1$  ( $C_1 = 1, C_{-1} = 0$ ). В этом случае, как видно из (22.18),

$$\sigma_x^0 \psi = i \sigma_j^0 \psi. \quad (22.21\text{a})$$

Учитывая еще зависимость волновой функции от времени  $\psi \sim e^{-icKt}$ , находим, что вращение будет совершаясь в плоскости  $xy$  (от оси  $x$  к оси  $y$ ), расположенной перпендикулярно к импульсу (ось  $z$ ). Следовательно, в правой системе координат случай  $s_3^0 = 1$  описывает правовинтовую спиральность, а в левой системе координат — левовинтовую. Этот результат является вполне естественным, так как в скалярном произведении  $s_3^0 = (s^0 \mathbf{k}^0) \mathbf{k}^0$  — единичный полярный вектор импульса, а  $s^0$  — единичный аксиальный вектор спина. При переходе от правой системы координат к левой направление  $\mathbf{k}^0$  изменяется на противоположное, а  $s^0$  остается без изменения, т. е. в этом случае изменяется лишь математическая форма описания спиральности.

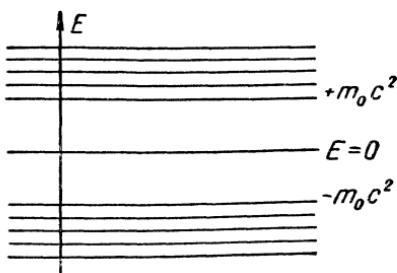
\* **Состояния с отрицательной энергией. Дираковская теория «дырок». Открытие позитрона.** Наряду с состояниями с положительной энергией ( $\epsilon = 1$ ) [см. решение (22.18)] теория Дирака допускает также решения, соответствующие отрицательным энергиям ( $\epsilon = -1$ )

$$E = -c\hbar K. \quad (22.21\text{б})$$

Заметим, что решения с отрицательной энергией не являются характерными только для теории Дирака — они должны появляться в любой релятивистской теории, включая даже классическую. В самом деле, в релятивистской механике энергия свободной частицы, как известно, связана с ее импульсом и массой покоя соотношением, допускающим два равноправных решения:

$$E = \pm \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4},$$

причем две области значений энергии (положительных и отрицательных) оказываются разделенными интервалом  $2m_0 c^2$  (фиг. 22.1). Состояния, соответствующие отрицательной энергии, с первого взгляда кажутся не реальными, поскольку область отрицательных энергий простирается до бесконечности ( $E = -\infty$ ), и поэтому не должно существовать наименьшего энергетического состояния. Это означает, в частности, что ни одно из обычных состояний не может быть устойчивым, ибо всегда



Фиг. 22.1. Схема возможных уровней энергии свободной дираковской частицы.

возможен спонтанный переход в более низкое энергетическое состояние. Кроме того, частица с отрицательной массой (отрицательной энергией) должна обладать рядом странных свойств: например, притягиваясь частицей с положительной массой, она должна отталкивать последнюю. В частности, при гипотетическом взаимодействии двух электронов, обладающих различным знаком массы, электрон с положительной массой должен «убегать», а электрон с отрицательной массой должен его «догонять», так чтобы центр тяжести (с учетом отрицательной массы) оставался бы неподвижным.

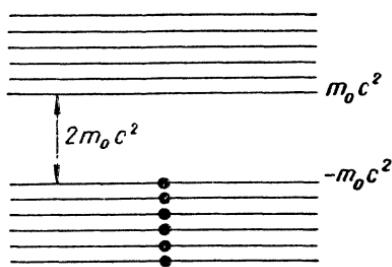
В классической физике состояния с отрицательной энергией особых трудностей не вызывают, ибо при движении частицы ее энергия может изменяться только непрерывным образом и переходы из состояния с положительной энергией в состояния с отрицательной энергией, когда энергия меняется скачком на величину  $\Delta E \geq 2m_0c^2$ , являются невозможными. Поэтому, исключив в начальный момент времени состояния с отрицательной энергией, мы можем в дальнейшем их вообще не рассматривать.

Совершенно иное положение в квантовой теории, согласно которой возможны переходы между состояниями не только непрерывного, но и дискретного спектра. Теперь состояния с отрицательной энергией не могут быть механически исключены, так как вероятность перехода между уровнями с энергией  $+m_0c^2$  и  $-m_0c^2$  оказывается отличной от нуля.

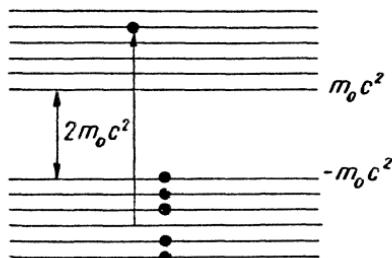
Чтобы избежать перехода электронов в состояние с отрицательной энергией, Дирак предложил (1931) считать все уровни с отрицательной энергией заполненными электронами (фиг. 22.2), благодаря чему электроны с положительной энергией не могут в обычных условиях переходить на эти уровни.

Допустим теперь, что гамма-квант с энергией  $\varepsilon > 2m_0c^2$ , действуя на электрон вакуума, т. е. на электрон с отрицательной энергией, переводит его в состояние с положительной энергией. В этом случае вместо поглощенного, например, ядром гамма-кванта (фиг. 22.3) появляются электрон с положительной энергией и одновременно «дырка» в фоне заполненных электронами отрицательных энергетических уровней.

Решающий успех гипотезы Дирака заключается в том, что эту «дырку» он интерпретировал как частицу с положительной массой, равной массе электрона, но с зарядом, противополож-



Фиг. 22.2. Схема нулевого состояния электронно-позитронного вакуума



Фиг. 22.3 Схема образования пары электрон — позитрон.

ным заряду электрона (позитрон). Действительно, пусть в начальный момент частицы отсутствуют, тогда «нулевая» энергия фона  $E_{\text{вак}}$  равна сумме энергий электронов в отрицательных энергетических состояниях  $n_-$ :

$$E_{\text{вак}} = \sum_{n_-} E_{n_-}, \quad (22.22)$$

а «нулевой» заряд равен:

$$e_{\text{вак}} = - \sum_{n_-} e_0. \quad (22.23)$$

Таким образом, когда реальная частица отсутствует с точки зрения теории «дырок», это означает, что все состояния с положительной энергией свободны, а все состояния с отрицательной энергией заняты. Это состояние мы примем за нулевое состояние (фиг. 22.2).

В случае же перехода электрона из состояния с отрицательной энергией  $n_-$  в некоторое состояние с положительной энергией  $n_+$  общее изменение энергии системы

$$\Delta E = E_{n_+} + \sum'_{n'_-} E_{n'_-} - \sum_{n_-} E_{n_-} \quad (22.24)$$

или

$$\Delta E = E_{n_+} - E_{n_-} = E_{n_+} + |E_{n_-}| \quad (22.25)$$

будет уже соответствовать сумме положительных энергий двух образующихся частиц<sup>1</sup>. Аналогичные рассуждения, проведенные в отношении заряда, показывают, что знак заряда одной из образовавшихся при этом частиц, соответствующей «дырке»,

<sup>1</sup> Штрих у символа суммы ( $\Sigma'$ ) означает, что суммирование производится по всем состояниям  $n'_-$ , за исключением состояния  $n'_- = n_-$ .

противоположен знаку заряда электрона:

$$e = -e_{n_+} - \sum'_{n'_-} e_0 + \sum'_{n'_-} e_0 = -e_{n_+} + e_{n_-} = -e_0 + e_0. \quad (22.26)$$

Таким образом, переход электрона из состояния с отрицательной энергией в состояние с положительной энергией (очевидно, в результате поглощения гамма-кванта с энергией больше, чем  $2m_0c^2$ ) ведет к рождению двух частиц. В этом случае незаполненное состояние электрона с отрицательной энергией («дырка») может рассматриваться как состояние, занятое частицей с положительным зарядом  $+e_0$  и положительной энергией<sup>1</sup>. Такая частица, предсказанная Дираком, получила название «позитрон» и была открыта Андерсоном (1932) в составе космических лучей.

Теперь теория Дирака естественным образом включает в рассмотрение наряду с электроном (частицей) позитрон — античастицу, волновая функция которого подчиняется уравнению Дирака с положительным значением энергии и положительным знаком заряда (см. ниже).

Последняя теория не исключает возможности процесса, обратного только что рассмотренному: при наличии «дырки» электрон с положительной энергией может перейти на свободный уровень состояний с отрицательной энергией. В этом случае электрон и позитрон превращаются в гамма-кванты. Законы сохранения энергии и импульса, которые должны соблюдаться при этом превращении, требуют, чтобы число гамма-квантов было бы не менее двух.

**\* Понятие об электронно-позитронном вакууме.** Формула (21.36) для лэмбовского сдвига уровней была получена в результате учета взаимодействия электронов с электромагнитным вакуумом. Но наряду с электромагнитным вакуумом существует электронно-позитронный вакуум и вакуум других частиц. Метод вторичного квантования, являющийся в известной степени общим для всех полей, позволяет учесть влияние электронно-позитронного вакуума.

В современной квантовой теории поля изучение свойств вакуумов различных частиц играет исключительно важную роль. Вакуум обусловливает прежде всего взаимодействие между ча-

<sup>1</sup> Заметим, что, используя методы квантовой теории поля, можно построить симметричную относительно знака заряда теорию электронно-позитронного вакуума. Однако даже с помощью данной, несимметричной относительно электронов и позитронов теории (электрон — частица, позитрон — «дырка») удается весьма наглядно объяснить многие явления, связанные с превращением частиц.

стиями. В частности, электромагнитное взаимодействие (закон Кулона) можно рассматривать как результат взаимодействия между двумя зарядами через электромагнитный вакуум, когда один электрон испускает «псевдофотон», а другой — его поглощает. Таким образом, электрическое поле представляет собой возбужденное состояние электромагнитного вакуума.

С другой стороны, вакуум представляет собой своеобразный резервуар, откуда «извлекаются» реальные частицы при их порождении и куда они «переходят» в результате аннигиляции. Электронно-позитронный вакуум по существу является знакомым нам фоном электронов в состояниях с отрицательной энергией. К сожалению, он не имеет классического аналога и поэтому не допускает полуклассической интерпретации, которая возможна в случае электромагнитного вакуума. Кулоновское поле ядра может поляризовать этот вакуум (т. е. электрон находится как бы в диэлектрике), благодаря чему возникает дополнительная энергия взаимодействия, определяемая выражением:

$$V_{\text{э.-п.}} = - \frac{4}{15} e_0^2 a \left( \frac{\hbar}{m_0 c} \right)^2 \delta(\mathbf{r}). \quad (22.27)$$

Сопоставляя последнюю формулу с формулой (21.36), мы видим, что сдвиг уровней, связанный с флуктуациями электромагнитного поля, имеет по сравнению с (22.27) противоположный знак.

Особенно сильное влияние электронно-позитронный вакуум оказывает на магнитные свойства электрона, благодаря чему магнитный момент электрона, как показал Швингер, становится несколько большим, чем магнетон Бора

$$\mu = -\mu_0 \left( 1 + \frac{\alpha}{2\pi} \right). \quad (22.28)$$

Дополнительная поправка к магнитному моменту электрона, вычисленная с учетом следующих членов:

$$\Delta\mu_{\text{э.-п.}} = - \left( \frac{\alpha}{2\pi} - 0,328 \frac{\alpha^2}{\pi^2} + 0,13 \frac{\alpha^3}{\pi^3} \right) \mu_0 = - 0,0011596 \mu_0 \quad (22.29)$$

находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными с помощью радиоспектроскопических методов [см. (20.35)].

**\* Волновое уравнение для позитрона.** Для выяснения физического смысла решений с отрицательными значениями для энергий при наличии электромагнитного поля наряду

с основным уравнением Дирака

$$\left\{ -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi - c \left[ \alpha_1 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right) + \alpha_2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right) + \alpha_3 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right) \right] - \rho_3 m_0 c^2 \right\} \psi = 0 \quad (22.30)$$

запишем также и комплексно-сопряженное уравнение

$$\left\{ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi + c \left[ \alpha_1 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x \right) - \alpha_2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e}{c} A_y \right) + \alpha_3 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{e}{c} A_z \right) \right] - \rho_3 m_0 c^2 \right\} \psi^* = 0, \quad (22.31)$$

которое легко может быть получено, если учесть, что  $\alpha_1^* = \alpha_1$ ,  $\alpha_2^* = -\alpha_2$ ,  $\alpha_3^* = \alpha_3$ ,  $\rho_3^* = \rho_3$ , а комплексно-сопряженная волновая функция

$$\psi^* = \begin{pmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \\ \psi_3^* \\ \psi_4^* \end{pmatrix} \quad (22.32)$$

как видно, отличается от эрмитово-сопряженной

$$\psi^+ = (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*). \quad (22.33)$$

Заметим, что комплексно-сопряженное уравнение совершенно эквивалентно эрмитово-сопряженному уравнению

$$\psi^+ \left\{ \left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right) - c \left[ \alpha_1 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_y \right) + \alpha_2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right) + \alpha_3 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right) \right] - \rho_3 m_0 c^2 \right\} = 0, \quad (22.34)$$

в чем нетрудно убедиться, если расписать в виде системы четырех уравнений как уравнение (22.31), так и уравнение (22.34) и учесть при этом правило действия оператора, стоящего после волновой функции

$$\psi^+ \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow - \frac{\partial \psi^+}{\partial t}, \quad \psi^+ \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow - \frac{\partial \psi^+}{\partial x}. \quad (22.35)$$

Сделаем замену в комплексно-сопряженном уравнении Дирака

$$\psi^* = i\alpha_2\rho_3\bar{\psi}. \quad (22.36)$$

Тогда, учитывая правило коммутаций матриц Дирака, мы найдем для волновой функции уравнение

$$\left\{ -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} + e\Phi - c \left[ a_1 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x \right) + a_2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e}{c} A_y \right) + a_3 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{e}{c} A_z \right) \right] - \rho_3 m_0 c^2 \right\} \tilde{\psi} = 0, \quad (22.37)$$

которое описывает движение позитрона, поскольку отличается от основного (22.30) заменой заряда  $e$  на  $-e$ . Кроме того, принимая во внимание, что состояние  $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i \frac{|E|}{\hbar} t} \psi(\mathbf{r})$  трактуется как состояние с положительной энергией, а состояние  $\psi^*(\mathbf{r}, t) = e^{-i \frac{|E|}{\hbar} t} \psi^*(\mathbf{r})$  как состояние с отрицательной энергией, мы должны у функии  $\tilde{\psi}$  трактовать знак энергии иначе, чем у функции  $\psi^*$ . Иными словами, состояние с положительной энергией уравнения (22.37) следует отнести уже к позитронам, а состояния с отрицательной энергией — к электронам.

**\* Понятие о теореме Людерса — Паули.** Заметим, что уравнение Дирака должно быть инвариантным относительно слабого обращения времени (СТ-преобразование), сводящегося к совместному зарядово-сопряженному преобразованию ( $e \rightarrow -e$ , С-преобразование) и сильному обращению времени ( $t \rightarrow -t$ ,  $\Phi \rightarrow -\Phi$ , Т-преобразование).

В самом деле, в случае СТ-преобразования уравнение (22.30) принимает вид:

$$\left\{ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi - c \left[ a_1 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x \right) + a_2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e}{c} A_y \right) + a_3 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{e}{c} A_z \right) \right] - \rho_3 m_0 c^2 \right\} \psi = 0. \quad (22.38)$$

Последнее уравнение в результате замены  $\psi \rightarrow \sigma_2 \psi^*$  переходит в комплексно-сопряженное уравнение (22.31) (аналогично комплексно-сопряженное уравнение переходит в основное).

Можно также показать инвариантность уравнения Дирака относительно инверсии пространства ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{A} \rightarrow -\mathbf{A}$ , Р-преобразование).

В самом деле, в результате Р-преобразования уравнение Дирака принимает вид:

$$\left\{ -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi + c \left[ a_1 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right) + a_2 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right) + a_3 \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right) \right] - \rho_3 m_0 c^2 \right\} \psi = 0. \quad (22.39)$$

Сделав в этом уравнении замену  $\psi \rightarrow \rho_3 \psi$ , мы преобразуем его к первоначальному виду (22.30).

Таким образом, уравнение Дирака должно быть инвариантным относительно совместного тройного СТР-преобразования (теорема Людерса — Паули).

\* **Волновое уравнение для нейтрино.** Для описания движения частиц со спином, равным половине, и массой покоя, равной нулю (нейтрино), можно использовать либо уравнение с двухрядными матрицами Паули (уравнение Вейля), либо уравнение Дирака, расщепляющееся на два независимых уравнения.

В самом деле, как видно из (18.1), квадратный корень при  $m_0 = 0$  может быть извлечен с помощью двухрядных матриц Паули, и поэтому вместо уравнения Дирака можно написать уравнение с двухкомпонентной функцией  $\varphi = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}$  (уравнение Вейля):

$$(E - c(\sigma' p))\varphi = 0. \quad (22.40)$$

Это уравнение в противоположность уравнению Дирака не инвариантно относительно инверсии пространства, поскольку после замены  $p \rightarrow -p$  мы никакими преобразованиями волновой функции не сможем вернуть его к первоначальному виду. С другой стороны, для частиц с  $m_0 = 0$  четырехкомпонентное уравнение Дирака разбивается на два независимых волновых уравнения.

Для первого решения выбираем

$$s_3^0 = -\varepsilon = -\frac{E}{|E|}, \quad (22.41)$$

т. е. будем считать, что частицы с положительной энергией  $\varepsilon = 1$  (нейтрино) обладают левой спиральностью, а с отрицательной  $\varepsilon = -1$  (антинейтрино) — правой.

Тогда для второго решения имеем:

$$s_3^0 = \varepsilon = \frac{E}{|E|}, \quad (22.42)$$

т. е., наоборот, частицы с положительной энергией  $\varepsilon = 1$  (нейтрино) должны обладать правой спиральностью, а с отрицательной (антинейтрино) — левой.

Соотношения (22.41) и (22.42) остаются инвариантными относительно преобразований Лоренца. Это видно из равенств (22.20) и (22.21), где следует положить  $\beta_1 = 1$ .

В связи с открытием явлений, известных под названием несохранения четности, что оказалось связанным со спиральностью нейтрино, Ли и Янг, а также Ландау предложили массу нейтрино

положить равной нулю, а для его описания взять двухкомпонентное уравнение Вейля.

Неинвариантность уравнения Вейля относительно Р-преобразования они предложили скомпенсировать неинвариантностью относительно С-преобразования (при переходе нейтрино к антинейтрино спиральность нейтрино должна измениться). Таким образом, уравнение Вейля должно оставаться инвариантным относительно совместного СР-преобразования (комбинированная инверсия), а также Т-преобразования для того, чтобы выполнялась теорема Людерса — Паули ( $CPT = \text{const}$ ).

С другой стороны, для описания нейтрино можно также взять уравнение Дирака с массой покоя, равной нулю, и выделить в нем нейтрино определенной спиральности. Однако в четырехкомпонентной теории наряду с одним решением (нейтрино — левовинтовое, антинейтрино — правовинтовое) имеется второе совершенно равноправное решение (нейтрино — правовинтовое, антинейтрино — левовинтовое). Было бы весьма странным, если бы второе решение не имело никакого физического применения.

Недавно наряду с электронным нейтрино (т. е. пейтрино вылетает с позитроном, а антинейтрино — с электроном) было открыто второе, так называемое мюонное нейтрино, которое, по-видимому, описывается вторым решением уравнения Дирака.

В этом случае с отрицательным мюоном должно вылетать правовинтовое нейтрино, а с электроном — правовинтовое антинейтрино. По этой теории электроны ( $e^-$ ) и отрицательный мюон ( $\mu^-$ ) должны обладать различным лептонным зарядом (электрон — пейтринным, а отрицательный мюон — антинейтринным), и поэтому распад  $\mu^- = e^- + \gamma$  должен быть запрещенным.

## ТЕОРИЯ МНОГИХ ЧАСТИЦ

### § 23. ТЕОРИЯ АТОМА ГЕЛИЯ БЕЗ УЧЕТА СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ

**Основные положения.** Атом гелия представляет собой простейший многоэлектронный атом. Вокруг его ядра с  $Z = 2$  движутся два электрона. Однако уже в такой простой системе отчетливо проявляются основные качественные особенности квантовой теории многих частиц.

В классической теории при наличии двух электронов всегда можно одному электрону приписать индекс 1, а второму — индекс 2, а затем проследить от начала до конца за движением каждого из этих электронов по отдельности.

Согласно квантовой теории только в том случае, когда электроны находятся на большом расстоянии друг от друга, практически их можно перенумеровать.

Когда электроны 1 и 2 находятся настолько близко друг к другу, что имеются такие точки в пространстве, где обе волновые функции отличны от нуля, в силу тождественности электронов мы не сможем различить, в какой точке пространства находится электрон 1 и в какой электрон 2.

Подобная неразличимость (или тождественность) электронов является специфической особенностью микромира. Она приводит к специфическим обменным силам, не имеющим классического аналога.

Кроме того, в атомах со многими электронами доминирующее значение приобретают спиновые свойства, которые ни в классической, ни в боровской теории не учитываются. Кстати заметим, что только в атоме с одним электроном спиновые силы играют роль поправок, которыми в первом приближении вообще можно пренебречь. Поэтому теория Бора смогла объяснить ряд явлений только в водородоподобных атомах с одним электроном. Теорию же атомов с двумя и более электронами по боровской теории построить было нельзя, так как в ней нельзя учесть ни обменных сил, ни спиновых состояний.

Чтобы уяснить сущность квантовой теории многих тождественных частиц со всеми ее особенностями, рассмотрим более

подробно проблему гелиеподобных атомов, каковыми являются, например, сам нейтральный атом гелия, однократно ионизованный атом  $\text{Li}^+$ , дважды ионизованный атом  $\text{Be}^{++}$  и т. д.

**Основные уравнения.** Прежде всего выясним физическую природу обменных сил, связанную с тождественностью, т. е. с неразличимостью электронов. В этом параграфе мы не будем учитывать спиновые свойства частиц<sup>1</sup>.

Допустим, что положение первого и второго электронов характеризуется соответственно радиус-векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  (при этом их начало совпадает с неподвижным ядром) (фиг. 23.1). Состояния с квантовыми числами  $(n_1, l_1, m_1)$  и  $(n_2, l_2, m_2)$  соответственно будем обозначать ради краткости через  $n_1$  и  $n_2$ , подразумевая под ними совокупность квантовых чисел  $(n, l, m)$ . Для определения движения каждого из электронов в отдельности без учета взаимодействия между ними мы имеем уравнение Шредингера вида

$$(E_{n_j} - H_j) \psi_{n_j}(\mathbf{r}_j) = 0, \quad (23.1)$$

где

$$H_j = T_j + V_j, \quad T_j = \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla_j \right)^2, \quad V_j = -\frac{Ze_0^2}{r_j}, \quad (23.2)$$

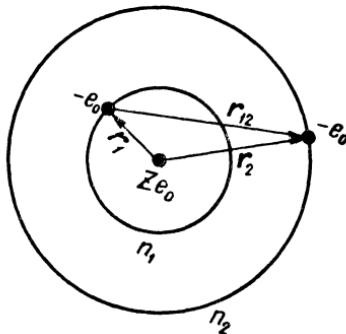
а индекс  $j$  принимает два значения:  $j = 1$  — в случае первого электрона и  $j = 2$  — в случае второго.

Для энергии  $E_{n_j}$  при этом получаются значения (см. § 13)

$$E_{n_j} = -\frac{R\hbar Z^2}{n_j^2}, \quad (23.3)$$

а собственные функции  $\psi_{n_j}$  должны совпадать с волновыми функциями водородоподобного атома, удовлетворяющими условию ортонормированности

$$\int \psi_{n_j}^*(\mathbf{r}) \psi_{n_{j'}}(\mathbf{r}) d^3x = \delta_{n_j n_{j'}}. \quad (23.4)$$



Фиг. 23.1. Атом гелия.

<sup>1</sup> Это можно сделать, так как задача в данном приближении допускает решение в виде разделяющихся пространственных и спиновых переменных. Спин частиц мы учтем в § 24.

Если далее учесть еще взаимодействие двух электронов

$$V' = \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{e_0^2}{r_{12}}, \quad (23.5)$$

то их движения нельзя рассматривать как независимые, и поэтому для описания полной системы, имеющей гамильтониан

$$H = H_1 + H_2 + V' \equiv H^0 + V', \quad (23.6)$$

мы должны взять уравнение Шредингера в виде

$$(E - H^0 - V')\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (23.7)$$

где  $E$  — суммарная энергия, а  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  — общая волновая функция, зависящая от координат как первого, так и второго электронов.

Здесь, как и в случае одноэлектронной задачи, величина  $\psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  характеризует плотность вероятности обнаружения первого электрона в положении  $\mathbf{r}_1$ , а второго — в положении  $\mathbf{r}_2$ . Поэтому для  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  условие нормировки принимает вид

$$\int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^6x = 1, \quad (23.8)$$

где  $d^6x = d^3x_1 d^3x_2$  и интегрирование проводится по координатам обеих частиц.

Поскольку точное решение уравнения (23.7) вследствие не преодолимых трудностей, воспользуемся развитым в § 15 методом теории возмущений Шредингера<sup>1</sup>, предполагая, что взаимодействие электронов между собой (энергия  $V'$ ) вносит лишь малое изменение в независимое движение каждого электрона в кулоновском поле ядра (в дальнейшем точность такого приближения мы оценим более подробно).

Рассмотрим сначала нулевое приближение, в котором энергияй возмущения  $V'$  можно пренебречь. Тогда уравнение Шредингера (23.7) принимает вид

$$(E^0 - H^0)\psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0. \quad (23.9)$$

В связи с тем, что гамильтониан  $H^0$  распадается на сумму двух гамильтонианов  $H_1 + H_2$ , каждый из которых зависит только от одной переменной (либо от  $\mathbf{r}_1$ , либо от  $\mathbf{r}_2$ ), волновая функция в нулевом приближении может быть записана в виде

$$\psi = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2). \quad (23.10)$$

<sup>1</sup> Поставленная задача представляет собой проблему трех тел и не может быть решена точно даже в классическом приближении. Поэтому ее исследование мы проведем с помощью приближенного метода теории возмущений.

В самом деле, подставляя (23.10) в (23.9) и учитывая (23.1), имеем:

$$\begin{aligned} (E^0 - H^0) u &\equiv \{E^0 - (H_1 + H_2)\} \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) = \\ &= E^0 u - \{\Psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) H_1 \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) + \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) H_2 \Psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)\} = \\ &= E^0 u - \{\Psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) E_{n_1} \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) + \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) E_{n_2} \Psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)\} = \\ &= \{E^0 - (E_{n_1} + E_{n_2})\} u = 0 \end{aligned}$$

Отсюда находим значение энергии в нулевом приближении

$$E^0 = E_{n_1} + E_{n_2}, \quad (23.11)$$

где  $E_{n_1}$  и  $E_{n_2}$  — энергия каждого из невзаимодействующих между собой электронов. Этот результат можно интерпретировать следующим образом. При отсутствии возмущения  $V'$  движение электронов определяется их взаимодействием с ядром  $Ze_0$ , т. е. полностью описывается уравнением Шредингера (23.1), имеющим в качестве решений собственные значения  $E_{n_i}$  [см. (23.3)] и собственные функции  $\Psi_{n_i}$ . Так как один из электронов находится в состоянии  $n_1$ , а второй — в состоянии  $n_2$ , то при  $V'=0$  полная энергия системы равна  $E_{n_1} + E_{n_2}$ .

В силу же независимости движения электронов общая волновая функция, имеющая, как известно, статистический характер, равна произведению соответствующих двух независимых одноэлектронных волновых функций. Однако путем непосредственной подстановки в уравнение (23.9) нетрудно убедиться, что наряду с первым решением (23.10) при том же значении энергии (23.11) существует еще второе решение ( $\psi^0 = v$ )

$$v = \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_2) \Psi_{n_2}(\mathbf{r}_1), \quad (23.12)$$

отличающееся от  $u$  перестановкой электронов. Теперь уже первый электрон находится в состоянии  $n_2$ , а второй — в состоянии  $n_1$ .

Таким образом, рассматриваемое состояние системы имеет дополнительное вырождение, которое целиком и полностью обусловлено неразличимостью электронов; его называют обменным вырождением.

Если оба электрона находятся в одинаковых состояниях  $n_1 = n_2$ , то волновые функции  $u$  и  $v$  становятся равными, и обменное вырождение не должно иметь места, так как

$$u = v = \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_2). \quad (23.12a)$$

В случае же  $n_1 \neq n_2$  функции  $u$  и  $v$  различны, и поэтому в качестве общего нулевого решения  $\psi^0$  уравнения Шредингера (23.9) следует взять линейную комбинацию:

$$\psi^0 = C_1 u + C_2 v, \quad (23.13)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — произвольные постоянные коэффициенты, связанные между собой лишь условием нормировки

$$\int \psi^{0*} \psi^0 d^6x = 1.$$

Для того чтобы найти значения коэффициентов  $C_1$  и  $C_2$ , а также уровни энергии  $E$  возмущенной системы (т. е при учете взаимодействия  $V'$ ), следует искать согласно методу теории возмущений решения для  $E$  и  $\psi$  в виде

$$\begin{aligned} E &= E^0 + E', \\ \psi &= \psi^0 + \psi'. \end{aligned} \quad (23.14)$$

Для решения этой задачи используем первое приближение уравнения Шредингера (23.7), которое в данном случае может быть записано в форме

$$(E^0 - H^0) \psi' = -(E' - V') (C_1 u + C_2 v). \quad (23.15)$$

Пользуясь теоремой об ортогональности, согласно которой решение однородного уравнения невозмущенной задачи должно быть ортогональным правой части соответствующего неоднородного уравнения [см. (15.13)], и учитывая, что в нашем случае решениями невозмущенной задачи являются функции  $u$  и  $v$ , имеем:

$$\int u^* (E' - V') (C_1 u + C_2 v) d^6x = 0, \quad (23.16)$$

$$\int v^* (E' - V') (C_1 u + C_2 v) d^6r = 0. \quad (23.17)$$

Если теперь в уравнении (23.17) сделать замену  $\mathbf{r}_2$  на  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_1$  на  $\mathbf{r}_2$ , то в силу того, что функция  $v$  [см. (23.12)] при этом перейдет в функцию  $u$  [см. (23.10)] и наоборот, причем энергия возмущения остается при этом без изменения, так как  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ , второе уравнение примет форму

$$\int u^* (E' - V') (C_2 u + C_1 v) d^6x = 0. \quad (23.17a)$$

Поэтому, проделав в дальнейшем преобразования лишь с уравнением (23.16), мы можем обобщить полученные результаты также и на уравнение (23.17a) путем замены в конечных результатах  $C_1 \rightarrow C_2$  и  $C_2 \rightarrow C_1$ .

Подставим в уравнение (23.16) вместо функций  $u$  и  $v$  их явные выражения из (23.10) и (23.12) и введем обозначения:

$$\Psi_{n_1}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) = \rho_{11}(\mathbf{r}_1), \quad (23.18)$$

$$\Psi_{n_2}^*(\mathbf{r}_2) \Psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) = \rho_{22}(\mathbf{r}_2), \quad (23.19)$$

$$\Psi_{n_1}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2}(\mathbf{r}_1) = \rho_{12}(\mathbf{r}_1), \quad (23.20)$$

$$\Psi_{n_2}^*(\mathbf{r}_2) \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_2) = \rho_{21}(\mathbf{r}_2). \quad (23.21)$$

Здесь  $\rho_{11}(\mathbf{r}_1)$  и  $\rho_{22}(\mathbf{r}_2)$  характеризуют распределение плотности вероятности в пространстве электронов, находящихся соответственно в состояниях  $n_1$  и  $n_2$ , а  $\rho_{12}(\mathbf{r}_1)$  и  $\rho_{21}(\mathbf{r}_2)$  описывают так называемую плотность смешанного<sup>1</sup> (или обменного) состояния, когда каждый из электронов частично находится и в состоянии  $n_1$ , и в состоянии  $n_2$ .

Принимая во внимание также, что в силу условия ортонормированности

$$\int u^* u d^6x = \int \rho_{11}(\mathbf{r}_1) d^3x_1 \int \rho_{22}(\mathbf{r}_2) d^3x_2 = 1,$$

а

$$\int u^* v d^6x = \int \rho_{12}(\mathbf{r}_1) d^3x_1 \int \rho_{21}(\mathbf{r}_2) d^3x_2 = 0,$$

приводим (23.16) к виду

$$E' C_1 - \left\{ C_1 e_0^2 \int \frac{\rho_{11}(\mathbf{r}_1) \rho_{22}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^6x + C e^2 \int \frac{\rho_{12}(\mathbf{r}_1) \rho_{21}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^6x \right\} = 0. \quad (23.22)$$

Первый из интегралов в выражении (23.22) представляет собой классическое обобщение кулоновского взаимодействия двух размазанных электронов

$$K = e_0^2 \int \frac{\rho_{11}(\mathbf{r}_1) \rho_{22}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^6x. \quad (23.23)$$

Второй же интеграл характеризует так называемую обменную энергию

$$A = e_0^2 \int \frac{\rho_{12}(\mathbf{r}_1) \rho_{21}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^6x, \quad (23.24)$$

соответствующую взаимодействию двух электронов, когда каждый из них находится в смешанном состоянии  $n_1$  и  $n_2$ .

В противоположность кулоновской энергии  $K$  обменная энергия  $A$  не имеет классического аналога и носит сугубо квантовую природу.

Пользуясь соотношениями (23.23) и (23.24), вместо (23.22) получаем уравнение:

$$C_1(E' - K) - C_2 A = 0. \quad (23.25)$$

Второе уравнение, т. е. уравнение (23.17а), мы найдем, если, как было уже указано, в (23.25) произведем замену  $C_2 \rightarrow C_1$  и  $C_1 \rightarrow C_2$ :

$$C_2(E' - K) - C_1 A = 0. \quad (23.26)$$

<sup>1</sup> Заметим, что эти плотности не имеют классического аналога.

Из двух последних уравнений находим:

$$1) \quad E' = K + A, \quad C_1 = C_2, \quad (23.27)$$

и

$$2) \quad E' = K - A, \quad C_1 = -C_2. \quad (23.28)$$

В соответствии с этим для волновой функции [см. (23.13)] и для полной энергии находим также два решения:

1) симметричное:

$$\Psi^c = C_1(u + v), \quad (23.29)$$

$$E^c = E^0 + K + A, \quad (23.30)$$

и

2) антисимметричное<sup>1</sup>:

$$\Psi^a = C_1(u - v), \quad (23.31)$$

$$E^a = E^0 + K - A. \quad (23.32)$$

Чтобы определить коэффициент  $C_1$ , воспользуемся условием нормировки волновых функций  $\Psi^c$  и  $\Psi^a$ :

$$\int \Psi^{rc} \Psi^c d^6x = \int \Psi^{ra} \Psi^a d^6x = 1.$$

Тогда получим  $2C_1^2 = 1$ , или  $C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ . Таким образом, для  $\Psi^c$  и  $\Psi^a$  окончательно имеем<sup>2</sup>:

$$\Psi^c = \frac{1}{\sqrt{2}}(u + v), \quad (23.29a)$$

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2}}(u - v). \quad (23.31a)$$

В том случае, когда оба электрона находятся в одном и том же квантовом состоянии ( $n_1 = n_2$ ), функции  $u$  и  $v$ , как уже отмечалось выше, будут тождественными. В этом случае уравнения (23.16) и (23.17) сводятся к одному:

$$\int u^*(E' - V')u d^6x = 0. \quad (23.33)$$

Отсюда легко видеть, что

$$E' = K, \quad (23.34)$$

<sup>1</sup> Напомним, что при перестановке координат (т. е. при замене  $r_2$  на  $r_1$  и  $r_1$  на  $r_2$ ) функции  $u$  и  $v$  переходят одна в другую. Поэтому волновая функция  $\Psi^c$  в результате такой операции не изменяет своего знака (симметричная функция), в то время как функция  $\Psi^a$  изменяет его на противоположный (антисимметричная функция).

<sup>2</sup> Здесь так же, как и в эффекте Штарка (см. § 15), возмущение снимает вырождение, и поэтому коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$ , которые в нулевом приближении из-за вырождения оставались неопределенными, принимают определенные значения.

т. е. никакой обменной энергии здесь не возникнет.

Для волновой же функции получается одно-единственное симметричное решение:

$$\Psi^c = u = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2), \quad (23.35)$$

соответствующее энергии системы

$$E^c = E^0 + K. \quad (23.36)$$

Резюмируя, можно сказать, что, применяя метод возмущений к рассматриваемой проблеме, мы приходим к одному из двух типов решений — либо симметричному, либо антисимметричному, что находится в полном согласии с общей теорией систем тождественных частиц (см. ниже).

**Кулоновское взаимодействие электронов.** Найдем выражение кулоновской энергии двух электронов, которые находятся в наимизших энергетических состояниях ( $n_1 = n_2 = 1$ ). В этом случае энергия каждого электрона и его волновая функция будут соответственно равны

$$E_1 = -\frac{Z^2 e_0^2}{2a_0}, \quad \psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{V\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}, \quad (23.37)$$

где  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e_0^2}$  — радиус первой боровской орбиты.

Для кулоновской энергии взаимодействия двух электронов имеем:

$$K = \int \psi_1^2(\mathbf{r}_1) \psi_1^2(\mathbf{r}_2) \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3x. \quad (23.38)$$

Здесь  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}$ , а  $\theta$  — угол между векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ .

При интегрировании в (23.38) направим ось  $z$  по  $\mathbf{r}_1$ . Тогда, подставляя сюда вместо волновых функций их выражение (23.37), в результате интегрирования по углам находим<sup>1</sup>:

$$K = \frac{32Z^6 e_0^2}{a_0^6} \int_0^\infty r_1^2 dr_1 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}} \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}} dr_2. \quad (23.38a)$$

<sup>1</sup> При интегрировании по углу  $\theta$  ( $x = \cos \theta$ ) мы учили соотношение

$$I = \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 x}} = \begin{cases} \frac{2}{r_2} & \text{при } r_1 < r_2, \\ \frac{2}{r_1} & \text{при } r_1 > r_2. \end{cases}$$

Примая во внимание, что выражение  $\psi_1^2(r_1) \psi_1^2(r_2)$  симметрично относительно переменных  $r_1$  и  $r_2$ , мы можем при вычислении интеграла заменить

Далее, интегрируя по  $r_1$  и  $r_2$ , окончательно получаем:

$$K = \frac{5}{8} \frac{Z e_0^2}{a_0}. \quad (23.39)$$

Учитывая, что нулевая энергия в этом случае будет равна:

$$E^0 = 2E_1 = -\frac{Z^2 e_0^2}{a_0}, \quad (23.40)$$

получаем для полной энергии двух электронов, находящихся в низшем состоянии, следующее выражение:

$$E = E^0 + K = -\frac{Z^2 e_0^2}{a_1} + \frac{5}{8} Z \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (23.41)$$

Найдем теперь энергию ионизации атома гелия, т. е. ту энергию, которую необходимо затратить, чтобы вырвать из атома один электрон, находящийся на первой орбите.

Для однократно ионизованного атома гелия (т. е. водородоподобного атома) энергия связи электрона с ядром равна просто  $E_1$  [см. (23.37)]. Отсюда для энергии однократной ионизации гелиеподобного атома находим:

$$E^{\text{ион}} = E_1 - E = \frac{e_0^2}{2a_0} \left( Z^2 - \frac{5}{4} Z \right), \quad (23.42)$$

т. е. для гелия ( $Z = 2$ ) будем иметь:

$$E^{\text{ион}} = 0,75 \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (23.43)$$

Энергия ионизации гелия хорошо известна из эксперимента

$$E_{\text{эксп}}^{\text{ион}} = 0,9 \frac{e_0^2}{a_0} = 24,48 \text{ эв.} \quad (23.43a)$$

Такое расхождение теоретического значения с экспериментальными данными связано с тем обстоятельством, что энергия возмущения  $K = \frac{5}{4} \frac{e_0^2}{a_0}$  не очень мала по сравнению с нулевой энергией  $|E^0| = \frac{4e_0^2}{a_0}$  (их отношение оказывается порядка  $1/3$ ). Поэтому метод возмущений в данной задаче позволяет сделать

---

в случае  $r_1 > r_2$  радиус  $r_1$  на  $r_2$  и радиус  $r_2$  на  $r_1$ . Тогда найдем для (23.38) тот же результат, если положим

$$I = \begin{cases} \frac{4}{r_2} & \text{при } r_1 < r_2, \\ 0 & \text{при } r_1 > r_2. \end{cases}$$

лишь ряд правильных качественных заключений. Точность же этого метода в количественном отношении, в силу того что  $K$  и  $|E^0|$ , сравнимы между собой, не очень велика.

**Вариационный метод.** Вариационные методы, развитые в работах Ритца, Хиллерааса и других, были с успехом использованы для нахождения энергий основных состояний атомов.

Как известно, средняя энергия системы может быть найдена с помощью формулы

$$\langle E \rangle = \int \psi^* H \psi d^3x. \quad (23.44)$$

Если волновую функцию представим в виде

$$\psi = \sum C_n \psi_n, \quad (23.44a)$$

где коэффициенты  $C_n$  характеризуют вероятность пребывания электрона в состоянии  $n$ , то, как было показано в § 7, среднее значение энергии определяется формулой [см. (7.13)]:

$$\langle E \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n. \quad (23.45)$$

Заменяя в последней сумме каждое собственное значение  $E_n$  наименьшим собственным значением  $E_0$  и принимая во внимание, что для нормированных функций

$$\sum_n |C_n|^2 = 1,$$

находим, что

$$E_0 \leq \int \psi^* H \psi d^3x.$$

Наименьшее же значение интеграла  $\int \psi^* H \psi d^3x = E^{\text{мин}}$  дает возможность определить верхний предел энергии основного состояния системы

$$E_0 \leq E^{\text{мин}}. \quad (23.46)$$

Вариационный метод можно использовать в том случае, когда дополнительная энергия взаимодействия  $E'$  соизмерима с энергией  $E^0$  нулевого приближения, благодаря чему метод возмущений не может дать хороших результатов.

При решении задачи вариационным методом в гамильтониане  $H$  уравнения (23.7) можно оставить на равных правах не только основную часть, но и дополнительную энергию взаимодействия  $V'$ . Затем следует подобрать пробную функцию  $\psi$  как функцию некоторых параметров таким образом, чтобы интеграл мог быть вычислен точно. После этого энергия  $E$  становится функцией введенных параметров. Минимальное значение этой функции должно приближаться к действительному.

Наибольшая трудность в этой задаче заключается в выборе пробной функции. При выборе ее используется любая доступная информация о свойствах системы.

В общем случае нельзя указать определенного выбора пробной функции. Здесь порой вопрос решает изобретательность или, точнее, физическая, а также математическая интуиция автора.

Очень часто пробные функции подбираются таким образом, чтобы они хотя бы по форме напоминали решения уравнения без возмущения.

Конкретно с помощью вариационного метода решим задачу об определении низшего энергетического состояния атома гелия (Хиллераас, 1927). Мы только что показали, как эта задача решается методом теории возмущений, и поэтому сможем сравнить результаты обоих методов.

В качестве пробной функции Хиллераас выбрал функцию основного состояния атома водорода (23.37), заменив в ней заряд  $Z$  некоторым эффективным зарядом  $Z'$ . Величина  $Z'$  и представляет собой тот неизвестный параметр, который следует определить из вариационного принципа. Пробная функция

$$\psi_1(r) = \frac{1}{V\pi} \left( \frac{Z'}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z'r}{a_0}}, \quad (23.47)$$

так же как и функция (23.37), нормирована на единицу, поскольку ее нормировка не зависит от значения  $Z'$ . Гамильтониан же  $H$  в соотношении (23.44) должен включать не только гамильтониан  $H^0$  нулевого приближения, но и потенциальную энергию возмущения. Тогда имеем:

$$H = T_1 + V_1 + T_2 + V_2 + V', \quad (23.48)$$

где  $T_j$ , и  $V_j$ , ( $j = 1, 2$ ) определяются равенством (23.2), а потенциальная энергия возмущения  $V'$  задается соотношением (23.5).

Учитывая нормировку волновых функций, а также, что оба электрона находятся в одном и том же квантовом состоянии, когда  $\langle T_1 \rangle = \langle T_2 \rangle$ ,  $\langle V_1 \rangle = \langle V_2 \rangle$ , для среднего значения гамильтониана находим:

$$\langle H \rangle = 2\langle T_1 \rangle + 2\langle V_1 \rangle + \langle V' \rangle, \quad (23.49)$$

где

$$\langle T_1 \rangle = \frac{1}{2m_0} \int \psi_1(\mathbf{r}_1) \left( \frac{\hbar}{i} \nabla_1 \right)^2 \psi_1(\mathbf{r}_1) d^3x_1, \quad (23.50)$$

$$\langle V_1 \rangle = - \int \psi_1^2(\mathbf{r}_1) \frac{Ze_0^2}{r_1} d^3x_1, \quad (23.50a)$$

$$\langle V' \rangle = \int \psi_1^2(\mathbf{r}_1) \psi_1^2(\mathbf{r}_2) \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^6x. \quad (23.50b)$$

Поскольку интеграл (23.50б) точно совпадает с интегралом (23.38), если в последнем положить  $Z = Z'$ , для  $\langle V' \rangle$  согласно (23.39) имеем:

$$\langle V' \rangle = \frac{5}{8} \frac{Z' e_0^2}{a_0}. \quad (23.51)$$

В формуле (23.50) величина  $\langle T_1 \rangle$  представляет собой среднее значение кинетической энергии водородоподобного атома с порядковым номером  $Z'$ , когда электрон находится в низшем состоянии.

Это среднее значение, как известно, связано с соответствующей полной энергией водородоподобного атома соотношением

$$\langle T_1 \rangle = -E_1 = \frac{Z'^2 e_0^2}{2a_0}. \quad (23.52)$$

Точно так же мы получили бы среднее значение для потенциальной энергии водородоподобного атома, которая, как известно, равна удвоенной полной энергии ( $\langle V_1 \rangle = 2E_1$ ), если в формуле (23.50а) вместо  $Z$  поставили бы  $Z'$ . Следовательно, можем написать:

$$\langle V_1 \rangle = \frac{Z}{Z'} 2E_1 = -\frac{ZZ' e_0^2}{a_0}. \quad (23.53)$$

Отсюда для среднего значения энергии согласно формуле (23.49) находим выражение

$$E(Z') = \frac{e_0^2}{a_0} \left( Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8} Z' \right), \quad (23.54)$$

являющееся функцией параметра  $Z'$ .

Определим теперь значение параметра  $Z'$ , соответствующее минимуму энергии системы.

Дифференцируя выражение для  $E(Z')$  по  $Z'$  и приравнивая нулю полученное выражение, находим:

$$Z' = Z - \frac{5}{16}.$$

Отсюда для минимальной энергии электронов в атоме гелия получаем:

$$E^{\min} = - \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (23.55)$$

При этом для энергии ионизации имеем:

$$E^{\text{ион}} = E_1 - E^{\min} = \frac{e_0^2}{2a_0} \left( Z^2 - \frac{5}{4} Z + \frac{25}{128} \right).$$

В частности, в случае атома гелия ( $Z = 2$ )

$$E^{\text{нон}} \approx 0,85 \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (23.56)$$

Это значение значительно ближе к экспериментальному [см. (23.43а)], чем (23.43), найденное методом теории возмущений. Хиллераас впоследствии получил еще лучшее совпадение с экспериментом, вводя не один, а несколько вариационных параметров.

Результат (23.55) для  $E_{\min}$  находит простую физическую интерпретацию, а именно: действие одного электрона на другой сводится к экранировке положительного заряда ядра.

Вариационный метод можно использовать также для нахождения верхнего предела энергий одного или нескольких возбужденных состояний. Для этого пробную функцию следует выбрать таким образом, чтобы она была ортогональной всем волновым функциям более низких состояний.

\* **Исследование обменной энергии.** Остановимся несколько подробнее на выяснении физической сущности полученной нами выше обменной энергии (23.24), которая, как мы уже упоминали, представляет собой среднее значение кулоновской энергии взаимодействия двух электронов, когда оба они находятся в смешанных состояниях, т. е. частично в состоянии  $n_1$  и частично в состоянии  $n_2$ . Согласно формулам (23.30) и (23.32) общая энергия системы связана с кулоновской энергией  $K$  и обменной  $A$  соотношением:

$$E = E^0 + K \pm A, \quad (23.57)$$

причем здесь знак плюс соответствует  $\psi^c$ , а минус —  $\psi^a$ .

Чтобы проанализировать обменную энергию более детально, рассмотрим поведение системы с течением времени при учете обменной энергии. Волновые функции симметричного и антисимметричного состояний можно записать в виде:

$$\psi^c(t) = \psi^c e^{-\frac{i}{\hbar} E^c t} \quad \text{и} \quad \psi^a(t) = \psi^a e^{-\frac{i}{\hbar} E^a t}. \quad (23.58)$$

Вводя обозначения

$$\frac{E^0 + K}{\hbar} = \omega, \quad \frac{A}{\hbar} = \delta, \quad (23.59)$$

соотношение (23.58) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \psi^c(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u + v) e^{-i\omega t - i\delta t}, \\ \psi^a(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u - v) e^{-i\omega t + i\delta t}. \end{aligned} \quad (23.60)$$

Рассмотрим состояние системы, описываемое суперпозицией решений  $\Psi^c(t)$  и  $\Psi^a(t)$ <sup>1</sup>:

$$\Psi(t) = C^c \Psi^c(t) + C^a \Psi^a(t). \quad (23.61)$$

Нетрудно убедиться в том, что функция  $\Psi(t)$  представляет собой общее решение уравнения Шредингера (23.7) для первого приближения теории возмущений.

Предположим далее, что в начальный момент времени ( $t=0$ ) один из электронов находится в состоянии  $n_1$ , а второй — в состоянии  $n_2$ . Тогда функция

$$\Psi(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{(C^c + C^a) u + (C^c - C^a) v\} \quad (23.62)$$

должна быть равной функции  $u$ . Отсюда следует, что

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(C^c + C^a) = 1, \quad \text{а} \quad C^c - C^a = 0,$$

или

$$C^c = C^a = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (23.63)$$

Из последних равенств для функции (23.61) находим:

$$\Psi(t) = e^{-i\omega t} \{u \cos \delta t - iv \sin \delta t\} = e^{-i\omega t} \{C_u u + C_v v\}, \quad (23.64)$$

где

$$C_u = \cos \delta t, \quad C_v = -i \sin \delta t. \quad (23.65)$$

Очевидно, что амплитуды  $C_u$  и  $C_v$ , удовлетворяющие условию нормировки

$$|C_u|^2 + |C_v|^2 = 1, \quad (23.66)$$

характеризуют соответственно вероятности пребывания системы в состоянии, описываемом либо функцией  $u$ , либо функцией  $v$ .

При  $t=0$  коэффициент  $C_v=0$ ,  $C_u=1$ . Это означает, что система в начальный момент времени находилась в состоянии, описываемом функцией  $u$ . Однако, спустя время

$$\tau = \frac{\pi}{2\delta}, \quad (23.67)$$

коэффициенты  $C_u$  и  $C_v$  согласно (23.65) становятся равными

$$C_u = 0 \text{ и } C_v = -i,$$

<sup>1</sup> Такая суперпозиция симметричного и антисимметричного состояния возможна лишь без учета спина частиц, когда мы не можем указать физического различия между ними. С учетом же спина симметричное состояние соответствует спину, равному нулю, а антисимметричное — единице (см. § 24), и поэтому подобное смешение будет носить чисто формальный характер, тем более что переход с изменением спина относится к запрещенным.

т. е. состояние системы описывается уже не функцией  $u$ , а функцией  $v$ . Это говорит о том, что если в момент времени  $t=0$  один из электронов находился в состоянии  $n_1$ , а другой — в состоянии  $n_2$ , то по истечении промежутка времени  $\tau$ , наоборот, первый электрон окажется в состоянии  $n_2$ , а второй — в состоянии  $n_1$ . Время  $\tau$ , за которое происходит «обмен» электронными состояниями, называется временем «обмена». Оно связано с обменной энергией  $A$  простым соотношением.

$$\tau = \frac{\pi}{2\delta} = \frac{\pi h}{2A}. \quad (23.68)$$

В частности, отсюда следует, что если обменная энергия отсутствует ( $A=0$ ), то  $\tau=\infty$ .

В заключение укажем, что обменная энергия играет заметную роль только в том случае, когда волновые функции, а вместе с тем и плотности вероятностей различных состояний перекрываются между собой<sup>1</sup>. Если же перекрытие волновых функций незначительно, то обменная энергия практически исчезает. Все это напоминает собой перекачку энергии от одного связанного маятника к другому. Известно, что если в начальный момент качается только один из связанных маятников, то через некоторый промежуток времени его амплитуда станет равной нулю, поскольку вся энергия колебаний перейдет ко второму маятнику. При этом время обмена энергией колебаний зависит от соотношения между собственными частотами колебания маятников, достигая максимального значения, когда эти частоты совпадают (случай резонанса).

Следует подчеркнуть, что приведенная аналогия является чисто внешней и имеет место только в силу проявления волновых свойств в обоих явлениях.

## § 24. УЧЕТ СПИНА В ГЕЛИЕПОДОБНЫХ АТОМАХ

**Симметричные и антисимметричные состояния.** Как было указано в начале § 23, квантовая теория многих одинаковых частиц обладает рядом специфических особенностей, не имеющих классического аналога. Основная особенность связана с принципом тождественности, согласно которому состояние системы

<sup>1</sup> Простые расчеты показывают, что в атоме гелия время обмена двух электронов, находящихся соответственно в состояниях  $1s$  и  $2s$ , имеет порядок  $10^{-15}$  сек.

Если же второй электрон удалить в состояние  $10s$ , то тогда волновые функции фактически не будут перекрываться и время обмена увеличивается до нескольких лет, т. е. практически до бесконечности.

остается неизменным при обмене частиц местами. Рассмотрим проявление этих свойств на простейшем примере двух тождественных частиц. Состояние отдельной частицы с радиус-вектором  $\mathbf{r}$  будем характеризовать тремя пространственными квантовыми числами ( $n$  — главное,  $l$  — орбитальное,  $m$  — магнитное), обозначаемыми сокращенно через  $n$ , и четвертым спиновым квантовым числом  $s$ . Волновая функция двух частиц согласно упрощенным обозначениям имеет вид:

$$\Psi(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_2s_2\mathbf{r}_2), \quad (24.1)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к первой и второй частице.

Введем далее оператор перестановки частиц  $P$ , действие которого на волновую функцию заключается в том, что он меняет местами квантовые числа  $n_1s_1$  и  $n_2s_2$ <sup>1</sup> у частиц, т. е.

$$P\Psi(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_2s_2\mathbf{r}_2) = \Psi(n_2s_2\mathbf{r}_1; n_1s_1\mathbf{r}_2). \quad (24.2)$$

Нетрудно найти собственные значения этого оператора

$$P\Psi(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_2s_2\mathbf{r}_2) = \lambda \Psi(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_2s_2\mathbf{r}_2). \quad (24.3)$$

В самом деле, как следует из (24.2), двукратное применение этого оператора  $P$  должно привести систему к исходному состоянию

$$P^2\Psi(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_2s_2\mathbf{r}_2) = \Psi(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_2s_2\mathbf{r}_2). \quad (24.4)$$

С другой стороны, из (24.3) следует, что

$$P^2\Psi(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_2s_2\mathbf{r}_2) = \lambda^2 \Psi(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_2s_2\mathbf{r}_2). \quad (24.5)$$

Таким образом, собственные значения оператора перестановки равны

$$\lambda = \pm 1. \quad (24.6)$$

Этот результат означает, что при перестановке частиц местами волновая функция либо остается без изменений:  $\lambda=1$  (такие функции называются симметричными)

$$\Psi^c(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_2s_2\mathbf{r}_2) = \Psi^c(n_2s_2\mathbf{r}_1; n_1s_1\mathbf{r}_2), \quad (24.7)$$

либо меняет знак  $\lambda=-1$  (такие функции называются антисимметричными)

$$\Psi^a(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_2s_2\mathbf{r}_2) = -\Psi^a(n_2s_2\mathbf{r}_1; n_1s_1\mathbf{r}_2). \quad (24.8)$$

Квантовая механика утверждает, что совокупность тождественных частиц может находиться в состояниях только с определенным типом симметрии. В частности, в природе реализуются либо симметричные состояния (волновая функция

<sup>1</sup> Это эквивалентно перестановке обоих частиц.

симметрична), либо состояния антисимметричные (волновая функция антисимметрична).

**Статистики Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна.** Как известно, тождественные частицы могут обладать двумя принципиально различными статистическими свойствами. Различия в статистических свойствах оказываются существенно связанными со спином частиц.

В частности, оказывается, что частицы с полуцелым спином (в единицах постоянной Планка  $\hbar$ ;  $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ) подчиняются статистике Ферми — Дирака (фермионы). К числу фермионов относятся электроны, протоны, нейтроны, мю-мезоны, гипероны (спин у всех равен  $1/2$ ). В отличие от фермионов частицы с целым спином ( $s=0, 1, \dots$ ) подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна (бозоны). К числу бозонов относятся, например, пи-мезоны, ка-мезоны (спин равен 0), фотоны (спин равен 1) и т. д.

Не имея возможности детально останавливаться на анализе статистических свойств совокупности частиц, укажем, что в случае статистики Бозе — Эйнштейна в каждом состоянии может находиться любое (без ограничения) число частиц. В случае же статистики Ферми — Дирака в каждом состоянии, характеризуем четырьмя квантовыми числами, может находиться не более одной частицы. Эта характерная для фермионов особенность была установлена эмпирически Паули (1923) еще до создания квантовой статистики и известна под названием принципа Паули (запрета Паули).

Для того чтобы установить связь типа симметрии состояния со статистикой, рассмотрим систему двух частиц, каждая из которых описывается функциями

$$\Psi_{n_1 s_1}(\mathbf{r}_1) \text{ и } \Psi_{n_2 s_2}(\mathbf{r}_2).$$

Для описания фермионов мы должны составить из этих функций антисимметричное решение<sup>1</sup>:

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n_1 s_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2 s_2}(\mathbf{r}_2) - \Psi_{n_2 s_2}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_1 s_1}(\mathbf{r}_2)), \quad (24.9)$$

поскольку состояние, когда обе частицы обладают одними и теми же квантовыми числами

$$n_1 = n_2, \quad s_1 = s_2, \quad (24.10)$$

<sup>1</sup> Мы предполагаем, что функции  $\Psi_{n_1 s_1}$  и  $\Psi_{n_2 s_2}$  взаимно ортогональны и нормированы на единицу. Поэтому для нормировки  $\Psi^a$  введен множитель  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ .

становится невозможным, так как волновая функция (24.9) обращается в нуль

$$\Psi^a(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_1s_1\mathbf{r}_2) = 0, \quad (24.11)$$

что находится в согласии с принципом Паули.

Точно так же для описания бозонов следует взять симметричное решение

$$\Psi^c = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n_1s_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2s_2}(\mathbf{r}_2) + \Psi_{n_2s_2}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_1s_1}(\mathbf{r}_2)), \quad (24.12)$$

которое не запрещает наличие в одном и том же квантовом состоянии [см. (24.10)] обеих частиц, поскольку

$$\Psi^c(n_1s_1\mathbf{r}_1; n_1s_1\mathbf{r}_2) \neq 0. \quad (24.13)$$

**Связь Рессела — Саундерса и (jj)-связь.** Поскольку в дальнейшем мы будем иметь дело с двумя электронами, то для их описания следует взять антисимметричное решение (24.9).

Одной из важнейших задач, которая при этом возникает, является установление порядка сложения четырех моментов: двух орбитальных ( $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$ ) и двух спиновых ( $\mathbf{s}_1$  и  $\mathbf{s}_2$ ).

По классической теории этот порядок был бы совершенно безразличен. По квантовой же теории это не так! Согласно векторной модели сложение векторов должно происходить по таким углам, чтобы в геометрической сумме мы имели либо целое, либо полуцелое значения в зависимости от того, является ли алгебраическая сумма либо целым, либо полуцелым числом.

Поэтому сложение этих четырех векторов мы можем произвести двумя путями.

Сначала сложить по отдельности орбитальные и спиновые моменты (в сумме мы должны иметь целые числа)

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2, \quad (24.14)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2, \quad (24.15)$$

а затем найти общий момент (целое число)

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (24.16)$$

Такая связь носит названия *LS-связи* или *связи Рессела — Саундерса*.

Она соответствует наличию двух независимых законов сохранения для орбитальных [см. (24.14)] и спиновых [см. (24.15)] моментов. Чаще всего она осуществляется у легких элементов (см. ниже).

Возможна и другая схема сложения моментов, а именно вначале можно сложить для каждого электрона спиновый и

орбитальный момент (полуцелые значения)

$$\mathbf{j}_1 = \mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1, \quad (24.17)$$

$$\mathbf{j}_2 = \mathbf{l}_2 + \mathbf{s}_2, \quad (24.18)$$

а затем найти полный момент обоих электронов (целое значение)

$$\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2. \quad (24.19)$$

Такая связь называется  $(jj)$ -связью и встречается преимущественно у тяжелых элементов. Очевидно, что суммарное значение всех моментов в обоих случаях по квантовой геометрической модели может быть различным

$$\mathbf{L} + \mathbf{S} \neq \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2. \quad (24.20)$$

Осуществление той или другой связи зависит от соотношения между кулоновской энергией двух электронов и спин-орбитального взаимодействия. Кулоновская энергия взаимодействия между двумя электронами [см. формулу (23.39)] равна:

$$K = e_0^2 \int \frac{\rho_{11}(\mathbf{r}_1) \rho_{22}(\mathbf{r}_2) d^6x}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \sim ZR\hbar. \quad (24.21)$$

Спин-орбитальное же взаимодействие определяется выражением [см. (20.9)]

$$E^{c-o} = \frac{Ze_0^2}{2m_0^2 c^2} \left\langle (\mathbf{LS}) \frac{1}{r^3} \right\rangle \cong R\hbar Z^4 a^2. \quad (24.22)$$

Оно при  $Z=2$  оказывается значительно меньше кулоновского, поэтому для атома гелия осуществляется рессел — саундерсовская связь.

Как видно из последней формулы, порядок величины спин-орбитального взаимодействия сильно зависит от заряда ядра  $Z$  ( $\sim Z^4$ ), так что для больших значений  $Z$  (тяжелые элементы) величина  $E^{c-o}$  может оказаться существеннее, чем кулоновская. В этом случае реализуется  $(jj)$ -связь.

**Волновая функция атома гелия с учетом спина.** Рассмотрим более подробно волновую функцию атома гелия, где взаимодействие спинов и орбитальных моментов электронов должно носить характер рессел — саундерсовской связи.

Поскольку в последнем случае независимо складываются орбитальные и спиновые моменты, волновая функция может быть записана в виде произведения двух частей, одна из которых зависит от спинов частиц, а другая — от их координат.

Учтем, что волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановки четырех квантовых чисел

$$\begin{aligned}\Psi = C(s_1, s_2) \Psi_{n_1 n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= -C(s_2, s_1) \Psi_{n_2 n_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \\ &= -C(s_2, s_1) \Psi_{n_1 n_2}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1),\end{aligned}\quad (24.23)$$

причем здесь перестановка координат эквивалентна перестановке не четырех квантовых чисел (пространственных и спиновых), как в (24.9), а только трех пространственных. Это реализуется в двух случаях: либо в случае, когда функция является симметричной относительно спинов и антисимметричной относительно координат, либо наоборот. Поэтому мы имеем следующие два типа решений<sup>1</sup>:

$$\Psi^a = C^c(s_1, s_2) \Psi_{n_1 n_2}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (24.24)$$

$$\Psi^c = C^a(s_1, s_2) \Psi_{n_1 n_2}^c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (24.25)$$

Напомним, что координатная часть волновой функции нами получена (см. § 23). При  $n_1 \neq n_2$  имеем.

$$\Psi_{n_1 n_2}^c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(u + v), \quad (24.26)$$

$$\Psi_{n_1 n_2}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(u - v). \quad (24.27)$$

где

$$\begin{aligned}u &= \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2}(\mathbf{r}_2), \\ v &= \Psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) \Psi_{n_1}(\mathbf{r}_1).\end{aligned}\quad (24.28)$$

Обратимся теперь к исследованию спиновой части волновой функции двух электронов. В случае связи Рессела — Саундерса, спиновые моменты складываются независимо от орбитальных.

Спиновые функции для каждого электрона выберем в виде собственных функций оператора проекции спина на ось  $z$

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_3, \quad (24.29)$$

а также оператора квадрата спинового момента

$$S^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2). \quad (24.30)$$

<sup>1</sup> Обе функции  $\Psi^a$  и  $\Psi^c$  являются антисимметричными при перестановке всех четырех квантовых чисел. В данном случае эти индексы определяют характер симметрии относительно пространственных координат.

Здесь двухрядные матрицы Паули  $\sigma$  [см. (16.26)] мы будем писать без штриха

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Спиновая функция  $C = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$  одной частицы удовлетворяет таким образом двум уравнениям:

$$S_z C = \frac{\hbar}{2} \sigma_3 C = \frac{\hbar}{2} \sigma_3 \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \hbar \lambda_1 \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \quad (24.31)$$

$$S^2 C = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \hbar^2 \lambda_2 \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \quad (24.32)$$

Учитывая, что  $\sigma_i^2 = 1$  и т. д., из уравнения (24.32) находим  $\lambda_2 = \frac{3}{4}$ . Матричное же уравнение (24.31) для определения  $\lambda_1$  эквивалентно системе двух однородных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} c_1 \left( \frac{1}{2} - \lambda_1 \right) &= 0, \\ c_2 \left( \frac{1}{2} + \lambda_1 \right) &= 0, \end{aligned} \quad (24.33)$$

из которых следует, что существуют два решения, соответствующие двум возможным ориентациям спина относительно оси  $z$ :

$$1) \lambda_1 = \frac{1}{2}, \quad c_1 = 1, \quad c_2 = 0.$$

При этом спин направлен параллельно оси  $z$ . Волновая функция, принадлежащая собственному значению  $\frac{1}{2}$ , имеет вид [см. (16.48)]:

$$C \left( \frac{1}{2} \right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (24.34)$$

$$2) \lambda_1 = -\frac{1}{2}, \quad c_1 = 0, \quad c_2 = 1.$$

В этом случае спин направлен антипараллельно оси  $z$ . Соответствующая волновая функция равна

$$C \left( -\frac{1}{2} \right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (24.35)$$

В решениях (24.34) и (24.35) в скобках у амплитуд  $C$  указано значение проекции спина на ось  $z$ . Нетрудно заметить, что обе спиновые части волновой функции удовлетворяют условию ортонормированности. Действительно, если под сопряженной (точнее, эрмитово-сопряженной) спиновой функцией понимать, как обычно, матрицу из одной строки

$$C^+ = (c_1^* c_2),$$

то из (24.34) и (24.35) следует, что

$$C^+ \left( \frac{1}{2} \right) C \left( \frac{1}{2} \right) = C^+ \left( -\frac{1}{2} \right) C \left( -\frac{1}{2} \right) = 1,$$

а

$$C^+ \left( \frac{1}{2} \right) C \left( -\frac{1}{2} \right) = 0.$$

Действие же матриц Паули на спиновые функции (24.34) и (24.35) будет следующим:

$$\begin{aligned} \sigma_1 C \left( \pm \frac{1}{2} \right) &= C \left( \mp \frac{1}{2} \right), & \sigma_2 C \left( \pm \frac{1}{2} \right) &= \pm i C \left( \mp \frac{1}{2} \right), \\ \sigma_3 C \left( \pm \frac{1}{2} \right) &= \pm C \left( \pm \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (24.36)$$

При наличии двух электронов оператор проекции полного спина на ось  $z$ , а также оператор квадрата полного спина соответственно равны:

$$S_z = S'_z + S''_z = \frac{1}{2} \hbar (\sigma'_3 + \sigma''_3), \quad (24.37)$$

$$S^2 = \hbar^2 \left( \frac{3}{2} + \frac{1}{2} (\sigma' \sigma'') \right). \quad (24.38)$$

Здесь штрих и два штриха у матриц Паули означают, что эти матрицы должны действовать на спиновые функции соответственно первого  $\left( C' \left( \pm \frac{1}{2} \right) \right)$  и второго  $\left( C'' \left( \pm \frac{1}{2} \right) \right)$  электронов.

Из спиновых функций обоих электронов мы можем составить три симметричные комбинации:

$$\begin{aligned} C_1^c &= C' \left( \frac{1}{2} \right) C'' \left( \frac{1}{2} \right), \\ C_2^c &= C' \left( -\frac{1}{2} \right) C'' \left( -\frac{1}{2} \right), \\ C_3^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ C' \left( \frac{1}{2} \right) C'' \left( -\frac{1}{2} \right) + C' \left( -\frac{1}{2} \right) C'' \left( \frac{1}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (24.39)$$

и одну антисимметричную

$$C^a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ C' \left( \frac{1}{2} \right) C'' \left( -\frac{1}{2} \right) - C' \left( -\frac{1}{2} \right) C'' \left( \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (24.40)$$

Для того чтобы найти ориентацию спина относительно оси  $z$ , подействуем на спиновые симметричные функции оператором (24.37).

С помощью равенств (24.36) можно показать:

$$S_z C_1^c = \hbar C_1^c, \quad (24.41)$$

$$S_z C_2^c = -\hbar C_2^c, \quad (24.42)$$

$$S_z C_3^c = 0, \quad (24.43)$$

т. е. в состоянии  $C_1^c$  спины обоих электронов направлены по оси  $z$  ( $\uparrow\uparrow$ ), в состоянии  $C_2^c$  — против оси  $z$  ( $\downarrow\downarrow$ ) и в состоянии  $C_3^c$  — перпендикулярно к оси  $z$  ( $\rightarrow\leftarrow$ ).

Для того чтобы найти абсолютное значение общего спина, воспользуемся соотношением, которое легко получить, учитывая (24.36) <sup>1</sup>:

$$S^2 C_{1,2,3}^c = \hbar^2 \left[ \frac{3}{2} + \frac{1}{2} (\sigma' \sigma'') \right] C_{1,2,3}^c = \hbar^2 S(S+1) C_{1,2,3}^c, \quad (24.44)$$

где  $S=1$ , т. е. общий спин симметричного состояния равен единице (спины обоих электронов параллельны).

При действии спиновых операторов на антисимметричную спиновую комбинацию (24.40) аналогичным путем легко показать, что

$$S^2 C^a = \hbar^2 \left( \frac{3}{2} + \frac{1}{2} (\sigma' \sigma'') \right) C^a = 0, \quad (24.45)$$

$$S_z C^a = 0, \quad (24.46)$$

т. е. антисимметричное спиновое состояние  $C^a$  описывает случай, когда спины обоих электронов направлены антипараллельно друг другу.

В случае, если оба электрона находятся в одном и том же состоянии  $n_1=n_2$ , существует только одно решение с симметричной координатной частью <sup>2</sup>:

$$\Psi^c = C^a (s_1, s_2) \psi^c, \quad (24.47)$$

$$\Psi^c = u = \psi_n (\mathbf{r}_1) \psi_{n_1} (\mathbf{r}_2). \quad (24.48)$$

<sup>1</sup> Учитывая (24.36), последние равенства могут быть вычислены примерно по следующей схеме:

$$(\sigma'_3 + \sigma''_3) C_1^c = C'' \left( \frac{1}{2} \right) \sigma'_3 C' \left( \frac{1}{2} \right) + C' \left( \frac{1}{2} \right) \sigma''_3 C'' \left( \frac{1}{2} \right) = 2C' \left( \frac{1}{2} \right) C'' \left( \frac{1}{2} \right) = 2C_1^c,$$

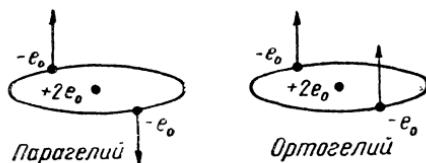
$$(\sigma' \sigma'') C_1^c = \sigma'_1 C' \left( \frac{1}{2} \right) \sigma''_1 C'' \left( \frac{1}{2} \right) + \sigma'_2 C' \left( \frac{1}{2} \right) \sigma''_2 C'' \left( \frac{1}{2} \right) + \sigma'_3 C' \left( \frac{1}{2} \right) \sigma''_3 C'' \left( \frac{1}{2} \right) =$$

$$= C' \left( -\frac{1}{2} \right) C'' \left( -\frac{1}{2} \right) - C' \left( -\frac{1}{2} \right) C'' \left( -\frac{1}{2} \right) + C' \left( \frac{1}{2} \right) C'' \left( \frac{1}{2} \right) = C_1^c \quad (24.49)$$

<sup>2</sup> Т. д.

<sup>2</sup> См примечание к формуле (24.25).

Фиг. 24.1. Ориентация спинов электронов в атоме гелия



**Пара-, ортогелий.** Мы получили волновые функции, которые характеризуют две системы состояний. Одна система состояний (парагелий), когда волновая функция симметрична относительно перестановки координат [см. (24.25)] и общий спин равен нулю, другая (ортогелий), когда волновая функция антисимметрична относительно перестановки координат [см. (24.24)] и общий спин равен единице (фиг. 24.1). Заметим, что оба типа атомов гелия: парагелий и ортогелий — являются замкнутыми, т. е. не переходящими друг в друга. В замкнутости обеих систем можно убедиться непосредственным расчетом. Действительно, матричный элемент, соответствующий дипольному переходу из ортогелия в парагелий

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_{c.a} \rangle &= \int \Psi^{*c}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \Psi^d(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) d^6x = \\ &= \int \Psi^{*c}(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_1) (\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1) \Psi^d(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_1) d^6x = \\ &= - \int \Psi^{*c}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \Psi^d(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) d^6x, \quad (24.50) \end{aligned}$$

оказывается равным нулю, поскольку<sup>1</sup>

$$\langle \mathbf{r}_{c.a} \rangle = - \langle \mathbf{r}_{c.a} \rangle = 0. \quad (24.51)$$

Вместе с тем не исключено взаимное превращение этих состояний при воздействии третьих частиц. Например, в результате бомбардировки ортогелия электронами место выбитого электрона может заменить другой с противоположной ориентацией спина.

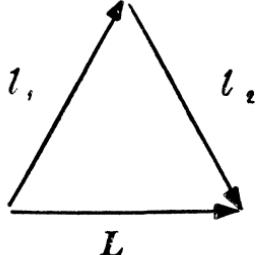
**Энергетический спектр атома гелия.** Общий орбитальный момент  $\mathbf{L}$  в результате сложения орбитальных моментов двух электронов  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$  (рессел — саундерсовская связь) должен принимать целочисленные значения. В частном случае, если

<sup>1</sup> В (24.50) мы произвели замену переменных интегрирования и воспользовались свойством симметрии волновых функций.

$l_1 = l_2 = 1$  (оба электрона в  $p$ -состоянии), общий орбитальный момент может быть равным  $L=2, 1, 0$ . Это соответствует сложению моментов по векторной модели:

1)  $L=2$ . Моменты параллельны:

$$l_1 \uparrow\uparrow l_2 \quad L = l_1 + l_2 = 2.$$



2)  $L=1$ . Складываемые моменты расположены под углом  $60^\circ$ :

$$L = l_1 + l_2 - 1 = 1.$$

3)  $L=0$ . Моменты антипараллельны:

$$l_1 \uparrow\downarrow l_2 \quad L = l_1 - l_2 = 0.$$

В общем случае  $l_1 \geq l_2$  число  $L$  принимает всевозможные целые значения

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad l_1 + l_2 - 2, \dots, \quad l_1 - l_2. \quad (24.52)$$

В отличие от водородоподобного атома термы сложных атомов с определенным орбитальным моментом  $L$  обозначаются большими латинскими буквами

$L=0 \quad S$ -состояние

$L=1 \quad P$ -состояние

$L=2 \quad D$ -состояние

$L=3 \quad F$ -состояние и т. д.

Мультиплетность этих термов определяется согласно векторной модели числом значений, которые может принимать при заданном  $L$  полный момент количества движения

$$J=L+S, \quad L+S-1, \dots, \quad |L-S|. \quad (24.53)$$

Отсюда видно, что число этих значений при  $L \geq S$  равно

$$v=2S+1, \quad (24.54)$$

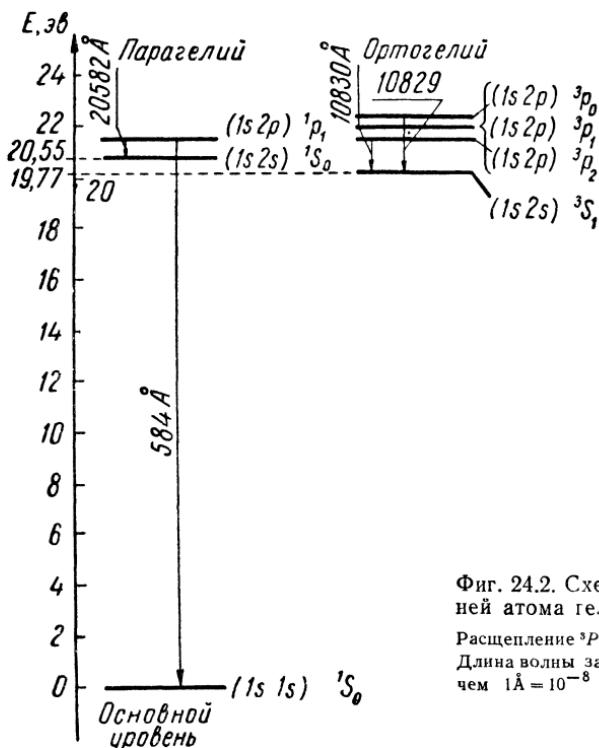
а при  $L < S$

$$v=2L+1. \quad (24.55)$$

Поэтому все уровни парагелия ( $S=0$ ) должны быть синглетными ( $v=1, J=L$ ) и при любых полях должен наблюдаться нормальный эффект Зеемана.

Для ортогелия ( $S=1$ ) уровни, как правило, должны представлять собой триплеты ( $v=3, J=L+1, L, L-1$ ), за исключением состояния с  $L=0$  [см. (24.55)], когда уровни должны быть синглетные<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> То же самое мы имеем и для водородоподобного атома. Дублетными являются состояния, начиная с  $l=1$  ( $p$ -терм),  $l=2$  ( $d$ -терм) и т. д., состояния с  $l=0$  ( $s$ -терм) остаются синглетными.



Фиг. 24.2. Схема энергетических уровней атома гелия.

Расщепление  $^3P$ -уровней дано не в масштабе. Длина волны задается в ангстремах ( $\text{\AA}$ ), причем  $1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ см.}$

Несмотря на это исключение, все уровни ортогелия обозначаются индексом  $v=3$ . В случае слабых магнитных полей в ортогелии должен наблюдаться аномальный эффект Зеемана.

Перечислим теперь наиболее низкие уровни атома гелия с  $n_1=1$  и  $n_2=1, 2$ .

В случае парагелия мы можем написать следующие термы:

$$(1s, 1s)\ ^1S_0,$$

$$(1s, 2s)\ ^1S_0,$$

$$(1s, 2p)\ ^1P_1.$$

В скобках указаны состояния отдельных электронов, образующих атом гелия.

Большой буквой обозначен суммарный орбитальный момент. Индекс вверху указывает принадлежность его той или иной мультиплетной структуре ( $v=1$  — парагелий,  $v=3$  — ортогелий) и, наконец, индекс внизу указывает значение полного момента количества движения.

Точно так же низшими термами ортогелия являются.

$$(1s, 2s)^3S_1,$$

$$(1s, 2p)^3P_2,$$

$$(1s, 2p)^3P_1,$$

$$(1s, 2p)^3P_0.$$

Состояние, для которого  $n_1 = n_2 = 1$ , в ортогелии в силу запрета Паули должно отсутствовать, и поэтому наименшим уровнем в ортогелии является уровень  $(1s, 2s)^3S_1$ , который оказывается метастабильным, ибо переход на более низкий уровень  $(1s, 1s)$ , принадлежащий парагелию, запрещен правилами отбора.

Общая схема энергетических уровней пара- и ортогелия приведена на фиг. 24.2.

Для элементов третьей группы ( $S = \frac{1}{2}$  или  $\frac{3}{2}$ ) мы будем иметь соответственно дублеты и квартеты и т. д. Таким образом, общее число валентных электронов полностью определяет характер расщепления спектральных линий.

## § 25. СТРОЕНИЕ СЛОЖНЫХ АТОМОВ

**Общие сведения.** Согласно современным представлениям атомы состоят из атомных ядер, вокруг которых врачаются электроны. Число протонов  $Z$  в ядре характеризует порядковый номер атома, а общее число протонов и нейтронов (т. е. нуклонов) определяет массовое число  $A$  (модель Иваненко — Гейзенберга 1932 г.).

Поскольку число электронов в нейтральном атоме должно равняться также  $Z$  (напомним, что заряды протона и электрона равны по абсолютному значению, но имеют противоположные знаки), то порядковый номер  $Z$  должен определять основные свойства атома, включая и его наименование.

Атомы, имеющие одно и то же значение  $Z$ , но разные значения  $A$ , образуют изотопы. Например, изотопы урана  $^{238}_{92}\text{U}$  и  $^{235}_{92}\text{U}$  имеют одно и то же число протонов и электронов ( $Z=92$ ), но разное число нейтронов ( $A-Z=146$  и 143). Несколько слов скажем о массе атома и единице ее измерения. В атомной физике массу принято выражать в единицах ее собственной энергии, которая в свою очередь задается в миллионах электронвольт ( $M\text{эв}$ ). Простой расчет показывает, что масса в 1  $M\text{эв} = 1,8 \cdot 10^{-27}$  г.

В единицах массы покоя электрона ( $m_0$ ), протона ( $M_p$ ) и нейтрона ( $M_n$ ) соответственно равны:

$$m_0 = 0,51 \text{ Мэв},$$

$$M_p = 938,3 \text{ Мэв},$$

$$M_n = 939,5 \text{ Мэв}.$$

Экспериментальные данные показывают, что масса атома всегда меньше суммы масс свободных электронов, протонов и нейтронов (в первом приближении массой электронов вообще можно пренебречь).

Это уменьшение обусловлено ядерным взаимодействием нуклонов. Энергия, удерживающая нуклоны (т. е. протоны и нейтроны) в ядре, имеет отрицательный знак, и поэтому масса ядра должна быть равна:

$$M = M_p Z + M_n (A - Z) - \frac{|E|}{c^2}.$$

Дефект массы  $\Delta M = \frac{|E|}{c^2}$ , как показывают эмпирические данные, примерно пропорционален массовому числу  $A$ , так что отношение  $\frac{\Delta M}{A} = \Delta M_0$  (удельный дефект массы) для большинства элементов лежит в пределах от 7 до 8,5 Мэв. Исключение составляют лишь самые легкие ядра ( $1,1 \text{ Мэв}$  у  ${}^2\text{H}$   $2,8 \text{ Мэв}$  у  ${}^3\text{H}$  и достигает практически насыщения  $7 \text{ Мэв}$  у  ${}^4\text{He}$ ). У тяжелых элементов  $\Delta M_0$  слабо понижается с увеличением  $A$ . Максимум для  $\Delta M_0$  наблюдается примерно в середине периодической системы.

Из сказанного выше становится ясным, что за атомную единицу массы следует выбрать массу любого достаточно тяжелого элемента, деленную на  $A$ . В этом случае масса других элементов будет примерно кратна этой массе<sup>1</sup>. До 1961 г. за единицу массы выбиралась единица, равная  $1/16$  массы атома кислорода. Однако после открытия редких изотопов кислородов  ${}^{17}\text{O}$  и  ${}^{18}\text{O}$  появились две единицы: химическая и физическая.

В химических единицах  $A_x$  за единицу массы берут  $1/16$  средней массы естественной смеси кислорода<sup>2</sup>, а в физических единицах  $A_\Phi$  —  $1/16$  массы изотопа  ${}^{16}\text{O}$ .

Переход от химической шкалы (до 1961 г. фактически ее главным образом и использовали) к физической повел бы к заметному увеличению атомных весов ( $A_\Phi = A_x \cdot 1,000275$ ).

<sup>1</sup> Если бы мы выбрали за единицу массы массу водорода  ${}^1\text{H}$ , то масса других элементов была бы далеко не кратна этой массе, поскольку ядро водорода не содержит энергию связи.

<sup>2</sup> Заметим, что пропорция изотопов с каждым годом все время уточняется и это вносит известные неудобства в определение  $A_x$ .

Приемлемой оказалась углеродная единица ( $A_c$ ), равная  $^{1/12}$  части массы изотопа  $^{12}_6\text{C}$ . С прежними химическими весами она связана соотношением:  $A_c = A_x : 1,000043$ , что практически на многих химических расчетах просто не скажется. В 1961 г. углеродная единица была окончательно принята.

В другие детали строения атомного ядра мы вдаваться не будем, а остановимся здесь более подробно на вопросе о распределении электронов по энергетическим уровням атома.

При нахождении энергетических уровней в атоме необходимо учесть не только кулоновское притяжение электронов к ядру, приводящее к энергии водородоподобного атома

$$E = - \frac{Z^2 R \hbar}{n^2}, \quad (25.1)$$

но и взаимодействие между всеми электронами, которое должно уменьшить по абсолютному значению эту энергию.

Каждый электрон в сложном атоме, так же как и в атоме водорода, характеризуется четырьмя квантовыми числами. При наличии связи Рессела — Саундерса, когда спиновые и орбитальные моменты отдельных электронов складываются независимо друг от друга, за эти квантовые числа следует взять:

- |  |   |
|--|---|
| 1) главное квантовое число $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ , |   |
| 2) орбитальное                                       | $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ,   |
| 3) магнитное   | $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ ,  |
| 4) спиновое  | $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , характеризующее проекцию спина на ось $z$ . |

При наличии же  $(jj)$ -связи в качестве четырех квантовых чисел выбираются:

- |  |  |
|--|--|
| 1) главное $n$ ,   |  |
| 2) орбитальное $l$ ,   |  |
| 3) внутреннее $j = \left  l \pm \frac{1}{2} \right $ ,   |  |
| 4) $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ , характеризующее проекцию полного момента количества движения на ось $z$ . |  |

Как известно, для легких элементов имеет место связь Рессела — Саундерса, а для тяжелых  $(ji)$ -связь. Оказывается, оба типа связи дают одинаковое число состояний с заданными значениями  $l$  и  $n$ .

Группа энергетических уровней, описываемых одним и тем же значением главного квантового числа  $n$ , образует так называемый слой.

В зависимости от значения  $n$  для слоев введено следующее буквенно-обозначение (рентгеновская классификация слоев):

$K(n=1)$ ,  $L(n=2)$ ,  $M(n=3)$ ,  $N(n=4)$ ,  $O(n=5)$ ,  $P(n=6)$ ,  $Q(n=7)$ .

Внутри слоя электроны, обладающие различными значениями орбитального квантового числа  $l=0, 1, 2, 3, \dots$ , образуют  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - и т. д. оболочки. При заполнении слоев и оболочек следует учитывать принцип Паули, согласно которому в каждом квантовом состоянии, характеризуемом четырьмя квантовыми числами, не может находиться более одного электрона.

Поэтому в состоянии с фиксированными значениями  $n, l, m$  может находиться максимум два электрона, отличающихся друг от друга направлением спина ( $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ). Принимая также во внимание, что квантовое число  $m$ , изменяющееся в пределах от  $-l$  до  $+l$ , может принимать  $2l+1$  значений, находим следующее выражение для максимального числа электронов в заданной оболочке

$$N_{nl} = N_l = 2(2l+1). \quad (25.2)$$

Из последней формулы следует, что максимальное число электронов в заданной оболочке  $s(l=0)$ ,  $p(l=1)$ ,  $d(l=2)$  и  $f(l=3)$  будет соответственно равно:

$$N_s = 2, \quad N_p = 6, \quad N_d = 10, \quad N_f = 14.$$

Оболочки с более высоким значением  $l$  в невозбужденных атомах не встречаются.

Наконец, найдем максимальное число электронов, которое может находиться в заданном слое

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} N_l = 2(1 + 3 + \dots + (2n - 1)) = 2n \frac{1 + 2n - 1}{2} = 2n^2. \quad (25.2a)$$

Отсюда видно, что в  $K$ -слое может находиться максимум 2 электрона, в  $L$ -слое — 8 электронов, в  $M$ -слое — 18 электронов, в  $N$ -слое — 32 электрона и т. д.

Чтобы установить порядок заполнения слоев, и в особенности оболочек в сложных атомах, необходимо учесть еще взаимодействие между электронами.

Квантовая механика позволила развить приближенные методы, которые в применении к сложным атомам дают правила заполнения оболочек и энергию связи.

Наиболее простыми в этом отношении являются, как указывалось в § 23, вариационные методы (Ритца, Хиллерааса и др.), которые применимы к исследованию легких атомов (примерно до калия). Более полный анализ строения атома можно производить с помощью так называемого метода «самосогласованного» поля, развитого в работах Хартри и Фока<sup>1</sup>. Этим методом

<sup>1</sup> Метод Хартри (1928) основан на вариационном принципе. На волновую функцию накладывается лишь условие, что она должна быть равной

удалось определить распределения электронов по слоям и оболочкам не только в легких, но и в тяжелых атомах. Метод «самосогласованного» поля позволяет даже обнаружить оболочечную структуру сложных атомов.

К сожалению, использование этого метода связано с очень большой вычислительной работой, которая может быть выполнена только при помощи сложных вычислительных машин; при этом для собственных функций, характеризующих распределения электронов, получаются не аналитические выражения, а лишь числовые таблицы.

Менее точные результаты могут быть получены с помощью статистического метода Томаса — Ферми. Однако благодаря своей сравнительной простоте он нашел довольно широкое применение к сложным атомам (см. конец этого параграфа).

**Спектр щелочных металлов.** При исследовании спектральных линий в сложных атомах следует различать внешние и внутренние слои.

В атоме водорода имеется только внешний слой, в котором находится один электрон ( $K$ -слой). У гелия ( $Z=2$ ) заканчивается построение  $K$ -слоя (инертный газ). У лития ( $Z=3$ ) внутренний слой ( $K$ -слой) заполнен, а во внешнем  $L$ -слое находится один электрон (щелочной металл, элемент первой группы); у  $\text{Ne}$  ( $Z=10$ ) заканчивается заполнение  $L$ -слоя. Далее у натрия ( $Z=11$ ) внутренние слои  $K$  и  $L$  заполнены полностью, а во внешнем  $M$ -слое находится один электрон (щелочной металл) и т. д. Заполнение слоев у этих атомов изображено на фиг. 25.1.

Следует заметить, что энергия связи, приходящаяся на один электрон внутреннего слоя, гораздо больше, чем для электрона, находящегося во внешнем слое. Так, например, отрыв первого валентного электрона у лития требует затраты энергии только 5,39 эв. При отрыве же второго и третьего электронов, лежащих во внутренних слоях, требуется соответственно энергия 76 и 122 эв.

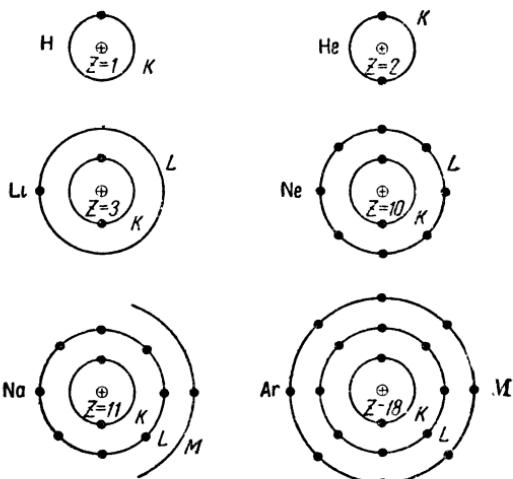
Поскольку у атомов первой группы ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  и т. д.), получивших название щелочных металлов, во внешнем слое на-

---

произведению функций, каждая из которых зависит от координат только одного электрона.

Советский физик Фок (1930) предложил ограничить выбор пробных функций еще дополнительным требованием антисимметрии (см. § 24), чтобы автомагнитески выполнялся бы принцип Паули. Благодаря этому уравнения Хартри — Фока становятся применимыми к сложным атомам. Решение этой системы уравнений производится методом последовательных приближений, причем расчет повторяется до тех пор, пока решения не начнут воспроизводить друг друга, т. е. пока не появится самосогласованное решение.

Более подробно см.: Д. Харгри. Расчеты атомных структур. М., ИЛ, 1960, пер. с англ. под ред. и со вступительной статьей В. А. Фока.



Фиг. 25.1. Схема заполнения электронных оболочек в различных атомах.

Слева — атомы, у которых начинается заполнение внешних оболочек (водород, щелочные металлы); справа — атомы с заполненными оболочками (инертные газы). Чёрными точками обозначены электроны, а светлыми кружками (с плюсом) — ядра.

ходится, так же как и у атома водорода, по одному электрону, то поэтому их оптические и химические свойства в основном должны напоминать свойства атома водорода (например, как известно, все эти элементы являются одновалентными, и у всех у них обнаруживается дублетное расщепление спектральных термов).

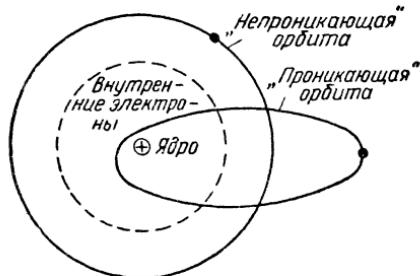
Оптический спектр возникает, когда переход совершаet валентный электрон (т. е. электрон внешней орбиты), оказавшийся до этого благодаря возбуждению атома на более высоком уровне.

Возбуждение же электронов внутренних орбит требует, как правило, значительно большей энергии, а переходы электронов из возбужденных состояний обратно в основные состояния внутренних орбит сопровождаются рентгеновским излучением.

Ядро атома вместе с электронами внутренних орбит образует так называемый атомный остов, заряд которого равен  $Z_a = Z - N$ , где  $N$  — число электронов на внутренних орбитах. Для щелочных металлов (Li, Na и т. д.) величина  $N = Z - 1$  и заряд «атомного остова» для них равен единице ( $Z_a = 1$ ). Поэтому основная часть потенциальной энергии, удерживающая внешний электрон в щелочном металле, будет такая же, как и в атоме водорода, т. е.

$$V_0 = -\frac{e_0^2}{r} Z_a = -\frac{e_0^2}{r};$$

в основу исследования спектра щелочных металлов мы можем положить соответствующее выражение энергии, полученное для



Фиг. 25.2. «Непроникающие» и «проникающие» орбиты в атомах щелочных металлов.

атома водорода (см. § 13):

$$E_n^0 = -\frac{R\hbar}{n^2}, \quad (25.3)$$

Точно так же за основное приближение волновых функций мы можем взять волновые функции атома водорода

$$\Psi^0 = \Psi_{nlm}. \quad (25.4)$$

Однако в щелочных металлах при рассмотрении взаимодействия между валентным электроном и атомным остовом, помимо кулоновского взаимодействия, следует также учитывать силы поляризации и эффект размазанности атомного остова по некоторому объему, что дает в энергии (25.3) некоторые добавки и снимает вырождение по  $l$ , которое имеет место для атома водорода.

В боровской полуклассической теории орбиты валентных электронов строго разделялись на «непроникающие» и «проникающие» внутри атомного остова.

В случае «непроникающих» орбит (каковыми являются орбиты с траекторией, близкой к круговой) следует учитывать лишь силы поляризации, так как потенциал за пределами атомного остова (т. е. за пределами внутренних орбит) при сферически-симметричном распределении заряда совершенно не зависит от закона распределения этого заряда по радиусу. Только для «проникающих» орбит (вытянутых эллипсов) этот закон распределения заряда является весьма существенным (фиг. 25.2).

В квантовой теории понятие траектории теряет свой смысл; само же разделение на «непроникающие» и «проникающие» орбиты является условным и означает: можно ли положить внутри атомного остова волновую функцию, описывающую движение валентного электрона, равной нулю (для «непроникающих» орбит), или нет (для «проникающих» орбит).

В связи с этим следует заметить, что  $s$ -орбита электрона в сложном атоме всегда является «проникающей», так как ее вол-

новая функция отлична от нуля не только внутри атомного остова, но даже и в центральной части атома, т. е. в области ядра:

$$|\psi(0)|^2 = \frac{1}{\pi n^3 a_0^3}. \quad (25.5)$$

Вычислим прежде всего силы поляризации, которые возникают между внешним электроном и атомным остовом. Внешний электрон должен отталкивать электроны внутренних слоев и притягивать ядро. Благодаря этому атомный остов поляризуется, и между ним и внешним электроном возникают дополнительные силы поляризаций

$$F_{\text{пол}} = -(Z-1)e_0^2 \left[ \frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+x)^2} \right] = -\frac{2e_0^2(Z-1)x}{r^3}. \quad (25.6)$$

Величина  $e_0(Z-1)x = p$  представляет собой поляризацию атомного остова.

Рассматривая атомный остов как упругий диполь, мы можем, с другой стороны, положить

$$p = \beta \mathcal{E}, \quad (25.7)$$

где  $\beta$  — поляризуемость атома, а

$$\mathcal{E} = \frac{e_0}{r^2} \quad (25.8)$$

— абсолютная величина электрического поля, создаваемого электроном внешней орбиты в центре атомного остова. Учитывая последние соотношения, получаем следующее выражение для потенциальной энергии поляризации:

$$V_{\text{пол}} = \int_r^\infty F_{\text{пол}} dr = - \int_r^\infty \frac{2\beta e_0^2}{r^5} dr = -\frac{\beta e_0^2}{2r^4}. \quad (25.9)$$

Тогда для дополнительной энергии поляризации, которую в данной задаче можно рассматривать как возмущение, находим:

$$\Delta E_{\text{пол}} = \int \Psi_{nlm}^* V_{\text{пол}} \Psi_{nlm} d^3x = -\frac{\beta e_0^2}{2} \left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle. \quad (25.10)$$

Так как согласно (13.29a)

$$\left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle = \frac{3}{2a_0^4} \frac{1 - \frac{l(l+1)}{3n^2}}{n^3 \left( l - \frac{1}{2} \right) l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l+1) \left( l + \frac{3}{2} \right)},$$

соотношение (25.10) можно привести к виду:

$$\Delta E_{\text{пол}} = - \frac{e_0^2}{2a_0} \frac{2\delta}{n^3}, \quad (25.11)$$

где

$$\begin{aligned} \delta &= \delta_1 - \frac{\delta_2}{n^2}, \\ \delta_1 &= \frac{3\beta}{4a_0^3 \left(l - \frac{1}{2}\right) l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1) \left(l + \frac{3}{2}\right)}, \\ \delta_2 &= \frac{l(l+1)}{3} \delta_1. \end{aligned} \quad (25.12)$$

Отсюда для полной энергии, которая в данном случае зависит не только от  $n$ , но и от  $l$  (спиновые поправки мы пока не учитываем), находим:

$$E_{nl} = - \frac{R\hbar}{n^2} + \Delta E_{\text{пол}}.$$

Подставляя сюда вместо  $\Delta E_{\text{пол}}$  значение (25.11) и принимая во внимание соотношение

$$\frac{R\hbar}{n^2} = \frac{e_0^2}{2a_0 n^2},$$

получаем:

$$E_{nl} = - \frac{e_0^2}{2a_0 n^2} - \frac{e_0^2}{2a_0} \frac{2\delta}{n^3} \approx - \frac{e_0^2}{2a_0 (n - \delta)^2}, \quad (25.13)$$

поскольку

$$\frac{1}{(n - \delta)^2} = \frac{1}{n^2} \left(1 - \frac{\delta}{n}\right)^{-2} \approx \frac{1}{n^2} + \frac{2\delta}{n^3}.$$

Вводя далее эффективное главное квантовое число  $n_{\text{эфф}} = n - \delta$ , имеем:

$$E_{nl} = - \frac{e_0^2}{2a_0 n_{\text{эфф}}^2}.$$

Заметим, что формулой (25.12) мы не можем пользоваться для  $s$ -состояний, поскольку при  $l=0$  коэффициент  $\delta_1$  обращается в бесконечность. Это обусловлено тем обстоятельством, что силы поляризации имеет смысл вводить лишь в случае, когда внешний электрон удален достаточно далеко от атомного остова. Для  $s$ -орбиты волновая функция не обращается в нуль даже при  $r=0$  [см. (25.5)].

Влияние внутренних электронов на  $s$ -орбиты, которые являются «проникающими», связано главным образом с размазанностью электронного облака атомного остова. Вообще же дополнительная энергия, обусловленная размазанностью элек-

тронов по объему атомного остова должна определяться выражением:

$$\Delta E_{ob} = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 V_{ob} d^3x, \quad (25.14)$$

где  $V_{ob}$  — разность потенциальных энергий, создаваемых электронами атомного остова с учетом реального распределения их по некоторому объему и эквивалентным зарядом, сосредоточенным в центре.

Для того чтобы оценить хотя бы порядок величины поправки  $\delta$  для  $s$ -орбит, предположим, что  $Z - 1$  электронов внутренних орбит равномерно заполняют объем радиуса  $R$ . Тогда имеем:

$$V_{ob} = -\frac{(Z-1) e_0^2}{r} \left( 1 - \frac{3}{2} \frac{r}{R} + \frac{1}{2} \frac{r^3}{R^3} \right). \quad (25.15)$$

Далее, заменив волновую функцию ее значением в нуле [см. (25.5)], найдем следующее приближенное выражение для дополнительной энергии  $s$ -орбит:

$$\Delta E_{ob} \approx -\frac{2}{5} \frac{Ze_0^2 R^2}{a_0^3 n^3} = -\frac{e_0^2}{2a_0} \frac{2\delta}{n^3}, \quad (25.16)$$

причем величина

$$\delta = \frac{2}{5} \frac{ZR^2}{a_0^2} \quad (25.17)$$

уже не расходится.

Здесь следует учесть, что согласно модели Томаса — Ферми (см. ниже) радиус атома равен

$$R = \frac{\gamma a_0}{Z^{1/3}}, \quad (25.18)$$

где  $\gamma$  — коэффициент, характеризующий закон распределения заряда внутри атома, имеет порядок единицы.

Следовательно, для полной энергии электрона в случае «проникающих»  $s$ -орбит вновь получаем формулу вида (25.13):

$$E_{n, l=0} = -\frac{R\hbar}{(n-\delta)^2} = -\frac{e_0'}{2a_0 n_{\text{эфф}}^2}, \quad (25.19)$$

где  $n_{\text{эфф}} = n - \delta$ , но теперь  $\delta$  определяется выражением (25.17).

Для того чтобы проанализировать различие поправок для «проникающих» и «непроникающих» орбит, рассмотрим для примера атом Li.

У него  $p$ -орбита ( $l = 1$ ) является «непроникающей». Формула (25.12) дает для наименшего состояния ( $n = 2$ ) значение  $\delta_p \sim 0,04$ . В то же самое время для «проникающей»  $s$ -орбиты

соответствующее выражение для  $\delta_s$  согласно формуле (25.17) должно быть на порядок больше.

Следует заметить, что с увеличением  $n$  при  $l=\text{const}$  эксцен-  
тристиситет орбиты приближается к единице, т. е. эллиптические  
орбиты становятся все более вытянутыми (13.55)

$$\epsilon^2 = 1 - \frac{l^2 + l + 1}{n^2}, \quad (25.20)$$

благодаря чему к числу «проникающих» орбит для тяжелых ядер следует постепенно относить не только орбиты с  $l=0$ , но и все с большими значениями  $l$ .

#### П р и м е ч а н и е.

Заметим, что поправка  $\delta$  для «проникающих» орбит значительно больше, чем для «непроникающих».

Соответствующие значения, установленные на основе эмпирических данных, приведены в следующей таблице ( $\delta$  для «проникающих» орбит отмечены звездочкой), которая заимствована из книги В. Н. Кондратьева «Структура атомов и молекул». М. «Наука», 1959, стр. 181.

Таблица 25.1.

Поправка  $\delta$  к спектрам щелочных металлов

$Z$	Элемент	$\delta_s$	$\delta_o$	$\delta_d$	$\delta_f$
1	H	0,000	0,000	0,000	0,000
3	Li	0,412*	0,041	0,002	0,000
11	Na	1,373*	0,883*	0,010	0,001
19	K	2,230*	1,776*	0,146*	0,007
37	Rb	3,195*	2,711*	1,233*	0,012
55	Cs	4,131*	3,649*	2,448*	0,022

Рассмотрим теперь основные спектральные серии атомов щелочных металлов.

Как известно, энергетические термы атома водорода без учета релятивистских поправок определяются соотношением

$$(nl) = -\frac{E_{nl}}{\hbar} = \frac{R}{n^2}. \quad (25.21)$$

Отсюда находим

$$(1s) = \frac{R}{1^2} = R,$$

$$(2s) = (2p) = \frac{R}{2^2} = \frac{R}{4},$$

$$(3s) = (3p) = (3d) = \frac{R}{3^2} = \frac{R}{9}, \quad (25.22)$$

т. е. в атоме H состояния являются вырожденными не только по  $m$ , но и по  $l$ . Схема энергетических уровней в атоме водорода изображена на фиг. 25.3.

В случае атома Li энергетические уровни  $K$ -слоя ( $n=1$ ) заполнены (фиг. 25.1), и поэтому внешним слоем является  $L$ -слой. Наиболее сильное влияние  $K$ -слой оказывает на  $s$ -орбиты, причем соответствующий сдвиг оказывается настолько большим, что трудно было экспериментально определить, к какому состоянию  $n$  или  $n-1$  он относится. Поэтому, чтобы обозначение термов напоминало обозначение термов атома водорода, спектроскописты первоначально относили его к состоянию  $n-1$ :

$$(ns) = (n^*s) =$$

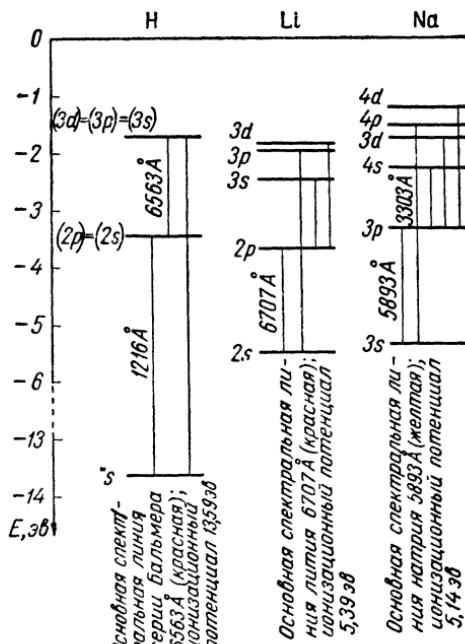
$$= \frac{R}{(n - \delta_s)^2} = \frac{R}{(n^* + s)^2},$$

(25.23)

где  $n^* = n - 1$ ,  $\delta_s = 0,412$ ,  $s = 1 - \delta_s = 0,588$ . Для отличия первоначального обозначения этого терма ( $n^*s$ ) от истинного ( $ns$ ) мы в первом случае будем ставить звездочку.

Сдвиг других термов атома лития ( $l=1, 2$ ) по сравнению с соответствующими термами атома водорода ничтожен, и принадлежность их к тому или иному слою решается однозначно.

Таким образом, если в старых обозначениях в атоме Li термы  $p$ ,  $d$  и т. д. размещались в тех слоях, которые были найдены для них и теоретически ( $n^* = n$ ), то для  $s$ -терма главное квантовое число было понижено на единицу ( $n^* = n - 1$ ) (фиг. 25.3).



Фиг. 25.3. Схема энергетических уровней одновалентных атомов.

Обычно отсчет потенциала (в эВ) ведется начиная с нижнего уровня вверх. Здесь же мы хотим сравнить энергетические уровни различных атомов и за нулевой уровень взяли потенциал внешнего пространства.

<sup>1</sup> Если для лития главное квантовое число  $n$  принимает значения  $n=2, 3, 4 \dots$  (состояние  $n=1$  занято двумя электронами и образует внутренний слой), то квантовое число  $n^*$  принимает значения  $n^*=(n-1)=1, 2, 3, \dots$ .

В спектрах щелочных металлов известны следующие серии, которые обозначаются различными буквами, входящими в переменные термы.

1. Главная серия. Переменным является  $p$ -терм (*principal* — главный). Для этой серии можно записать:

$$\omega = (1^*s) - (n^*p),$$

что означает:

для H:  $(1s) - (np)$  (серия Лаймана)  $n^* = n$ ,

для Li:  $(2s) - (np)$ ,  $n^* = n$ , (25.24)

для Na:  $(3s) - (np)$ ,  $n^* = n - 1$ .

2. Вторая побочная (или резкая) серия. Переменным является  $s$ -терм (*sharp* — резкий):

$$\omega = (2^*p) - (n^*s),$$

что означает:

для H:  $(2p) - (ns)$  (серия Бальмера)  $n^* = n$ ,

для Li:  $(2p) - (ns)$ ,  $n^* = n - 1$ , (25.25)

для Na:  $(3p) - (ns)$ ,  $n^* = n - 2$ .

3. Первая побочная (или диффузная) серия. Переменным является  $d$ -терм (*diffuse* — размытый):

$$\omega = (2^*p) - (n^*d). \quad (25.26)$$

4. Фундаментальная серия

$$\omega = (3^*d) - (n^*f). \quad (25.27)$$

Переменным является  $f$ -терм (*fundamental*).

Эти серии приведены с учетом правила отбора, согласно которому

$$\Delta l = \pm 1.$$

Названия этих серий отчасти отражают характер их мультиплетной структуры.

Как и в атоме водорода, мультиплетная структура спектральных линий щелочных металлов объясняется влиянием спиновых и релятивистских эффектов.

Чтобы найти расщепление термов, воспользуемся формулой, учитывающей релятивистские и спин-орбитальные поправки для водородоподобного атома [см. (20.18)]:

$$-\frac{\Delta E_{nlj}}{\hbar} = \frac{RZ^4\alpha^2}{n^4} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right), \quad (25.28)$$

где  $\alpha = e_0^2/\hbar c = \frac{1}{137}$  — постоянная тонкой структуры.

В щелочных металлах действие электронов внутренних слоев можно учесть, заменив, например,  $Z$  на некоторое эффективное значение  $Z_{\text{эфф}} < Z$ :

$$-\frac{\Delta E_{nlI}}{\hbar} = \frac{R\alpha^2}{n^4} Z_{\text{эфф}}^4 \left( \frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right). \quad (25.29)$$

Для «непроникающих» орбит, очевидно, можно положить  $Z_{\text{эфф}} = 1$ , так как для них все  $Z - 1$  электронов экранируют положительный заряд ядра. Для «проникающих» орбит  $Z_{\text{эфф}}$  лучше всего подобрать из сравнения с экспериментом.

Поскольку внутреннее квантовое число  $j$  принимает значения

$$j = \frac{1}{2} \quad \text{при } l = 0$$

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad \text{при } l \neq 0,$$

можно заключить, что все спектральные термы щелочных металлов должны быть дублетными, кроме  $s$ -терма, который вообще не расщепляется.

Чтобы найти величину расщепления, вычислим значение спектральных термов для двух случаев. Во-первых, когда спин и орбитальный момент параллельны друг другу

$$-\frac{\Delta E_{j=l+\frac{1}{2}}}{\hbar} = \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эфф}}^4}{n^4} \left( \frac{n}{l+1} - \frac{3}{4} \right) \quad (25.30)$$

и, во-вторых, когда они антипараллельны ( $l \neq 0$ )

$$-\frac{\Delta E_{j=l-\frac{1}{2}}}{\hbar} = \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эфф}}^4}{n^4} \left( \frac{n}{l} - \frac{3}{4} \right). \quad (25.31)$$

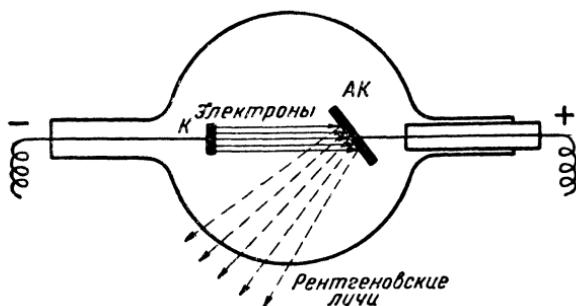
Для расщепления термов, равного разности выражений (25.31) и (25.30), получаем:

$$\Delta\omega_n = \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эфф}}^4}{n^3 l(l+1)}. \quad (25.32)$$

Отсюда видно, что расщепление  $\Delta\omega_n$  убывает обратно пропорционально кубу главного квантового числа  $n$ .

Поскольку в главной серии начальный  $s$ -терм не расщепляется, а бегущим является расщепленный  $p$ -терм ( $l=1$ ), ее спектральные линии должны представлять собой сужающиеся дублеты:

$$\Delta\omega_n = \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эфф}}^4}{2n^3},$$



Фиг. 25.4 Схема рентгеновской трубки:

*K* — катод, *AK* — антикатод, с которым соединен также анод, что является не обязательным.

в то время как для второй побочной серии, наоборот, расщепленным  $p$ -термом ( $l=1$ ) является начальный ( $n=2$ ), а бегущим является  $s$ -терм, поэтому расщепление для всех линий серии оказывается неизменным (эквидистантные дублеты):

$$\Delta\omega_2 = \frac{Ra^2 Z_{\text{эфф}}^4}{16}.$$

Для остальных серий мультиплетное расщепление носит более сложный характер, так как и начальный и конечный терм оказываются расщепленными.

**Рентгеновские спектры атомов.** Экспериментальные сведения о строении внутренних слоев атома были получены при изучении рентгеновских спектров. Напомним, что рентгеновские лучи возникают при бомбардировке пучком быстрых электронов антикатода электронной трубы (фиг. 25.4).

Анализ спектров рентгеновского излучения обнаруживает два различных типа спектров: сплошной и линейчатый. Сплошной спектр возникает вследствие торможения электронов при попадании их на антикатод, в связи с чем его называют еще также спектром торможения. Когда энергия падающих на антикатод электронов превосходит некоторую критическую величину, то на фоне сплошного возникает линейчатый, или характеристический спектр.

Свойства линейчатого спектра остаются неизменными для всех химических соединений данного вещества. Здесь проявляется отличие характеристического спектра от оптического спектра, поскольку последний зависит от того, находится ли вещество в атомном или молекулярном состоянии.

Спектральные линии характеристического излучения, так же как и оптические линии атомов, образуют закономерные последовательности, или серии. Эти серии обозначаются латинскими буквами  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$  и т. д., из которых самой коротковолновой является  $K$ -серия, затем идет  $L$ -серия и т. д.

Механизм возникновения характеристического (рентгеновского) спектра, зависящего от материала антикатода, был объяснен Коссельем (1914). Падающий на антикатод электрон, выбивая электрон, например из  $K$ -слоя атома антикатода, оставляет в  $K$ -слое одно вакантное место (фиг. 25.5). На это вакантное место может перейти электрон со слоя  $L, M, N, \dots$ , образуя тем самым рентгеновские линии, обозначаемые  $K_{\alpha}, K_{\beta}, K_{\gamma}, \dots$ . При таком переходе электронов с одного внутреннего слоя на другой и возникает характеристический спектр. Поскольку энергия связи электронов на внутренних орбитах гораздо больше энергии связи внешних электронов, для возбуждения характеристического рентгеновского спектра следует использовать электроны гораздо больших энергий (несколько десятков кэВ), чем для возбуждения оптических спектров (несколько десятков эВ).

При построении теории сложного атома с учётом взаимодействия атомных электронов возможны два подхода. В первом за основной потенциал можно взять потенциал ядра, полностью экранированного внутренними электронами. Этот подход был нами использован при построении теории оптических спектров щелочных металлов. При этом основной потенциал определялся зарядом ядра  $Ze_0$  и зарядом электронов внутренних орбит  $-(Z-1)e_0$ . Суммарный потенциал в этом случае равнялся

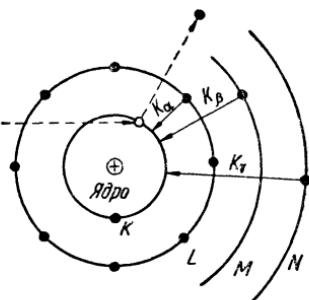
$$\Phi = \frac{e_0}{r} (Z - (Z - 1)) = \frac{e_0}{r}. \quad (25.33)$$

Затем в качестве возмущенного потенциала выбирался дополнительный потенциал, учитывающий поляризацию и объемное распределение электронного облака. Этот путь целесообразно использовать для описания движения внешних электронов, например, в атомах щелочных металлов.

Наоборот, при исследовании движения электронов внутренних слоев за основу удобно взять потенциал ядра

$$\Phi = \frac{Ze_0}{r}, \quad (25.34)$$

а дополнительный потенциал, создаваемый электронным слоем, рассматривать как поправку. В этом случае учет электронного



Фиг. 25.5. Схема возникновения характеристического спектра по Косселью:

● — электроны.

Пунктирной линией показан процесс выбивания электрона с  $K$ -оболочки.

слоя приводит к экранировке (эффективному уменьшению) заряда ядра  $Z e_0$  на величину  $S_n e_0$ , благодаря чему общий потенциал становится равным

$$\Phi = \frac{(Z - S_n) e_0}{r}. \quad (25.35)$$

Например, при исследовании гелиеподобных атомов было показано, что учет взаимодействия электронов  $K$ -слоя сводится в конечном счете к уменьшению эффективного заряда ядра, который формально можно положить равным  $Z' \rightarrow Z - \frac{5}{16}$ , т. е. величина  $S_n$  в этом случае равнялась  $\frac{5}{16}$ .

Поправка на экранирование  $S_n$  может быть функцией не только  $n$ , но и  $l$ . С увеличением  $n$  эта поправка возрастает, так как следует учитывать все большее число электронов, экранирующих ядро. С увеличением же  $l$  она также должна (но не так сильно) возрастать, так как орбиты будут становиться все менее «проникающими», и поэтому эффективный заряд должен в среднем несколько уменьшаться. В первом приближении можно считать, что поправка на экранирование не зависит от  $l$ .

Потенциал (25.35) дает для спектральных термов формулу, полученную для водородоподобного атома, в которой величину  $Z$  следует заменить на  $Z - S_n$ :

$$E_n = -\frac{(Z - S_n)^2 R \hbar}{n^2}. \quad (25.36)$$

Из последней формулы для частоты линии  $K_\alpha$  находим выражение:

$$\omega_{K_\alpha} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = R \left[ \frac{(Z - S_1)^2}{1^2} - \frac{(Z - S_2)^2}{2^2} \right]. \quad (25.37)$$

Отсюда видно, что частота линии рентгеновского спектра монотонно возрастает с увеличением порядкового номера  $Z$ . Этот закон впервые был открыт из анализа эмпирических данных Мозли (1914), который записал его в несколько другом виде:

$$\omega_{K_\alpha} = R (Z - S)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

Эта формула может быть получена из (25.37), если в последней положить, что поправка на экранирование для  $K$ - и  $L$ -слоев одна и та же, т. е.  $S_1 = S_2 = S$ .

Однако мы знаем, что это не совсем так, и поэтому при исследовании рентгеновских спектров, как и при исследовании оптических спектров, следует сделать пересчет частот на соответствующие термы, которые согласно (25.36) можно представить в виде:

$$\sqrt{\frac{I_n}{R}} = \sqrt{-\frac{E_n}{R \hbar}} = \frac{Z - S_n}{n}. \quad (25.38)$$

Последняя зависимость и получила название закона Мозли; она, как правило, исследуется графически.

Придавая главному квантовому числу  $n$  различные значения, имеем (см. фиг. 25.6): для  $K$ -термов ( $n = 1$ )

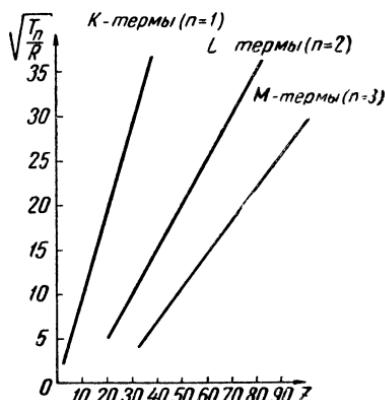
$$\sqrt{\frac{T_1}{R}} = \frac{Z - S_1}{1}, \quad (25.38a)$$

для  $L$ -термов ( $n = 2$ )

$$\sqrt{\frac{T_2}{R}} = \frac{Z - S_2}{2}, \quad (25.38b)$$

для  $M$ -термов ( $n = 3$ )

$$\sqrt{\frac{T_3}{R}} = \frac{Z - S_3}{3}. \quad (25.38b)$$



Фиг. 25.6. Диаграмма Мозли.

Исследование экспериментальных кривых  $\sqrt{\frac{T_n}{R}} \approx f(Z)$  позволило найти значения поправок на экранирование, которые в среднем оказались равными  $S_1 = 1$ ,  $S_2 = 3,5$ ,  $S_3 = 10,5$  и т. д. Кроме того, было установлено, что рентгеновские спектры изменяются с увеличением  $Z$  монотонно и никаких периодических закономерностей не наблюдается. Это представляет собой еще одно отличие их от оптических спектров, где обнаруживается периодичность.

Заметим, что более детальное исследование показало мультиплетную структуру рентгеновских спектров. С одной стороны, следует учесть, что поправка на экранирование зависит не только от главного квантового числа, но и от орбитального квантового числа  $l$ .

С другой стороны, при учете релятивистских поправок, которые зависят еще от внутреннего квантового числа  $j$ , в основу исследований должны положить формулу (20.18). Тогда вместо формулы (25.38) имеем:

$$\sqrt{\frac{T_{nlj}}{R}} = \frac{Z - S_{nl}}{n} + \frac{1}{2} \frac{(Z - S_{nl})^3 \alpha^2}{n^3} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right). \quad (25.39)$$

Из (25.39) следует, что для  $K$ -термов расщепления нет, так как возможно лишь одно состояние  $1s_{1/2} \left( n = 1, l = 0, j = \frac{1}{2} \right)$ .

Для  $L$ -термов имеем три компоненты:  $L_I(2s_{1/2})$ ,  $L_{II}(2p_{1/2})$  и  $L_{III}(2p_{3/2})$ .

Учитывая зависимость поправки на экранирование от  $l$ :  $S_{2s} = 3$  и  $S_{2p} = 4$ , для  $L$ -термов получаем:

$$\begin{aligned} L_I: \sqrt{\frac{T_{2s_{1/2}}}{R}} &= \frac{Z-3}{2} + \frac{5\alpha^2}{64} (Z-3)^3, \\ L_{II}: \sqrt{\frac{T_{2p_{1/2}}}{R}} &= \frac{Z-4}{2} + \frac{5\alpha^2}{64} (Z-4)^3, \\ L_{III}: \sqrt{\frac{T_{2p_{3/2}}}{R}} &= \frac{Z-4}{2} + \frac{\alpha^2}{64} (Z-4)^3. \end{aligned} \quad (25.39a)$$

Параллельные дублеты  $L_I$  и  $L_{II}$ , связанные с различной экранировкой ядра, получили название иррегулярных дублетов; расходящиеся же  $L_I$  и  $L_{III}$ , обязаные учету спиновых и релятивистских эффектов, — регулярных дублетов.

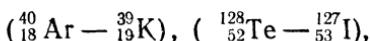
Точно так же  $M$ -термы должны содержать пять компонентов ( $3s_{1/2}$ ,  $3p_{1/2}$ ,  $3p_{3/2}$ ,  $3d_{3/2}$ ,  $3d_{5/2}$ ).

Изучение характеристических рентгеновских спектров имеет не только практическое, но и большое теоретическое значение. В самом деле, кривые Мозли показывают, что периодические свойства атомов обязаны лишь валентным, а не внутренним электронам. Окончательно было выяснено, что порядковый номер  $Z$ , введенный Менделеевым, определяется лишь зарядом ядра.

По некоторым аномалиям кривых Мозли можно было судить о заполнении внутренних оболочек: например,  $3d$  (ферромагнитные элементы) и  $4d$  (лантониды). Наличие мультиплетной структуры и спин-релятивистских поправок может быть правильно понято только после введения спина. Таким образом, теория рентгеновских спектров хорошо укладывается в квантовую теорию атомов, в основе которой лежит теория Дирака и проблема многих частиц с учетом спина.

**Открытие периодического закона Менделеева.** Менделеев расположил известные в то время элементы в порядке возрастания атомного веса и обнаружил, что через определенное число элементов химические свойства элементов повторяются. Например, натрий, калий и т. д. (щелочные металлы) повторяют химические свойства лития; хлор, бром, йод и т. д. (группа галогенов) повторяют химические свойства фтора.

Менделеев приписал каждому элементу порядковый номер, определяющий его положение в периодической системе. Хотя возрастание  $Z$  идет обычно параллельно возрастанию массы атома элемента, имеется ряд исключений:



в которых элемент с большим атомным весом предшествует более легкому элементу. Кроме того, в настоящее время открыто множество изотопов, т. е. разновидностей атомов, обладающих одинаковым  $Z$ , но разной массой (например,  ${}_1^1\text{H}$ ,  ${}_1^2\text{H}$ ,  ${}_1^3\text{H}$ ).

Сам Менделеев не раз подчеркивал, что будущее не грозит периодическому закону разрушением, а обещает только надстройку и дальнейшее развитие.

В свете последних открытий в области строения атома и ядра периодический закон приобрел особенно важное значение.

В частности, изучение рентгеновских спектров и в особенности эксперименты по рассеянию альфа-частиц на атомах окончательно доказали, что порядковый номер  $Z$  характеризует заряд ядра, а вместе с тем и количество электронов в нейтральном атоме.

Во времена открытия периодического закона (1869) было известно 63 элемента. Менделеев предсказал существование еще более 10 элементов, причем для трех были предсказаны даже их основные химические и физические свойства: скандий ( ${}_{21}\text{Sc}$ ), галлий ( ${}_{31}\text{Ga}$ ) и германий ( ${}_{32}\text{Ge}$ ). В конце XIX в. были открыты инертные газы. Во времена Менделеева были известны только три элемента из группы лантанидов (редких земель): церий, дидим (смесь празеодима и неодима) и эрбий. В настоящее время изучены свойства всех 14 редкоземельных элементов.

К 1937 г. были известны 92 элемента, за исключением четырех элементов, которые, как потом выяснилось, оказались радиоактивными и практически не встречаются в природе. Эти четыре элемента были получены в лабораторных условиях.

В 1937 г. Э. Сегре путем бомбардировки молибдена дейtronами получил элемент с  $Z=43$ , названный технецием. Период полураспада наиболее устойчивого изотопа  ${}^{99}_{43}\text{Tc}$  равен  $2 \cdot 10^5$  лет.

Первое сообщение о получении изотопа последнего редкоземельного элемента с  $Z=61$  в результате бомбардировки неодима дейтронами было сделано в 1938 г. Однако в сравнительно большом количестве (1,5 г) он был получен Д. Маринским и Л. Глендинином (назавшим его прометием) лишь в 1947 г. Период полураспада наиболее устойчивого изотопа  ${}^{147}_{61}\text{Pm}$  составляет примерно 2,5 года.

В 1940 г. Э. Сегре открыл элемент с  $Z = 85$ , названный им астатином, который получается при облучении висмута альфа-частицами. Период полураспада наиболее устойчивого изотопа  $^{210}\text{At}$  составляет всего 8,3 часа.

Короткоживущий элемент с  $Z=87$ , названный францием, был открыт в 1939 г. французом М. Пере. Период полураспада наиболее устойчивого изотопа  $^{223}\text{Fr}$  равен 22 минутам.

Наконец, следует подчеркнуть, что с развитием ядерной физики оказалось возможным получить трансурановые элементы, начиная с нептуния ( $Z=93$ ) и кончая курчатовием ( $Z=104$ ).

Таким образом, периодическая система на сегодняшний день содержит без каких-либо пропусков 104 элемента.

**Заполнение слоев.** Заполнение уровней электронных слоев согласно квантовой механике происходит в соответствии со следующими правилами:

а) В силу принципа Паули в каждом квантовом состоянии не может быть более одного электрона; поэтому максимальное число электронов с заданным  $l$  равно  $2(2l + 1)$ . Так, в оболочках  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$  соответственно может находиться максимум 2, 6, 10 и 14 электронов.

б) Электроны стремятся занять более низкие энергетические уровни. Поэтому вначале должны заполняться слои с  $n=1$ , затем с  $n=2$ , с  $n=3$  и т. д.

Такое заполнение имело бы место в так называемой идеальной схеме, когда в атоме с порядковым номером  $Z$  действие ядра и оставшихся  $Z - 1$  электронов определяется потенциалом в предположении, что все эти заряды находятся в центре. Тогда для оставшегося электрона мы получаем вырожденную по  $l$  систему уровней атома водорода.

Однако, как было показано при исследовании щелочных металлов, учет взаимодействия между электронами снимает вырождение по  $l$ . Оболочки в определенном слое (т. е. с фиксированным значением главного квантового числа  $n$ ) располагаются в порядке возрастания  $l$ .

Поэтому сначала заполняются  $s$ -, затем  $p$ - и, наконец,  $d$ -оболочки. Более того, оболочка  $4s$  оказывается расположенной ниже оболочки  $3d$  (точно так же  $5s$  ниже  $4d$ ), а оболочка  $6s$  ниже не только оболочки  $5d$ , но даже ниже оболочки  $4f$  (аналогично  $7s$  ниже  $5f$ ).

В итоге оказывается, что внешний слой (для невозбужденных атомов) может состоять только из оболочек  $s$  и  $p$ .

Оболочки  $d$  и  $f$  могут заполняться, когда они лежат соответственно в первом и во втором внутреннем слое, если за первый

внутренний слой взять слой, расположенный непосредственно вблизи к внешнему, и т. д.<sup>1</sup>.

Попробуем это обосновать на конкретных примерах.

В пределах 1-го и 2-го периодов системы Менделеева порядок заполнения уровней согласуется со схемой уровней в атоме водорода. В слое  $n = 1$  заполняется только  $s$ -оболочка; в слое  $n = 2$  сначала заполняется  $s$ -, а затем и  $p$ -оболочки.

Если бы для сложных атомов была применима эта идеальная схема, то можно было бы ожидать, что у калия с  $Z = 19$  должна начать заполняться оболочка  $3d$ .

Однако согласно таблице 25.1 для калия  $\delta_d = 0,146$ , а  $\delta_s = 2,23$ , поэтому энергии электронов, находящихся в состояниях  $3d$  и  $4s$ , соответственно равны:

$$E_{3d} = -\frac{R\hbar}{(3 - 0,146)^2} = -\frac{R\hbar}{2,854^2},$$

$$E_{4s} = -\frac{R\hbar}{(4 - 2,23)^2} = -\frac{R\hbar}{1,77^2}.$$

Отсюда следует, что  $E_{3d} > E_{4s}$ , а поэтому раньше будет заполняться более глубокий уровень  $4s$  и лишь затем  $3d$ . Следовательно, третий период содержит так же, как и второй период, только восемь элементов (<sub>11</sub>Na — <sub>18</sub>Ar) и состоит из  $3s$ - и  $3p$ -оболочек.

После того как оболочка  $4s$  у кальция ( $Z = 20$ ) будет заполнена, можно ожидать, что у скандия ( $Z = 21$ ) начнет образовываться  $4p$ -оболочка. Однако изучение спектров показывает, что у последующих элементов (<sub>21</sub>Sc — <sub>28</sub>Ni) заполняется сначала оболочка  $3d$  (включая ферромагнитные элементы), а затем уже, начиная с <sub>29</sub>Cu и кончая <sub>30</sub>Zn, продолжается нормальное заполнение оболочек. Таким образом, 4-й период содержит 18 элементов и состоит из оболочек  $4s$ ,  $3d$ ,  $4p$ .

Следующий, пятый период целиком повторяет четвертый период (<sub>37</sub>Rb — <sub>54</sub>Xe), т. е. содержит также 18 элементов (заполняются оболочки  $5s$ ,  $4d$ ,  $5p$ ).

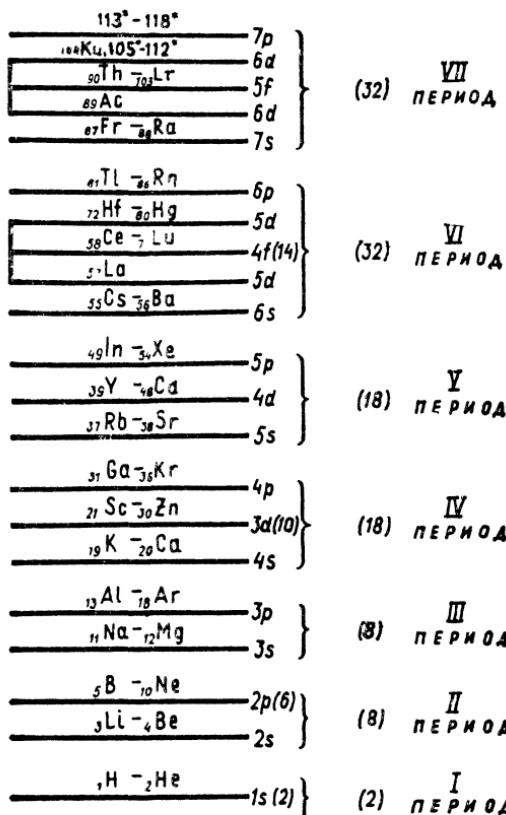
<sup>1</sup> Последовательность заполнения электронных оболочек наиболее просто можно запомнить, исходя из следующего правила: заполнение уровней происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел  $n+l$ , причем уровни с одинаковым значением этой суммы заполняются, как правило, в порядке возрастания  $n$  (правило Клечковского). Учитывая, что  $l$  принимает значения 0, 1, 2, ...,  $n-1$ , мы найдем правило заполнения термов в любом слое. Например, последовательность заполнения четвертого периода (см. ниже) должна быть:

$$4s(n+l=4), \quad 3d(n+l=5), \quad 4p(n+l=5)$$

или шестого периода:

$$6s(n+l=6), \quad 4f(n+l=7), \quad 5d(n+l=7), \quad 6p(n+l=7)$$

и т. д. (В. М. Клечковский. ДАН СССР, **80**, 603 (1951); см. также: В. М. Клечковский. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения ( $n+l$ )-групп. М., «Наука», 1968).



Фиг. 257. Схема заполнения электронами энергетических уровней в атомах периодической системы элементов Менделеева.

Оболочки  $s$  и  $p$  могут лежать во внешнем слое. Оболочки  $d$  могут лежать начиная с первого внутреннего слоя. Оболочки  $f$  могут лежать начиная со второго внутреннего слоя (звездочкой обозначены номера неоткрытых элементов).

Шестой период содержит 32 элемента ( $_{55}^{55}\text{Cs}$  —  $_{88}^{88}\text{Rn}$ ), так как наряду с внешним слоем  $6s$ ,  $6p$  заполняется первая внутренняя оболочка  $5d$  (10 электронов) и вторая внутренняя оболочка  $4f$  (14 элементов группы лантанидов).

Точно так же седьмой период должен был бы целиком повторить шестой период, т. е. содержать 32 элемента (оболочки  $7s$ ,  $5f$ ,  $6d$ ,  $7p$ ).

Однако к настоящему времени открыто лишь 18 элементов этого периода. Так называемые актиниды, у которых происходит заполнение второй внутренней оболочки  $5f$  ( $_{90}^{90}\text{Th}$  —  $_{103}^{103}\text{Lr}$ ), должны повторить свойства лантанидов.

Итак, первый период содержит всего 2 элемента, второй и третий по 8, четвертый и пятый по 18, а шестой и седьмой по 32 (седьмой период является незаконченным). Порядок заполнения слоев и оболочек в атомах изображен на фиг. 25.7.

**Периодичность свойств элементов.** Периодичность свойств элементов, открытая Менделеевым, получает на основе квантовой механики естественное объяснение. Она связана с периодичностью в заполнении внешнего слоя, на котором может быть максимум 8 электронов (*s*- и *p*-термы) и который определяет не только оптические, но и химические (см. ниже § 27) свойства атомов. Поэтому в зависимости от числа электронов на внешней орбите все элементы делятся на восемь групп (см. вклейку в конце книги).

У элементов первой группы (водород и щелочные металлы) во внешнем слое имеется один электрон. Это приводит к тому, что оптические термы (за исключением *s*-терма) имеют дублетную структуру, а сами элементы, как будет показано ниже, являются одновалентными<sup>1</sup>. У элементов второй группы — щелочноземельные металлы (бериллий, магний, кальций и т. д.) — имеется два валентных электрона и поэтому спектральные термы их должны быть синглетными и триплетными, а валентность равняться двум. У элементов третьей группы во внешнем слое находится три электрона, и поэтому максимальное расщепление их оптических термов должно равняться четырем (квартеты), а максимальная валентность — трем.

В 7-й группе галогенов (фтор, хлор и т. д.), наоборот, не хватает до заполнения слоя одного электрона. Поэтому наряду с максимальной положительной валентностью, равной семи, они могут быть в так называемых ионных соединениях одновалентными, т. е. обладать одной отрицательной валентностью. Наконец, в группе инертных газов (неон, аргон, криптон и т. д.) старый внешний слой полностью заполнен, а новый еще не начал заполняться, благодаря чему их относят к восьмой группе.

Однако из этого общего правила (наличие в каждом периоде восьми элементов) имеется ряд исключений. Первое исключение представляет собой водород ( $Z=1$ ) и гелий ( $Z=2$ ), образующие первый период. В этом периоде имеется не восемь элементов, а всего лишь два. Это связано с тем обстоятельством, что *K*-слой не включает *p*-оболочки. Следовательно, эти элементы обладают до некоторой степени двойственными свойствами.

В самом деле, по числу электронов во внешнем слое водород, как мы уже отмечали, должен повторять химические и оптические свойства щелочных металлов. Как известно, у тех и других максимальное расщепление спектральных термов равняется

<sup>1</sup> Более подробно проблему валентности мы разберем в § 27, посвященном образованию молекул. Здесь же, забегая вперед, ограничимся небольшим замечанием о том, что число электронов во внешнем слое определяет положительную ионную валентность (или минимальную спиновую), а число недостающих до восьми — отрицательную.

двум, а валентность единице. Однако по числу недостающих электронов водород напоминает группу галогенов (не хватает до заполнения внешнего слоя одного электрона), а поэтому он может присоединять лишний, второй электрон, образуя, подобно галогенам, отрицательно заряженный ион.

Гелий по числу электронов во внешнем слое (два электрона) должен напоминать собой щелочноземельные элементы второй группы. Как у гелия, так и у щелочноземельных элементов спектральные термы должны представлять собой либо синглеты (спин равен нулю), либо триплеты (спин равен единице). Однако по своим химическим свойствам гелий является типичным представителем инертных газов, так как у него внешний  $K$ -слой полностью заполнен, и поэтому он ни в какие химические реакции в принципе не должен вступать (см. стр. 411).

Как видно из периодической таблицы Менделеева, начиная со скандия ( $Z = 21$ ) и кончая никелем ( $Z = 28$ ) идет заполнение внутренней  $3d$  оболочки (см. приложение в конце книги). Если в последнем случае группу определить общим числом электронов, находящихся в оболочках  $3d$  и  $4s$ , то приходится вводить еще группы (IX) и (X). Последние носят формальный характер и никоим образом не характеризуют валентность, определяемую вообще числом нескомпенсированных спинов (см. стр. 410), которых не может быть более восьми. По своим свойствам железо ( $Z = 26$ ), кобальт ( $Z = 27$ ) и никель ( $Z = 28$ ) похожи друг на друга и поэтому, если исходить из химических или физических свойств, их часто объединяют в одну группу.

В частности, они обладают особыми ферромагнитными свойствами, обусловленными нескомпенсированными спинами  $3d$ -электронов во внутреннем слое. Это связано с тем обстоятельством, что при образовании кристаллической решетки термы  $3d$  оказываются энергетически более выгодными, чем оставшиеся термы, где спины этих электронов скомпенсированы<sup>1</sup>.

После ферромагнитных атомов, начиная с меди ( $Z=29$ ) и кончая криптоном ( $Z=36$ ), заполняются сначала  $4s$ , а затем  $4p$ -оболочки. Криптон завершает построение  $M$ -слоя ( $n = 4$ ) и поэтому по своим оптическим и химическим свойствам относится к инертным газам. Как мы отметили, пятый период, начиная со щелочного металла рубидия ( $Z = 37$ ) и кончая инертным газом ксеноном ( $Z = 54$ ), целиком повторяет четвертый период и никаких новых особенностей не содержит.

---

<sup>1</sup> Кстати заметим, что ферромагнитными свойствами могут обладать элементы, у которых не скомпенсированы спины и во втором внутреннем слое ( $4f$ -оболочка). Такой ферромагнитный элемент был открыт в группе редких земель; им оказался гадолиний ( $Z=64$ ).

Квантовая теория позволила также вскрыть особенности заполнения электронных слоев элементов группы лантанидов.

Для атомов этих элементов характерно последовательное заполнение глубоко лежащей  $4f$ -оболочки (второй внутренний  $N$ -слой), начиная от церия ( $Z=58$ ) и кончая лютецием ( $Z=71$ ). Поскольку химические свойства определяются в основном электронами внешнего слоя, все элементы группы лантанидов оказываются еще более близкими в химическом отношении, чем элементы, у которых заполняется первая внутренняя оболочка  $d$ .

В связи с анализом группы лантанидов следует заметить, что долгое время гафний ( $Z=72$ ) также относился к этой группе. Однако теоретический анализ, проведенный Бором, показал, что в этой группе не может быть более 14 элементов (возможное число  $f$ -состояний). Тщательные эксперименты подтвердили, что гафний повторяет свойства циркония.

Аналогом группы лантанидов в последнем, седьмом периоде является группа актинидов. Для элементов этой группы, следующих за актинием, начиная с тория ( $Z=90$ ), характерно заполнение глубоко лежащих  $5f$ -термов  $O$ -слоя (14 элементов) при полностью заполненных  $6s$ -,  $6p$ -,  $7s$ -термов. Заканчивается группа актинидов лоуренсием ( $Z=103$ ). Недавно открытый курчатовий ( $Z=104$ ) должен по всей вероятности явиться химическим аналогом гафния.

Заметим, что элемент 102 вначале был открыт в Нобелевском институте в Стокгольме и был назван нобелием (No). Впоследствии советскими и американскими учеными были открыты другие изотопы этого элемента, а существование первоначального поставлено под сомнение.

Вопрос о возможном числе элементов, которые могут быть приготовлены искусственным путем и обнаружены экспериментально, а также вопрос о конце периодической системы пока окончательно еще не решен. Однако сейчас становится ясным, что граница периодической системы обусловлена неустойчивостью ядер, главным образом относительно спонтанного деления.

\* **Статистический метод Томаса — Ферми.** Наряду с приближенными методами, в основе которых фактически лежат методы квантовой механики, развивались, в особенности применительно к случаю тяжелых атомов, статистические методы, основы которых были заложены в работах Томаса и Ферми.

При статистическом подходе электроны атома по аналогии с теорией металла рассматриваются как вырожденный электронный газ при  $T=0$ . Статистический метод Томаса — Ферми дает, конечно, меньшую точность, чем метод самосогласованного поля Хартри — Фока, поскольку при статистическом подходе нельзя

учесть многих деталей, относящихся к поведению отдельных электронов.

Несмотря на эти общие недостатки, метод Томаса — Ферми играет существенную роль, поскольку он позволяет достаточно просто объяснить многие важные свойства атома в среднем.

Хотя этот метод и не дает возможности обнаружить оболочечную структуру атома, с его помощью были объяснены некоторые важные особенности заполнения электронных оболочек.

После этих замечаний перейдем к выводу уравнения Томаса — Ферми.

В сравнительно тяжелых атомах положительно заряженное ядро окружено облаком отрицательно заряженных электронов, которые частично экранируют электрический заряд ядра. В ионизированном атоме на расстояниях, превышающих его размеры, потенциал в первом приближении определяется выражением

$$\Phi_{\infty} = \frac{(Z - N) e_0}{r}, \quad (25.40)$$

где  $Z$  — порядковый номер, а  $N$  — число электронов.

Для нейтрального атома  $N = Z$ , и поэтому  $\Phi_{\infty} = 0$ , т. е. электроны полностью экранируют заряд ядра.

При построении статистической теории следует учсть три вида энергии взаимодействия:

1. Электростатическую энергию притяжения электронов к ядру. Эта энергия связана с плотностью электронов  $\rho_0$  (число электронов находящихся в единице объема) соотношением:

$$V_{\text{э.-э.}} = -e_0 \int \rho_0 \Phi_{\text{э.}} d^3x, \quad (25.41)$$

где  $e = -e_0$  — заряд электрона, а  $\Phi_{\text{э.}} = \frac{Ze_0}{r}$  — потенциал.

2. Электростатическую энергию отталкивания между электронами

$$V_{\text{э.-э.}} = -\frac{e_0}{2} \int \rho_0 \Phi_{\text{э.}} d^3x, \quad (25.41a)$$

где

$$\Phi_{\text{э.}}(\mathbf{r}) = -e_0 \int \frac{\rho_0(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3x'.$$

3. Кинетическую энергию электронов атома. Так же как и при построении теории твердого тела при абсолютном нуле температуры, средняя кинетическая энергия отдельного электрона согласно формулам (6.12) и (6.13)<sup>1</sup> связана с плотностью

<sup>1</sup> Эти формулы были получены нами в предположении, что в каждом квантовом состоянии, характеризуемом тремя квантовыми числами, не может быть более двух электронов. Таким образом, статистическая теория Томаса — Ферми автоматически учитывает принцип Паули, играющий фундаментальную роль в теории сложных атомов.

электронов  $\rho_0$  соотношением ( $T_{\text{cp}} = E_{\text{cp}}$ ):

$$T_{\text{cp}} = \chi \rho_0^{5/3}, \quad (25.41\text{б})$$

где

$$\chi = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m_0} (3\pi^2)^{2/3} = \frac{3}{10} e_0^2 a_0 (3\pi^2)^{2/3}. \quad (25.42)$$

Отсюда для кинетической энергии электронов находим:

$$T = \chi \int \rho_0^{5/3} d^3x. \quad (25.43)$$

Таким образом, полная энергия электронного газа в поле ядра, равная сумме потенциальной, состоящей из двух частей [см. (25.41) и (25.41а)], и кинетической [см. (25.43)] энергии, равна:

$$E = T + V_{\text{я}} + V_{\text{в.в.}} = \\ = \chi \int \rho_0^{5/3} d^3x - e_0 \int \rho_0 \Phi_{\text{я}} d^3x + \frac{1}{2} e_0^2 \int \frac{\rho_0(r) \rho_0(r') d^3x d^3x'}{|r - r'|}. \quad (25.44)$$

При этом плотность электронного газа должна удовлетворять условию

$$\int \rho_0 d^3x = N, \quad (25.45)$$

где  $N$  — число электронов в атоме.

Исходя из вариационного принципа, который при дополнительном условии (25.45) можно сформулировать следующим образом:

$$\delta \{E + e_0 \Phi_0 N\} = 0, \quad (25.46)$$

находим соотношение между полным потенциалом  $\Phi = \Phi_{\text{я}} + \Phi_{\text{в.}}$  и плотностью электронов  $\rho_0$ :

$$\rho_0 = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2m_0 e_0 (\Phi - \Phi_0))^{5/2}, \quad (25.47)$$

где множитель Лагранжа  $\Phi_0$ , играющий роль некоторого постоянного потенциала, должен быть найден из граничных условий. При выводе последнего соотношения мы учли, что

$$\begin{aligned} \delta \int \rho_0^{5/3} d^3x &= \frac{5}{3} \int \rho_0^{2/3} \delta \rho_0 d^3x, \\ \delta \int \rho_0 \Phi_{\text{я}} d^3x &= \int \Phi_{\text{я}} \delta \rho_0 d^3x, \quad \delta N = \int \delta \rho_0 d^3x, \\ \delta \frac{e_0^2}{2} \int \frac{\rho_0(r) \rho_0(r')}{|r - r'|} d^3x d^3x' &= \\ &= \frac{e_0^2}{2} \int \frac{[\delta \rho_0(r) \rho_0(r') + \rho_0(r) \delta \rho_0(r')]}{|r - r'|} d^3x d^3x' = \\ &= -e_0 \int \Phi_{\text{в.}} \delta \rho_0 d^3x. \end{aligned} \quad (25.48)$$

Подставляя найденное выражение (25.47) для плотности электронов в уравнение Пуассона (в случае сферически симметричного распределения электронов)

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r \Phi = 4\pi e_0 \rho_0 \quad (25.49)$$

и принимая во внимание, что  $\Phi_0 = \text{const}$ , получаем уравнение Томаса — Ферми, лежащее в основе статистической модели атома,

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r (\Phi - \Phi_0) = \frac{4e_0}{3\pi\hbar^3} (2m_0 e_0)^{3/2} (\Phi - \Phi_0)^{3/2}. \quad (25.50)$$

Для исследования конкретных вопросов уравнение (25.50) следует решать при определенных граничных условиях. В случае ионизованного атома граничные условия могут быть заданы в виде

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{Ze_0}{r} \quad \text{при } r \rightarrow 0, \quad (25.51)$$

$$\Phi = \frac{(Z - N)e_0}{r_0} \quad \text{при } r = r_0. \quad (25.52)$$

Здесь  $r_0$  определяется условием, что при  $r = r_0$  плотность электронов можно считать равной нулю, т. е.  $\rho_0(r_0) = 0$ . Отсюда согласно (25.47) находим:

$$\Phi_0 = \frac{(Z - N)e_0}{r_0}. \quad (25.53)$$

Принимая во внимание уравнение Пуассона (25.49) [см. также (25.50)], условие (25.45) можно представить в виде:

$$\int_0^{r_0} r \frac{d^2 r (\Phi - \Phi_0)}{dr^2} dr = Ne_0. \quad (25.54)$$

Из (25.53) следует что для нейтрального атома ( $N = Z$ )  $\Phi_0 = 0$ , а  $r_0 = \infty$ . Поэтому вместо (25.54) имеем:

$$\int_0^{\infty} r \frac{d^2 r \Phi}{dr^2} dr = Ze_0,$$

а вместо (25.52)

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r \Phi = 0. \quad (25.55)$$

Заметим, что уравнение Томаса — Ферми (25.50) имеет одно точное решение

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{81\pi^2 \hbar^6}{8m_0^3 e_0^5} \frac{1}{r^4}, \quad (25.56)$$

в чем нетрудно убедиться, подставляя (25.56) в (25.50).

Это решение для нейтрального атома ( $\Phi_0 = 0$ ) удовлетворяет одному из граничных условий при  $r \rightarrow \infty$  (25.55). Однако второе граничное условие при  $r \rightarrow 0$  [см. (25.51)] при этом не выполняется.

К сожалению, решения уравнения Томаса — Ферми, удовлетворяющие обоим граничным условиям, не могут быть выражены в простой аналитической форме.

#### П р и м е ч а н и е.

Заметим, что численное интегрирование этого уравнения имеет известное преимущество перед численным интегрированием уравнений Хартри — Фока в двух отношениях: во-первых, уравнения Томаса — Ферми значительно проще уравнений Хартри — Фока, во-вторых, это уравнение, а также граничные условия (например, для нейтрального атома  $Z = N$ ,  $\Phi_0 = 0$ ) можно преобразовать к универсальному виду, не зависящему от  $Z$ .

Для этого мы должны вместо  $\Phi(r)$  ввести новую функцию

$$\Phi(r) = \frac{Ze_0}{r} f(x),$$

где

$$x = \frac{r}{a}, \quad a = a_0 \left( \frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{1/3}.$$

Тогда уравнение (25.50) принимает вид:

$$\sqrt{x} \frac{d^2f}{dx^2} = f^{3/2}. \quad (25.50a)$$

Из граничных условий (25.51) и (25.55) следует:

$$f(x) = 1 \text{ при } x \rightarrow 0, \quad f(x) = 0 \text{ при } x \rightarrow \infty. \quad (25.51a)$$

Последние уравнения носят универсальный характер, т. е. не зависят от величины  $Z$ . Поэтому, проинтегрировав численно уравнение Томаса — Ферми, мы можем с помощью изменения масштаба (зависящего от  $Z$ ) использовать его для исследования любых тяжелых атомов.

Подставляя (25.51) в (25.47), находим закон изменения плотности  $\rho_0$  при  $r \rightarrow 0$ , который имеет вид:

$$\rho_0 = \text{const} r^{-1/2}. \quad (25.57)$$

Решение (25.56) для нейтрального атома дает завышенное значение для  $\Phi$  при  $r \rightarrow \infty$ . При  $r \rightarrow \infty$  более точный метод Хартри — Фока показывает, что плотность электронов должна изменяться по экспоненциальному закону.

Поскольку нас интересует лишь принципиальная сторона вопроса, то мы построим статистическую теорию атома приближенно с помощью вариационного метода, что позволит сформулировать решение задачи в аналитической форме, с несущественными для нас количественными отступлениями.

**\* Решение задачи Томаса — Ферми вариационным методом Ритца.** При решении задачи вариационным методом Ритца можно предложить бесчисленное множество пробных функций, зависящих от различных вариационных параметров  $\lambda$ .

Подберем пробную функцию, исходя из следующих соображений: потребуем, чтобы она примерно совпадала с решением уравнения Томаса — Ферми при  $r \rightarrow 0$  (эта область является наиболее существенной при решении всей проблемы в целом), а также имела бы сравнительно простой вид, допускающий при вычислении полной энергии точное интегрирование. В качестве такой пробной функции, удовлетворяющей этим требованиям, возьмем следующую:

$$\rho_0 = \frac{N\lambda^{5/2}}{16\pi r^{3/2}} e^{-V\lambda r}. \quad (25.58)$$

Эта функция уже нормирована на общее число электронов

$$\int \rho_0 d^3x = \frac{N\lambda^{5/2}}{4} \int_0^\infty Vr e^{-V\lambda r} dr = N, \quad (25.58a)$$

и поэтому дополнительное условие (25.45) должно выполняться автоматически.

При  $r \rightarrow 0$  пробная функция (25.58) изменяется по тому же закону ( $\rho_0 \sim r^{-3/2}$ ), что и решение уравнения Томаса — Ферми [см. (25.57)]; этим, по-видимому, и объясняется, как мы увидим дальше, хорошее количественное совпадение результатов, найденных, с одной стороны, с помощью пробной функции (25.58), а с другой — с помощью потенциала, удовлетворяющего уравнению Томаса — Ферми.

Потенциал, создаваемый электронами атома, при этом равен

$$\Phi_\vartheta = -\frac{Ne_0}{r} (1 - e^{-V\lambda r} - V\lambda r e^{-V\lambda r}). \quad (25.59)$$

В этом нетрудно убедиться, подставив соответственно выражения (25.58) и (25.59) для  $\rho_0$  и  $\Phi_\vartheta$  в уравнение

$$\nabla^2 \Phi_\vartheta = 4\pi e_0 \rho_0.$$

Кроме того, учитывая выражение для  $\Phi_\vartheta = \frac{Ze_0}{r}$ , находим, что общий потенциал удовлетворяет граничному условию (25.52) при  $r = r_0 \rightarrow \infty$ , когда плотность заряда, а вместе с тем экспоненциальный член  $e^{-V\lambda r_0}$  обращаются в нуль.

Найдем, далее, выражение для кинетической энергии через вариационный параметр  $\lambda$ . Согласно формулам (25.43) и (25.58) имеем:

$$I = 4\pi \chi \left( \frac{N}{16\pi} \right)^{5/2} \lambda^{5/2} \int_0^\infty \frac{e^{-V\lambda r}}{Vr} dr = \frac{9}{400} \left( \frac{3\pi}{2} \right)^{11/4} N^{5/2} e_0^2 a_0. \quad (25.60)$$

Для потенциальной энергии взаимодействия ядра с электроном [см. (25.41)], а также для энергии взаимодействия между электронами [см. (25.41<sub>3</sub>)] соответственно находим выражения:

$$V_{\text{я.-э}} = -\frac{ZNe_0^2}{8}\lambda^{5/2} \int_0^\infty \frac{e^{-\sqrt{\lambda r}}}{\sqrt{r}} dr = -\frac{ZNe_0^2\lambda}{2}, \quad (25.61)$$

$$V_{\text{э.-э}} = \frac{N^2 e_0^2}{8}\lambda^{5/2} \int_0^\infty \frac{dr}{\sqrt{r}} e^{-\sqrt{\lambda r}} (1 - e^{-\sqrt{\lambda r}} - \sqrt{\lambda r} e^{-\sqrt{\lambda r}}) = \frac{N^2 e_0^2 \lambda}{16}. \quad (25.62)$$

Складывая выражения (25.60) — (25.62), для полной энергии электронного облака (25.44) получаем:

$$E = A\lambda^2 - B\lambda,$$

где

$$A = \frac{9}{400} \left(\frac{3\pi}{2}\right)^{2/3} N^{5/3} e_0^2 a_0, \quad B = \frac{1}{2} Ne_0^2 \left(Z - \frac{N}{8}\right). \quad (25.63)$$

Вариационный параметр  $\lambda$ , который играет роль обратной величины эффективного радиуса атома, может быть найден из условия минимума полной энергии  $E$  атома, т. е.  $\frac{dE}{d\lambda} = 0$ . Отсюда находим:

$$R_{\text{эфФ}} = \frac{1}{\lambda} = \frac{9}{100} \left(\frac{3\pi}{2}\right)^{2/3} \frac{N^{2/3}}{\left(Z - \frac{N}{8}\right)} a_0, \quad (25.64)$$

$$E = \frac{1}{2} V = -\frac{B^2}{4A} = -\frac{25}{9} \left(\frac{2}{3\pi}\right)^{2/3} \frac{e_0^2}{a_0} N^{1/3} \left(Z - \frac{N}{8}\right)^2. \quad (25.65)$$

В частности, для нейтрального атома ( $N=Z$ ) имеем:

$$R_{\text{эфФ}} \approx 0,3 \frac{a_0}{Z^{1/3}},$$

$$E = -\frac{25}{9} \frac{49}{64} \left(\frac{2}{3\pi}\right)^{2/3} \frac{e_0^2}{a_0} Z^{7/3} = -0,758 \dots \frac{e_0^2}{a_0} Z^{7/3}. \quad (25.66)$$

Интересно отметить, что численное интегрирование уравнения Томаса — Ферми приводит к весьма близкому значению для энергии атома:

$$E^{T.-\Phi} = -0,769 \dots \frac{e_0^2}{a_0} Z^{7/3} = -20,94 Z^{7/3} \text{ эв.} \quad (25.66a)$$

Последнее выражение, взятое со знаком минус, характеризует полную энергию связи (ионизации) нейтрального атома, т. е. энергию, необходимую для удаления всех электронов из атома.

Эти теоретические значения хотя и дают весьма разумные результаты даже для атома водорода, но все же они несколько превышают соответствующие экспериментальные значения, причем с увеличением  $Z$  относительная ошибка уменьшается (см. табл. 25.2).

Таблица 25.2

**Теоретические и экспериментальные  
значения полной энергии ионизации**

$\left( \text{в единицах } \frac{e_0^2}{a_0} \right)$

Элемент	Теоретич.	Эксперимент
H	0,769	0,5
Li	9,982	7,5
Na	206,9	162
Hg	21 207	18 130

\* **Применение метода Томаса — Ферми к теории периодической системы элементов.** Попробуем с помощью метода Томаса — Ферми обосновать порядок заполнения электронных оболочек. В частности, вычислим минимальные значения  $Z$ , при которых в атомах возможно заполнение  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -, и  $f$ -состояний.

Эти значения  $Z$  могут быть найдены, исходя из следующих квазиклассических представлений (Ферми, 1928).

Как известно, в классической теории момент количества движения частицы  $L$  связан с импульсом  $p$  соотношением:

$$L = [rp]$$

Отсюда следует, что

$$p_n^2 = \frac{L^2}{r^2},$$

где  $p_n$  — проекция импульса на направление, перпендикулярное радиус-вектору  $r$ .

Очевидно, что квадрат проекции импульса  $p_n^2$  не может превосходить значения квадрата максимального импульса, который мы обозначим через  $P$ . Поэтому при заданном  $P$  и  $r$  возможны такие значения момента количества движения  $L$ , которые удовлетворяют неравенству:

$$P^2 > \frac{L^2}{r^2}. \quad (25.67)$$

Как было показано в § 13, при квазиклассическом рассмотрении проблемы атома квадрат момента количества движения

следует полагать равным [см. (13.99)]:

$$L^2 = \hbar^2 \left( l + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (25.68)$$

последняя формула практически является некоторым компромиссом между боровской  $L_B^2 = \hbar^2(l+1)^2$  и квантовомеханической  $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$  формулами для квадрата момента количества движения.

Как известно, максимальный импульс  $P = p_{\max}$  связан с плотностью электронного газа  $\rho_0$  выражением (6.11):

$$P^2 = \hbar^2 (3\pi^2 \rho_0)^{2/3}. \quad (25.69)$$

Плотность электронов  $\rho_0$  может быть найдена из уравнения Томаса — Ферми, которое, как мы указывали, решается лишь приближенными или численными способами. Хорошой аппроксимацией  $\rho_0$ , следующей из решения уравнения Томаса — Ферми, является выражение [см. (25.58)]:

$$\rho_0 = \frac{Z \lambda^{3/2}}{16 \pi r^{5/2}} e^{-\sqrt{\lambda} r}, \quad (25.70)$$

причем коэффициент  $\lambda$  был найден нами вариационным методом Ритца.

Подставляя указанные значения для  $P^2$  и  $L^2$  в неравенство (25.67), получаем:

$$\left( \frac{3\pi Z}{16} \right)^{2/3} \frac{\lambda}{r} e^{-2/3 \sqrt{\lambda} r} > \frac{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2}{r^2}. \quad (25.71)$$

Вводя новую переменную  $\lambda r = x$ , имеем:

$$e^{-\frac{2}{3} \sqrt{x}} > \frac{D}{x}, \quad (25.72)$$

где

$$D = \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 \left( \frac{16}{3\pi Z} \right)^{2/3}. \quad (25.73)$$

Из неравенства (25.72) видно, что как при  $x \rightarrow 0$  ( $r \rightarrow 0$ ), так и при  $x \rightarrow \infty$  правая часть (25.72) становится больше левой. Поэтому электроны в атоме смогут обладать заданным значением  $l$ , когда  $x$  лежит в области  $x_1 < x < x_2$ , при которых удовлетворяется неравенство (25.72). Здесь  $x_1$  и  $x_2$  — корни уравнения

$$e^{-\frac{2}{3} \sqrt{x}} = \frac{D}{x}. \quad (25.74)$$

Условием же появления состояний с заданным значением  $l$  является равенство обоих корней:

$$x_1 = x_2.$$

В этом случае мы должны приравнять не только сами функции, но и их производные, т. е. наряду с равенством (25.74) получаем:

$$\frac{1}{3\sqrt{x}} e^{-\frac{2}{3}\sqrt{x}} = \frac{D}{x^2}. \quad (25.75)$$

Эти два соотношения будут удовлетворены при

$$\sqrt{x} = 3,$$

т. е. при

$$D = 9e^{-2}.$$

Подставляя сюда значение для  $D$  из (25.73), находим  $Z$ , при котором впервые появляются электроны с заданным  $l$ :

$$Z = \frac{2e^3}{81\pi} (2l+1)^3 = \gamma (2l+1)^3, \quad (25.76)$$

где  $e=2,718\dots$  — основание натуральных логарифмов, а коэффициент  $\gamma=0,158$ .

Если в аналогичном расчете воспользоваться численным решением уравнения Томаса — Ферми, то для коэффициента  $\gamma$  найдем весьма близкое значение

$$\gamma_{T.-\Phi} = 0,155.$$

Отсюда мы еще раз убеждаемся, что плотность (25.70) представляет собой хорошую аппроксимацию плотности, следующей из численного решения уравнения Томаса — Ферми.

Подсчитаем с помощью формулы (25.76) значения  $Z$ , при которых могут начать заполняться  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -состояния.

Результаты вычисления даны в таблице 25.3. Первая строка дает дробные значения  $Z$ , вычисленные по формуле (25.76) с  $\gamma_{T.-\Phi}=0,155$ . Во второй строке даны ближайшие со стороны больших значений целые значения  $Z$ . В последней строке таблицы приведены эмпирические значения чисел первого появления  $Z$ , а также наименование соответствующего элемента.

Таблица 25.3  
Числа первого появления уровней с данным  $l$

$l$	$s_0$	$p_1$	$d_2$	$f_3$
Теоретическое значение $Z$ (по Томасу — Ферми)	$\begin{cases} 0,15 \\ 1 \end{cases}$	4,2 5	19,4 20	53,2 54
Эмпирическое значение $Z$	1 (H)	5 (B)	21 (Sc)	58 (Ce)

Из этой таблицы видно, что подобная приближенная теория находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Заметим, кстати, что совсем точное совпадение получается, если для коэффициента  $\gamma$  вместо 0,155 взять 0,169.

Хорошо известно, что у легких элементов ( $Z=1, 2, 3, 4$ ) могут заполняться только  $s$ -термы. Заполнение  $p$ -термов начинается с бора ( $Z=5$ ), что полностью совпадает с теоретическими данными. Из таблицы 25.3 видно (несмотря на некоторую грубость статистической модели), что заполнение оболочки  $3d$  начинается, как можно было ожидать, не с калия ( $Z=19$ ), а отодвигается до элемента Sc ( $Z=21$ ), т. е. пока не будет построена  $4s$ -оболочка. Точно так же модель Томаса — Ферми объясняет некоторую «задержку» в заполнении  $4f$ -оболочки, которая могла бы начать заполняться у Ag ( $Z=47$ ). Однако в согласии с теорией ее заполнение должно быть отодвинуто и начинается лишь у церия ( $Z=58$ ), образуя группу лантанидов. Из формулы (25.76) следует, что заполнение  $5g$ -оболочки ( $l=4$ ) впервые могло бы начаться у элемента с  $Z=124$ .

Таким образом, модель Томаса — Ферми дает весьма убедительное объяснение о порядке заполнения оболочек в сложных атомах.

Кроме того, с помощью этой модели мы нашли радиусы тяжелых атомов, а также энергию связи (25.66).

Модель Томаса — Ферми позволяет учесть также влияние экранирующих электронных слоев на рассеяние быстрых электронов атомами [см. (14.19)], на тормозное излучение, на рождение электронно-позитронных пар и т. д.

## § 26. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

**Адиабатическое приближение.** Молекула представляет собой систему, состоящую из электронов и нескольких атомных ядер. Поскольку атомные ядра даже наилегчайшей молекулы водорода (протоны) обладают массой примерно в две тысячи раз большей, чем масса электрона, оказалось возможным все движения в молекуле разбить на две части: на медленное движение ядер и быстрое движение электронов.

При исследовании движения электронов координаты ядер изменяются настолько медленно, что их можно считать неизменными (адиабатическое приближение).

Волновое уравнение системы частиц в молекуле имеет вид:

$$(E - H)\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = 0, \quad (26.1)$$

где  $\mathbf{r}_i$  — координаты электронов,  $\mathbf{R}_j$  — координаты ядер, а гамильтониан системы  $H$  связан с операторами кинетической энер-

тии электронов (масса  $m_0$ )

$$T_r = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_i \nabla_{r_i}^2, \quad (26.2)$$

и ядер (масса  $M_j$ )

$$T_R = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \nabla_{R_j}^2, \quad (26.3)$$

а также с потенциальной энергией  $V(r_i, R_j)$  всех частиц соотношением:

$$H = T_r + T_R + V(r_i, R_j). \quad (26.4)$$

Решение уравнения (26.1) будем искать в виде

$$\psi(r_i, R_j) = \psi_r \psi_R, \quad (26.5)$$

где  $\psi_r$  является функцией координат электронов  $r_i$  при условии, что  $R_j = \text{const}$  (ядра неподвижны), а  $\psi_R$  будет зависеть только от координат ядер  $R_j$ .

Подставляя (26.5) в (26.1) и производя разделение переменных, найдем:

$$\frac{1}{\psi_r} (E - T_r - V(r_i, R_j)) \psi_r = \frac{1}{\psi_R} T_R \psi_R = E_R - U(R_j), \quad (26.6)$$

где  $E_R - U(R_j)$  является величиной разделения, которую для электронов следует принять за постоянную<sup>1</sup>.

Таким образом, адиабатическое приближение позволяет уравнение Шредингера для молекулы разбить на два: на уравнение для ядер

$$(E_R - U(R_j) - T_R) \psi_R = 0 \quad (26.7)$$

и уравнение для электронов

$$(E_r(R_j) - T_r - V(r_i, R_j)) \psi_r = 0, \quad (26.8)$$

где

$$E_r = E - E_R + U(R_j)$$

при условии, что в (26.8) ядра покоятся

$$R_j = \text{const}. \quad (26.9)$$

В дальнейшем мы ограничимся исследованием двухатомных молекул. Тогда величину  $U$  следует рассматривать как энергию связи атомов в молекуле. Для сложных атомов ее проще всего

<sup>1</sup> В нашем приближении постоянная разделения может быть функцией  $R_j$ .

Однако из этой функции мы выделяем часть  $E_R$ , не зависящую от  $R_j$ , которая является энергией движения ядер, в то время как  $U(R_j)$  определяет потенциальную энергию взаимодействия.

задавать с помощью полуэмпирического закона, хотя в некоторых простейших случаях, например молекулы водорода, энергию  $U$  можно вычислить в принципе из теоретических соображений (см. ниже) путем решения уравнения (26.8).

**Спектры двухатомной молекулы.** Рассмотрим прежде всего движение ядер в двухатомной молекуле, масса одного из которых равна  $M_1$ , а второго  $M_2$ , а энергия взаимодействия между которыми равна

$$U(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2).$$

Если мы поместим начало координат в центр инерции и введем относительную координату

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2, \quad (26.10)$$

то тогда мы можем написать [см. (13.78)]:

$$\mathbf{P}_1 = -\mathbf{P}_2 = -i\hbar\nabla,$$

где

$$\nabla_x = \frac{\partial}{\partial x}, \quad \nabla_y = \frac{\partial}{\partial y}, \quad \nabla_z = \frac{\partial}{\partial z}. \quad (26.11)$$

Тогда уравнение Шредингера, описывающее движение ядер [см. (26.7)], принимает вид:

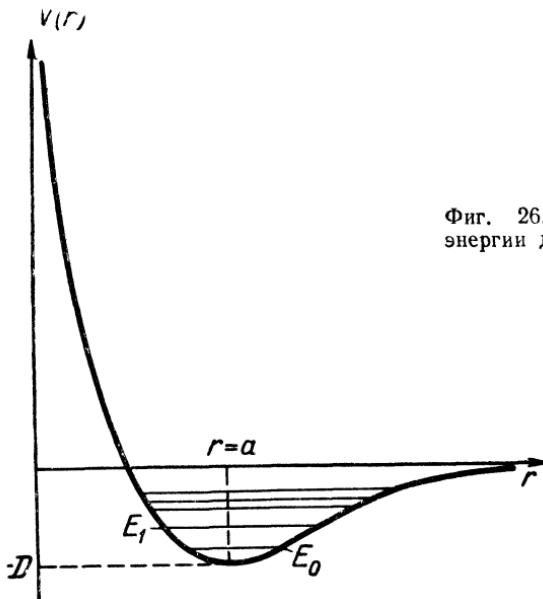
$$\nabla^2 \psi_R + \frac{2M_{\text{пр}}}{\hbar^2} (E_R - U(\mathbf{r})) \psi_R = 0, \quad (26.12)$$

где приведенная масса может быть найдена из соотношения:

$$\frac{1}{M_{\text{пр}}} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}. \quad (26.13)$$

Хотя потенциальная энергия  $U(\mathbf{r})$  у нас не задана, однако мы можем сделать некоторые общие выводы о характере ее изменения, необходимого для того, чтобы могла образоваться устойчивая молекула.

Прежде всего мы положим, что потенциальная энергия обладает центральной симметрией, т. е. зависит только от абсолютного значения  $r$ . Далее, учитывая, что атомы не могут находиться сколь угодно близко друг к другу, мы должны положить  $U(r \rightarrow 0) \rightarrow \infty$ . Во-вторых, при  $r \rightarrow \infty$  взаимодействие атомов должно стать пренебрежимо малым, и поэтому  $U(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ . Далее, поскольку молекула должна представлять собой устойчивую систему, при некотором конечном значении расстояния между атомами ( $r=a$ ) потенциальная энергия около этой точки должна стать отрицательной величиной и достигать некоторого минимального значения (в противном случае молекула должна



Фиг. 26.1. Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы.

была бы распасться). Общий характер изменения потенциальной энергии изображен на фиг. 26.1.

Если отклонения  $x=r-a$  молекулы от равновесного состояния (определенного значением  $a$ ) сравнительно невелики ( $x \ll a$ ), то потенциальную энергию  $U(r)$  можно разложить в ряд вблизи точки  $r=a$

$$U(r) = U(a+x) = U(a) + xU'(a) + \frac{x^2}{2} U''(a) + \dots \quad (26.14)$$

Ограничиваюсь первыми тремя членами разложения и учитывая, что в точке  $r=a$  функция  $U$  имеет минимум, т. е.  $U'(a)=0$ , а  $U''(a)>0$ , выражение (26.14) можно привести к виду

$$U(r) = -D + \frac{M_{\text{пр}}\omega^2 x^2}{2} \quad ^1. \quad (26.15)$$

<sup>1</sup> Обычно в качестве  $U(r)$  выбирают эмпирический закон

$$U(r) = D \left( 1 - e^{-\sqrt{\frac{M_{\text{пр}}}{2D}} \omega x} \right)^2 - D,$$

введенный Морзе, который при соответствующем подборе постоянных приблизительно правильно передает зависимость потенциальной энергии молекулы от межатомного расстояния. Физическая сторона вопроса о возникновении межмолекулярных сил с учетом квантовой теории будет рассмотрена нами в § 27.

Здесь  $U''(a) = M_{\text{пр}}\omega^2$  и  $U(a) = -D$  представляет собой соответственно коэффициент упругости и энергию диссоциации молекулы<sup>1</sup>.

Чтобы найти энергетические уровни рассматриваемой молекулы (а тем самым и ее спектр), обратимся к уравнению Шредингера (11.21) для радиальной части волновой функции, поскольку потенциальная энергия (26.15) в нашем приближении обладает сферической симметрией.

Поскольку нас интересует только относительное движение атомов, заменим в (11.21) массу  $m_0$  на  $M_{\text{пр}}$ . В результате получим уравнение:

$$\nabla_r^2 R + \left[ \frac{2M_{\text{пр}}}{\hbar^2} (E - U(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (26.16)$$

Замечая, что

$$\nabla_r^2 R = \frac{1}{r} \frac{d^2(rR)}{dr^2},$$

и вводя функцию

$$rR = u, \quad (26.17)$$

после подстановки (26.15) в (26.16) будем иметь:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2M_{\text{пр}}}{\hbar^2} \left\{ E + D - M_{\text{пр}} \frac{\omega^2 x^2}{2} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2M_{\text{пр}} r^2} \right\} u = 0. \quad (26.18)$$

Так как  $x \ll a$ , то в малом последнем члене можно считать  $\frac{1}{x^2} = \frac{1}{(a+x)^2} \approx \frac{1}{a^2}$ . Тогда, полагая

$$E + D - B\hbar l(l+1) = E', \quad (26.19)$$

где  $B = \frac{\hbar}{2J}$ , а  $J = M_{\text{пр}}a^2$ , приведем (26.18) к виду:

$$u'' + \frac{2M_{\text{пр}}}{\hbar^2} \left( E' - M_{\text{пр}} \frac{\omega^2 x^2}{2} \right) u = 0. \quad (26.20)$$

Это уравнение точно совпадает с уравнением (8.14) для гармонического осциллятора, и поэтому

$$E' = \hbar\omega \left( k + \frac{1}{2} \right), \quad (26.21)$$

где квантовое число

$$k = 0, 1, 2, 3, \dots$$

<sup>1</sup> Энергия диссоциации  $D$  определяется работой, которую необходимо совершить (с точностью до нулевой энергии колебаний), чтобы разорвать молекулу. Эта энергия по порядку величины, как правило, равна нескольким электронвольтам ( $\text{эв}$ ),

Таким образом, для энергии  $E$  молекулы при учете не только ротационного, но и колебательного движения имеем:

$$E = -D + B\hbar l(l+1) + \hbar\omega\left(k + \frac{1}{2}\right). \quad (26.22)$$

Здесь первый член является энергией диссоциации, а второй и третий обусловлены соответственно вращением и колебанием молекулы.

Заметим попутно, что для молекулы существует лишь конечное число дискретных энергетических уровней. Это связано с тем обстоятельством, что при

$$B\hbar l(l+1) + \hbar\omega\left(k + \frac{1}{2}\right) \geq D$$

молекула должна распасться.

Качественно распад молекулы при больших квантовых числах можно объяснить следующим образом. При  $k \gg 1$  амплитуда колебаний может стать настолько большой, что атомы на этих расстояниях практически не будут взаимодействовать и молекула как связанная система перестанет существовать. В случае же слишком больших орбитальных квантовых чисел  $l$ , характеризующих энергию вращения, центробежные силы также могут разорвать молекулу.

Перейдем теперь к изучению вибрационно-ротационного спектра. При этом учтем, что положение на шкале спектра в основном определяется вибрационной энергией, так как она по своей величине превосходит ротационную энергию ( $\lambda_{\text{вibp}} \sim 10^{-3} \text{ см}$  а  $\lambda_{\text{rot}} \sim 10^{-2} \text{ см}$ ). Тогда принимая во внимание, что спонтанные переходы могут происходить только сверху вниз, т. е. с изменением  $k$  на  $k-1$  квантовое число  $l$  при этом согласно правилам отбора может измениться как в сторону меньших ( $l \rightarrow l-1$ ), так и в сторону больших ( $l \rightarrow l+1$ ) значений, для частоты излучения

$$\omega' = \frac{E(k, l) - E(k-1, l \pm 1)}{\hbar}$$

согласно (26.22) находим:

$$\omega' = \omega + \omega_{ll'}. \quad (26.23)$$

Здесь в соответствии с (12.29) и (12.30)  $\omega_{l, l-1} = 2Bl$ ,

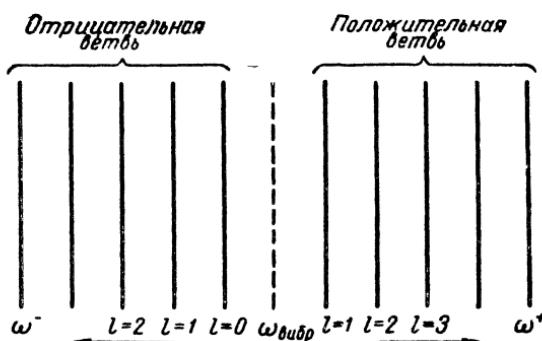
$$\omega_{l, l+1} = -2B(l+1), \text{ а}$$

$$\omega = \frac{E_k - E_{k-1}}{\hbar}.$$

Таким образом, получаем две ветви (фиг. 26.2):

$$\omega^+ = \omega_{\text{vibp}} + 2Bl \text{ и } \omega^- = \omega_{\text{vibp}} - 2B(l+1). \quad (26.24)$$

Подобные вибрационно-ротационные спектры наблюдаются, например, в молекулах HCl и CO.



Фиг. 26.2. Вибрационно-ротационный спектр двухатомной молекулы.

Исследование вибрационно-ротационных спектров имеет важное значение для изучения структуры молекул. С их помощью можно, например, определить моменты инерции молекул, их изотопический состав (моменты инерции молекул, состоящих из различных изотопов того или иного элемента, будут несколько различны) и т. д.

В заключение рассмотрим спектр молекулы, когда один из атомов находится в возбужденном состоянии, т. е. когда наряду с вибрационно-ротационным излучением один из электронов атома переходит с одного, более высокого энергетического уровня ( $n$ ) на другой, более низкий ( $n'$ ).

Энергию такой молекулы можно записать в виде:

$$E_m = E_n + E_k + E_l, \quad (26.25)$$

где  $E_n$  — энергия возбужденного атома, определяемая, например, для атома водорода формулой Бальмера (см. § 13):

$$E_n = -\frac{R\hbar}{n^2}. \quad (26.26)$$

Для энергии колебательного и вращательного движения соответственно имеем:

$$E_k = -D + \hbar\omega \left( k + \frac{1}{2} \right) \quad (26.27)$$

и

$$E_l = B\hbar l(l+1). \quad (26.28)$$

В результате перехода энергия  $E_m$  молекулы изменится и станет равной:

$$E_{m'} = E_{n'} + E_{k'} + E_{l'}. \quad (26.25a)$$

Поскольку теперь основная часть энергии излучения будет уже обязана электронному переходу  $n \rightarrow n'$  в атоме, квантовые числа

$k$  и  $l$  могут как увеличиваться, так и уменьшаться:

$$k' = k \pm 1, \quad l' = l \pm 1. \quad (26.29)$$

При этом в целом должна иметь место потеря энергии на излучение за счет перехода электрона в атоме.

В этом случае возникает еще одна важная особенность, а именно энергия связи атомов в молекуле очень сильно зависит от номера той оболочки, на которой находится электрон. Поэтому в результате переходов энергия связи, естественно, должна изменяться, что приводит в свою очередь к изменению расстояния  $a$  между атомами. Конкретно мы рассмотрим прежде всего случаи, когда при переходах с возбужденного уровня на основной это расстояние, а вместе с тем и момент инерции  $J = M_{\text{пр}} a^2$  увеличиваются, а величина  $B = \frac{\hbar}{2J}$  уменьшается. Благодаря же изменению величины  $B \rightarrow B'$  ротационная часть энергии еще несколько изменяется и становится равной

$$E_{l'} = B' \hbar l' (l' + 1). \quad (27.28a)$$

Дальнейший анализ мы проведем для случая  $B' < B$ .

Для частоты излучения  $\omega_m = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}$  с учетом всевозможных вибрационных и ротационных переходов найдем

$$\omega_m = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} \pm \omega + \omega_{l, l'}, \quad (26.30)$$

где

$$\omega_{l, l'} = Bl(l+1) - B'l'(l'+1). \quad (26.31)$$

Вводя обозначения  $\omega_0 = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} \pm \omega$ , приведем (26.30) к виду

$$\omega_m = \omega_0 + \omega_{l, l'}.$$

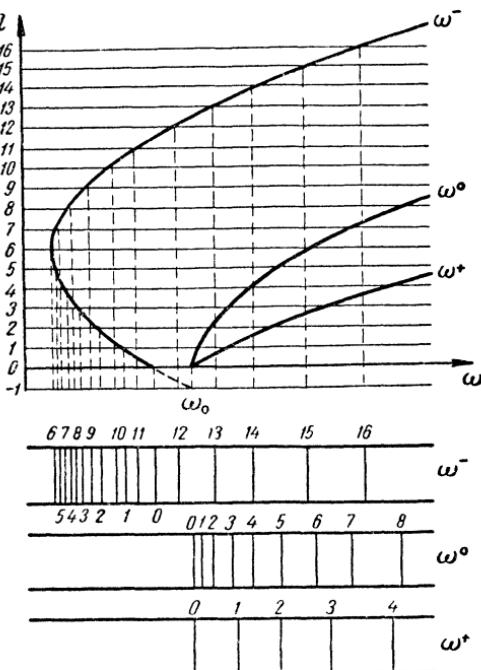
Отсюда для полосатых спектров молекулы получаем три ветви частот:

$$\omega^+ = \omega_0 + \omega_{l, l-1} \quad (R\text{-ветвь}), \quad (26.32)$$

$$\omega^- = \omega_0 + \omega_{l, l+1} \quad (P\text{-ветвь}), \quad (26.33)$$

$$\omega^0 = \omega_0 + \omega_{l, l} \quad (Q\text{-ветвь}). \quad (26.34)$$

В этих формулах первая, положительная ветвь ( $R$ -ветвь) соответствует переходам между ротационными уровнями сверху вниз, вторая, отрицательная ( $P$ -ветвь) — снизу вверх и, наконец, третья, так называемая нулевая ветвь ( $Q$ -ветвь) возникает при отсутствии переходов между ротационными уровнями и всецело обязана изменению момента инерции, обусловленному переходами внутри атома.



Фиг. 26.3. Полосатые спектры молекул (диаграмма Фортра):  $\omega^+$  — положительная R-ветвь;  $\omega^-$  — отрицательная P-ветвь;  $\omega^0$  — нулевая Q-ветвь.

Принимая во внимание (26.31), представим  $\omega^+$ ,  $\omega^-$  и  $\omega^0$  в форме:

$$\omega^+ = \omega_0 + (B - B')l^2 + (B + B')l, \quad (26.32a)$$

$$\omega^- = \omega_0 + (B - B')(l + 1)^2 - (B + B')(l + 1), \quad (26.33a)$$

$$\omega^0 = \omega_0 + (B - B')(l^2 + l), \quad (26.34a)$$

и изобразим эти ветви графически (фиг. 26.3), откладывая по оси абсцисс частоту, а по оси ординат — орбитальное квантовое число  $l$  (диаграмма Фортра). Отсюда следует, что в результате наложения ротационных линий  $\omega_l, \nu$  на электронно-вибрационную, определяемую частотой  $\omega_0$ , вместо одной линии получится целая полоса с резкой границей слева и размытой границей справа, что находится в полном согласии с экспериментальными фактами<sup>1</sup>.

В заключение заметим, что известны три основные разновидности спектров: непрерывный спектр, испускаемый нагретым телом (например, излучение абсолютно черного тела, спектральное распределение которого характеризуется формулой Планка),

<sup>1</sup> Аналогично легко провести анализ в случаях  $B < B'$  и  $B = B'$ .

линейчатые спектры (или атомные), обусловленные переходами электронов в атомах с одних энергетических уровней на другие (примером может служить серия Бальмера для атома водорода), и, наконец, полосатые спектры излучения молекул. Последние представляют собой светлую полосу с резкой границей со стороны более низких частот и с размытой границей со стороны более высоких частот. Лишь только спектрографы с высокой разрешающей силой позволяют установить, что полоса состоит из множества отдельных линий.

Как только что было показано, эти полосатые спектры непосредственно связаны с вращательным характером движений молекул.

## § 27. ПРОСТЕЙШИЕ МОЛЕКУЛЫ

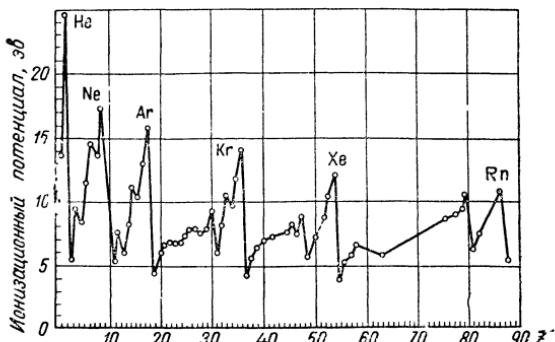
**Основные виды химической связи.** Химические свойства элементов, так же как и их оптические спектры, определяются в основном электронами внешнего слоя, который может содержать только *s*- и *p*-оболочки. Поэтому закономерности, лежащие в основе оптической периодичности (например, повторяемость расщепления термов в атомных спектрах и т. д.), должны служить также основой и в построении теории периодически повторяющихся химических свойств элементов. Кстати, заметим, что последние свойства проявляются не у изолированного атома, а при наличии нескольких атомов, образующих молекулу.

Электроны внутренних слоев почти не оказывают влияния на химические процессы, так как они гораздо сильнее связаны с ядром, чем внешние. Поэтому энергия, выделяемая при химических реакциях, гораздо меньше, чем энергия связи электронов внутренних слоев.

Следует различать два основных типа химической связи: ионная (гетерополярная) и атомная (гомеополярная или сплавовая). Рассмотрим более подробно каждые из этих типов химической связи.

**Гетерополярные молекулы.** Известно, что неорганические соли построены из положительных и отрицательных ионов, между которыми имеет место электрическое (кулоновское) притяжение, удерживающее атомы в молекуле.

Соединения этого типа называются ионными, а соответствующие молекулы — гетерополярными. Как известно, ионы могут быть двоякого рода: положительные и отрицательные. Знак заряда иона зависит, с одной стороны, от потенциала ионизации, т. е. от той энергии, которую необходимо затратить, чтобы удалить внешний электрон, а с другой — от степени срод-



Фиг. 27.1. Зависимость энергии ионизации нейтрального атома от атомного номера.

ства к электрону, т. е. от той энергии, с которой нейтральный атом может удерживать дополнительный электрон на внешнем слое.

Допустим, что нейтральный атом с порядковым номером  $Z$  имеет  $N$  электронов на внутренних орбитах и  $Z_a = Z - N$  — на внешней. Тогда электроны внутренних орбит будут полностью экранировать соответствующую часть заряда ядра во внешнем слое, где кулоновская потенциальная энергия, удерживающая электроны, равна:

$$V = -\frac{Z_a e_0^2}{r}.$$

Точно так же внешние электроны должны полностью экранировать оставшуюся часть заряда ядра  $Z_a e_0$  лишь в оболочках, лежащих за пределами внешней (т. е. оболочках возбужденных состояний). В самом же внешнем слое этот заряд будет скомпенсирован неполностью, и поэтому оставшаяся часть заряда ядра способна удержать во внешнем слое дополнительные электроны, что может привести к образованию отрицательных ионов атома<sup>1</sup>.

Кривая зависимости потенциала ионизации от  $Z$  изображена на фиг. 27.1. Она имеет минимум для щелочных металлов и достигает максимального значения у инертных газов. Вообще же эта кривая повторяет периодичность чисел электронов во внешнем слое.

<sup>1</sup> Например, у натрия ( $Z=11$ ) десять электронов внутренней орбиты полностью экранируют десять единиц заряда ядра и только один электрон внешнего слоя экранирует частично заряд ядра во внешнем слое. У хлора же ( $Z=17$ ) десять электронов полностью экранируют внешний слой, остальные семь электронов лишь частично. Поэтому атом хлора легче удержит дополнительный электрон и тем самым превратится в отрицательный ион  $\text{Cl}^-$ , чем атом натрия. Наоборот, атом натрия легче отдаст свой внешний электрон и образует положительный ион  $\text{Na}^+$ .

Таблица 27.1

Энергия сродства к электрону

Элемент	Энергия сродства к электрону (эв)
H	0,71
F	4,13
Cl	3,72
O	3,07

Прежде всего следует заметить, что атомам инертных газов, у которых потенциал ионизации достигает наибольшего значения, энергетически невыгодно отдавать внешний электрон другому атому. Точно так же атомы инертного газа не смогут удерживать дополнительные электроны во внешнем слое, который целиком заполнен, и поэтому, согласно принципу Паули, туда не может быть помещен еще девятый электрон. Долгое время вообще считалось, что инертные газы существуют лишь в атомном состоянии, и только недавно были открыты их химические соединения (см. ниже).

Атомы щелочных и щелочноземельных металлов легко отдают свой валентный электрон другому атому (потенциал ионизации для них наименьший), превращаясь при этом в положительный ион (например, в ион  $\text{Na}^+$ ).

Наоборот, атомы VII группы (галогены), а также VI группы (кислород и др.) обладают наибольшим по сравнению с другими элементами значением потенциала сродства к электрону, который приведен в таблице 27.1.

Энергия сродства к электрону у натрия практически, так же как и у инертных газов, равна нулю.

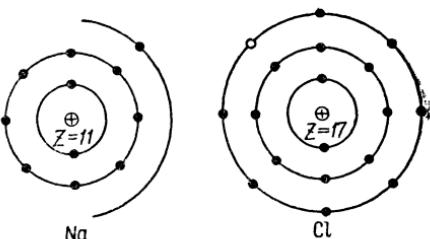
Первая попытка построить теорию ионной связи принадлежит Косселью (1916), исходившему из представлений боровской теории атома.

В основу его теории была положена замкнутость восьмиэлектронных слоев атомов инертных газов, не обладающих никакой валентностью.

Положительная валентность (или валентность по отношению к водороду) определяется числом электронов во внешнем слое, который особенно легко теряет электроны (атомы I или II группы). Отрицательная же валентность (т. е. валентность относительно фтора или удвоенная относительно кислорода) определяется числом электронов, которые может присоединить к себе атом, т. е. числом вакантных мест (недостающих до восьми) во внешнем слое (см. также § 25). Особенно ярко выражена отрицательная валентность у элементов VI и VII групп. В принципе же у каждого элемента может проявляться как та, так и другая валентность. Мы не собираемся здесь особенно подробно развивать теорию гетерополярной химической связи и ограничимся в общих чертах рассмотрением образования одной из типичных ионных молекул, а именно молекулы  $\text{NaCl}$ .

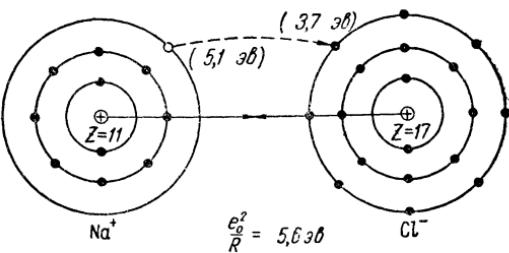
Фиг. 27.2. Два независимых и нейтральных атома Na и Cl.

Черными точками указаны электроны, светлой — свободное для электрона место, которое может занять электрон благодаря энергии сродства.



Фиг. 27.3. Образование молекулы NaCl из ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

В скобках указаны энергия ионизации натрия (5,1 эв) и энергия сродства атома хлора к электрону (3,7 эв). Кулоновская энергия связи между ионами в молекуле равна 5,6 эв.



При переходе валентного электрона натрия на внешнюю орбиту хлора, т. е. при образовании ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  (фиг. 27.2 и фиг. 27.3), мы имеем некоторую потерю энергии.

В самом деле, при этом переходе атом натрия теряет энергию  $-E_{\text{Na}} = 5,1 \text{ эв}$  (энергия ионизации), в то время как атом хлора приобретает энергию сродства, равную только  $-E_{\text{Cl}} = 3,7 \text{ эв}$ . Однако эта потеря компенсируется при образовании молекулы кулоновской энергией притяжения  $-E_{\text{кул}} = \frac{e_0^2}{R}$  между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  (фиг. 27.3).

Для энергии связи атомов в молекуле мы можем написать:

$$-E_{\text{NaCl}} = +E_{\text{Na}} - E_{\text{Cl}} - E_{\text{кул}}.$$

Эта энергия связи хорошо известна из эмпирических данных

$$-E_{\text{NaCl}} = 4,2 \text{ эв.}$$

Отсюда как для кулоновской энергии

$$-E_{\text{кул}} = -E_{\text{NaCl}} - E_{\text{Na}} + E_{\text{Cl}} = 5,6 \text{ эв},$$

так и для размеров молекулы  $R = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  получаем вполне разумные значения.

<sup>1</sup> Энергия  $-E_{\text{Na}}$  равна той работе внешних сил  $W$ , которую необходимо затратить, чтобы вырвать электрон из атома ( $W = -E_{\text{Na}} > 0$ ).

Следует заметить, что в подобных рассуждениях учтены далеко не все взаимодействия, которые имеют место в гетерополярной молекуле. В самом деле, наряду с кулоновскими силами притяжения должны действовать (на малых расстояниях) также и силы отталкивания, которые не позволяют двум атомам сблизиться на расстояние значительно меньшее, чем  $R$ . Во всяком случае, данное здесь элементарное рассмотрение позволяет выявить основные черты физической природы возникновения гетерополярной молекулы, а также хотя бы качественно понять диссоциацию этих молекул на отдельные ионы в растворах.

**Гомеополярные молекулы.** Наряду с ионными соединениями существуют молекулы, которые образуются не из ионов, а непосредственно из нейтральных атомов. Простейшей из них является молекула  $H_2$ . Подобные молекулы получили название атомных или гомеополярных.

Заметим, что образование гомеополярных молекул нельзя понять даже качественно на основе классических или полуклассических (боровских) представлений. Эти теории могли подойти к объяснению молекулярных соединений только в том случае, когда в основе их образования лежат силы электростатического происхождения, например гетерополярные молекулы.

Теория простейшей гомеополярной молекулы водорода впервые была построена Гайтлером и Лондоном (1927) с помощью введения квантовых обменных сил.

Гайтлер и Лондон, теорию которых мы хотим изложить, использовали в своих расчетах метод теории возмущения. Этот метод хотя и дает не слишком хорошие количественные результаты (это связано с тем, что параметр разложения оказался не очень малой величиной), однако он позволяет полностью вскрыть физическую природу происхождения гомеополярной связи<sup>1</sup>.

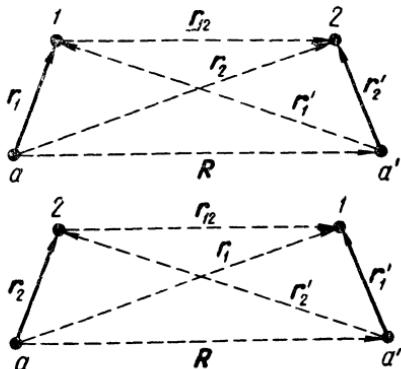
Молекула водорода состоит из двух протонов (ядер)  $a$ ,  $a'$  (фиг. 27.4) и двух электронов, которые пронумерованы индексами 1 и 2.

Обозначим расстояние между ядрами через  $R$ , которое при исследовании движения электронов можно считать постоянной величиной (адиабатическое приближение, см. § 26).

Обозначим далее через  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  радиус-векторы, характеризующие положение первого и второго электрона относительно ядра  $a$ , а через  $\mathbf{r}'_1$  и  $\mathbf{r}'_2$  — относительно ядра  $a'$ , причем

$$\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}, \quad \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}. \quad (27.1)$$

<sup>1</sup> Более точные количественные результаты можно получить, если в основу теории положить (как и в атоме гелия) вариационный метод, который позволяет исследовать образование и более сложных гомеополярных молекул.



Фиг. 27.4. Схемы взаимодействия в молекуле  $H_2$ .

Сплошные линии соединяют частицы взаимодействие между которыми учтено в нулевом приближении. Штриховыми линиями обозначены взаимодействия, рассматриваемые как возмущения,  $a$  и  $a'$  — ядра атомов водорода;  $1$  и  $2$  — электроны.

Тогда уравнение Шредингера для молекулы водорода может быть записано в виде:

$$(E - H)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (27.2)$$

причем в гамильтониане

$$H = T + V_{aa'} + V_{a'a} + V_{12}, \quad (27.3)$$

учтены все шесть возможных кулоновских энергий взаимодействия между электронами и ядрами

$$\begin{aligned} V_{aa'} &= -\frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r_2'}, & V_{a'a} &= -\frac{e_0^2}{r'_1} - \frac{e_0^2}{r_2}, \\ V_{12} &= \frac{e_0^2}{R} + \frac{e_0^2}{r_{12}}. \end{aligned} \quad (27.4)$$

Принимая во внимание, что при  $R = \text{const}$ ,

$$\nabla_1 = \nabla'_1, \quad \nabla_2 = \nabla'_2, \quad (27.5)$$

мы можем оператор кинетической энергии записать как через нештрихованные, так и через штрихованные координаты:

$$T = T_1 + T_2,$$

где

$$T_1 = \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla_1 \right)^2 = \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla'_1 \right)^2, \quad (27.6)$$

$$T_2 = \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla_2 \right)^2 = \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla'_2 \right)^2. \quad (27.7)$$

Решая эту задачу по методу теории возмущений, мы должны гамильтониан (27.3) разбить на нулевое и первое приближение. Здесь возможны два случая:

Случай 1: электрон 1 находится у ядра  $a$ , а электрон 2 — у ядра  $a'$  (см. верхний рисунок фиг. 27.4).

Тогда в нулевом приближении можем написать:

$$H_{aa'}^0 = T + V_{aa'}, \quad (27.8)$$

а энергию возмущения принять равной:

$$V'_{aa'} = V_{a'a} + V_{12}. \quad (27.9)$$

Волновая функция в нулевом приближении удовлетворяет уравнению

$$(E^0 - T - V_{aa'}) \Psi_{aa'} = 0. \quad (27.10)$$

Поскольку нулевое приближение (27.10) описывает состояние двух несвязанных атомов, то волновая функция должна равняться произведению волновых функций, описывающих движение электрона в двух изолированных атомах водорода:

$$\Psi_{aa'} = \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_{a'}(\mathbf{r}'_2), \quad (27.11)$$

причем  $\psi_a$  и  $\psi_{a'}$  удовлетворяют уравнениям:

$$\left( E_a - \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla_1 \right)^2 + \frac{e_0^2}{r_1} \right) \psi_a(\mathbf{r}_1) = 0, \quad (27.12)$$

$$\left( E_{a'} - \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla'_2 \right)^2 + \frac{e_0^2}{r'_2} \right) \psi_{a'}(\mathbf{r}'_2) = 0, \quad (27.13)$$

а

$$E^0 = E_a + E_{a'}.$$

Если мы предположим, что электроны в обоих атомах водорода находятся в основном состоянии  $1s$  ( $n=1, l=m=0$ ), то волновые функции и соответствующие энергии равны (см. § 13):

$$\psi_a(\mathbf{r}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1), \quad \psi_{a'}(\mathbf{r}'_2) = \psi_1(\mathbf{r}'_2), \quad (27.14)$$

где

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad E_a = E_{a'} = -R\hbar = -\frac{e_0^2}{2a_0}, \quad (27.15)$$

$$\Psi_{aa'} = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{r_1+r'_2}{a_0}}, \quad E^0 = -2R\hbar = -\frac{e_0^2}{a_0}, \quad (27.16)$$

а  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e_0^2}$  является радиусом первого боровского круга.

Случай 2: электрон 2 находится у ядра  $a$ , а электрон 1 у ядра  $a'$  (см. нижний рисунок фиг. 27.4). Тогда гамильтониан в нулевом приближении, а также энергия возмущения соответ-

ственno равны:

$$H_{a'a}^0 = T + V_{a'a}, \quad (27.17)$$

$$V'_{a'a} = V_{aa'} + V_{12}. \quad (27.18)$$

Для волновой функции и энергии в нулевом приближении имеем:

$$\psi_{a'a} = \Psi_a(\mathbf{r}_2) \Psi_{a'}(\mathbf{r}'_1) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{r_2 + r'_1}{a_0}}, \quad E^0 = -2R\hbar = -\frac{e_0^2}{a_0}. \quad (27.19)$$

Таким образом, в нулевом приближении общую энергию, а также волновую функцию мы можем записать в виде:

$$E^0 = -2R\hbar = -\frac{e_0^2}{a_0}, \quad (27.20)$$

$$\psi^0 = C_1 \Psi_{aa'} + C_2 \Psi_{a'a}.$$

Неопределенность в выражении для  $\psi^0$  связана с тем обстоятельством, что наличие двух атомов создает дополнительное вырождение, связанное с неразличимостью электронов.

При решении уравнения (27.2) методом теории возмущения мы должны положить

$$E = E^0 + E' + \dots, \quad (27.21)$$

$$\psi = \psi^0 + \psi' + \dots$$

Подставляя (27.21) в (27.2) и оставляя члены лишь первого порядка малости, найдем:

$$(E^0 - T - V_{aa'} - V_{a'a}) \psi' =$$

$$= -C_1 (E' - V'_{aa'}) \Psi_{aa'} - C_2 (E' - V'_{a'a}) \Psi_{a'a}, \quad (27.22)$$

причем если волновая функция первого приближения  $\psi'$  описывает состояние, в котором электрон 1 находится у ядра  $a$ , то в левой части уравнения (27.22) член  $V_{a'a} \psi'$  будет величиной второго порядка малости и может быть отброшен. Точно так же, если у ядра  $a$  находится электрон 2, в левой части уравнения (27.22) может быть отброшен член  $V_{aa'} \psi'$ .

Из последнего уравнения найдем дополнительную энергию  $E'$ , а также соотношение между коэффициентами  $C_1$  и  $C_2$ , поскольку энергия возмущения, так же как и в атоме гелия, снимает вырождение, связанное с неразличимостью электронов.

Для решения поставленной задачи воспользуемся так же, как и в теории атома гелия, теоремой, согласно которой решение однородного уравнения (в нашем случае уравнения (27.22) без правой части) должно быть ортогональным к правой части.

Предполагая, что электрон 1 находится у ядра  $a$ , мы найдем, что решением однородного уравнения (27.22) является функция  $\Psi_{aa'}$ , ортогональность которой к правой части дает следующее равенство:

$$C_1 \int \Psi_{aa'}(E' - V'_{aa'}) \Psi_{aa'} d^6x + C_2 \int \Psi_{aa'}(E' - V'_{a'a}) \Psi_{a'a} d^6x = 0, \quad (27.23)$$

где  $d^6x = d^3x_1 d^3x_2$ .

Точно так же ортогональной к правой части должна быть и функция  $\Psi_{a'a}$ , что приводит ко второму равенству:

$$C_2 \int \Psi_{a'a}(E' - V'_{a'a}) \Psi_{a'a} d^6x + C_1 \int \Psi_{a'a}(E' - V'_{aa'}) \Psi_{aa'} d^6x = 0. \quad (27.24)$$

Учтем теперь следующие интегралы:

а) Условие нормировки:

$$\int \Psi_{aa'} \Psi_{aa'} d^6x = \int \Psi_1^2(\mathbf{r}_1) d^3x_1 \int \Psi_1^2(\mathbf{r}_2) d^3x_2 = 1. \quad (27.25)$$

б) Квадрат интеграла перекрытия:

$$\int \Psi_{aa'} \Psi_{a'a} d^6x = \int \Psi_{a'a} \Psi_{aa'} d^6x = S^2, \quad (27.26)$$

где

$$S = \int \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) d^3x_1. \quad (27.26a)$$

в) Кулоновское взаимодействие атомов:

$$K = \int \Psi_{aa'}^2 (V_{a'a} + V_{12}) d^6x. \quad (27.27)$$

г) Обменное взаимодействие двух атомов:

$$A = \int \Psi_{a'a} \Psi_{aa'} (V_{a'a} + V_{12}) d^6x. \quad (27.28)$$

В этих подынтегральных выражениях мы можем заменить координаты  $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$  и  $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$ , что эквивалентно перестановке индексов  $a$  и  $a'$ .

Учитывая интегралы (27.25) – (27.28), а также последнее замечание, мы можем равенства (27.23) и (27.24) записать в виде:

$$\begin{aligned} C_1(E' - K) + C_2(E'S^2 - A) &= 0, \\ C_2(E' - K) + C_1(E'S^2 - A) &= 0, \end{aligned} \quad (27.29)$$

причем коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  связаны между собой еще условием нормировки:

$$\int (\psi^0)^2 d^6x = C_1^2 + 2C_1C_2S^2 + C_2^2 = 1. \quad (27.30)$$

Из уравнения (27.29) мы найдем два решения.

a) Симметричное:

$$\Psi^c = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (\Psi_{aa'} + \Psi_{a'a}), \quad (27.31)$$

$$E'^c = U^c(R) = \frac{K+A}{1+S^2}. \quad (27.32)$$

б) Антисимметричное:

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} (\Psi_{aa'} - \Psi_{a'a}), \quad (27.33)$$

$$E'^a = U^a(R) = \frac{K-A}{1-S^2}. \quad (27.34)$$

Функции  $U^c(R)$  и  $U^a(R)$  представляют собой потенциальные энергии взаимодействия атомов (см. предыдущий параграф), соответствующие симметричному и антисимметричному состояниям.

Для того чтобы их найти, мы должны прежде всего раскрыть интегралы, определяющие зависимость  $S$ ,  $K$  и  $A$  от  $R$ . Все эти интегралы можно вычислить путем подстановки волновых функций (27.16) и (27.19) в выражения (27.26) — (27.28). В результате довольно несложных вычислений можно получить следующее выражение для интеграла перекрытия:

$$S = e^{-R/a_0} \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 \right\}. \quad (27.35)$$

Как и следовало ожидать, эта величина при  $R \rightarrow 0$  обращается в единицу (условие нормировки), а при  $R \rightarrow \infty$  в нуль (изолированные атомы). Для сравнительно малых значений  $R < a_0$  находим:

$$S^2 = 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 + \frac{1}{9} \left( \frac{R}{a_0} \right)^4 - \dots \quad (27.36)$$

**П р и м е ч а н и е.**

Величина  $S$  может быть вычислена следующим образом: волновую функцию основного состояния атома водорода [см. (27.15)] мы можем представить в виде интеграла Фурье

$$\Phi_1(r) = \frac{k_0^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-rk_0} = \left( \frac{k_0}{\pi} \right)^{3/2} \int \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{(k^2 + k_0^2)^2} d^3k, \quad (27.35a)$$

где  $k_0 = \frac{1}{a_0}$ .

Подставляя это разложение в равенство (27.26а) и принимая во внимание соотношение

$$\int e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot \mathbf{r}} d^3x = 8\pi^3 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'),$$

найдем

$$S = \frac{8k_0^5}{\pi^2} \int \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot \mathbf{R}}}{(k^2 + k_0^2)^4} d^3k. \quad (27.35)$$

Для того чтобы вычислить последний интеграл, мы воспользуемся равенством

$$\frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot \mathbf{R}}}{k^2 + k_0^2} d^3k = \frac{e^{-k_0 R}}{R},$$

которое следует три раза проинтегрировать по  $k_0^2$ . Тогда мы получим для величины  $S$  значение (27.35). Аналогичным путем мы можем вычислить также значение для  $K$  [см. (27.27) и (27.37)]. Обменное взаимодействие  $A$  не может быть представлено в виде простых функций. Как показал японский физик Сугиура, оно выражается через интегральный логарифм (см.: Дж. С. Лэтер. Электронная структура молекул. М., «Мир», 1965, стр. 69).

Аналогичным образом можно получить выражение для кулоновской энергии (27.27):

$$K = \frac{e_0^2}{R} e^{-2R/a_0} \left\{ 1 + \frac{5}{8} \frac{R}{a_0} - \frac{3}{4} \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 - \frac{1}{6} \left( \frac{R}{a_0} \right)^3 \right\}, \quad (27.37)$$

причем в случае малых значений  $R < a_0$  имеем:

$$K = \frac{e_0^2}{R} \left\{ 1 - \frac{11}{8} \frac{R}{a_0} + \frac{5}{4} \left( \frac{R}{a_0} \right)^3 + \dots \right\}. \quad (27.38)$$

Точно так же при малых значениях  $R < a_0$  после довольно сложных выкладок получаем:

$$A = \frac{e_0^2}{R} \left\{ 1 - \frac{11}{8} \frac{R}{a_0} - \frac{1}{3} \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 + \frac{13}{12} \left( \frac{R}{a_0} \right)^3 + \dots \right\}. \quad (27.39)$$

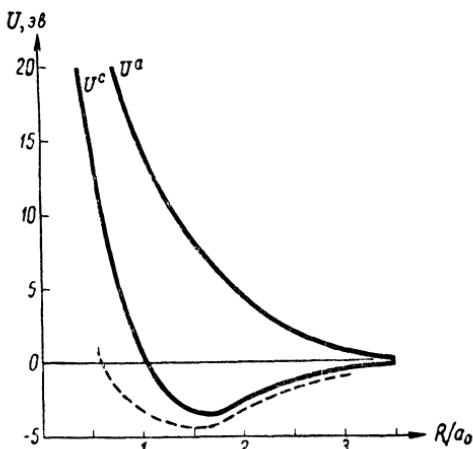
Найдем, наконец, изменение потенциальной энергии взаимодействия двух атомов водорода в зависимости от симметрии состояния. При этом мы ограничимся случаем  $R < a_0$ , поскольку это приближение вполне достаточно для выводов, носящих качественный характер.

Для симметричного состояния согласно (27.32) потенциальная энергия равна:

$$U^c(R) = \frac{K + A}{1 + S^2} = \frac{e_0^2}{R} \left( 1 - \frac{11}{8} \frac{R}{a_0} + \dots \right). \quad (27.40)$$

Для антисимметричного же состояния [см. (27.34)] получаем:

$$U^a(R) = \frac{K - A}{1 - S^2} = \frac{e_0^2}{R} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{R}{a_0} + \dots \right). \quad (27.41)$$



Фиг. 27.5. Кривые зависимости потенциальной энергии взаимодействия двух атомов водорода для симметричного ( $U^c$ ) и антисимметричного ( $U^a$ ) состояний.

Пунктиром дана экспоненциальная кривая.

Из этих формул видно, что при  $R \rightarrow 0$  взаимодействие между атомами в основном обусловлено кулоновской энергией отталкивания ( $U > 0$ ) двух ядер. При увеличении же  $R$  в случае антисимметричного состояния [см. (27.41)] это отталкивание будет еще сильнее, и поэтому образование молекулы становится невозможным.

Наоборот, для симметричного состояния энергия взаимодействия (27.40) меньше кулоновской энергии отталкивания, которая при  $R > \frac{8}{11} a_0$  может стать даже отрицательной величиной, т. е. обусловить притяжение ( $U < 0$ ). Поскольку при  $R \rightarrow \infty$  должен начать действовать экспоненциальный множитель  $e^{-2R/a_0}$ , энергия взаимодействия с увеличением расстояния должна стремиться по абсолютному значению к нулю.

Графики, построенные на основе теоретических (без разложения по  $R/a_0$ ) и экспериментальных данных, приведены на фиг. 27.5.

Теоретические значения, полученные из графиков Гайтлера — Лондона для случая устойчивого состояния, дают  $R_0 = 1,518 a_0 = 0,80 \text{ \AA}$ . При этом энергия диссоциации оказывается равной  $D = -U(R_0) = 3,14 \text{ эв}$ . В то же время соответствующие экспериментальные значения равны

$$R_0^{\text{эксп}} = 0,7395 \text{ \AA}, D^{\text{эксп}} = 4,48 \text{ эв}$$

(нулевая энергия исключена из рассмотрения)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Следует заметить, что если по методу Гайтлера — Лондона найти второе приближение, то соответствующая энергия возмущения оказывается пригодной лишь для описания ван-дер-ваальсовых сил, т. е. энергии взаимодействия атомов на сравнительно больших расстояниях между ядрами.

Такое расхождение теоретических и экспериментальных данных связано с тем обстоятельством, что в рассматриваемом случае, так же как и в атоме гелия, энергия возмущения соизмерима с энергией нулевого приближения. Если эту задачу решать вариационным методом (как было сделано в атоме гелия по методу Хиллерааса), выбрав пробную функцию в виде

$$\Psi_a = \left( \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Z'r/a_0}, \quad (27.42)$$

где  $Z'$  — эффективный заряд ядра, который рассматривается как вариационный параметр, то для величин  $R_0$  и  $D$  получается результат, найденный Вангом, значительно лучше совпадающий с экспериментом:

$$R_0 = 0,76 \text{ \AA}, D^{\text{вар}} = 3,76 \text{ эв}.$$

Подбор большего числа параметров позволил еще несколько улучшить эти численные результаты<sup>1</sup>.

Вероятность того что электроны находятся в симметричном состоянии, равна:

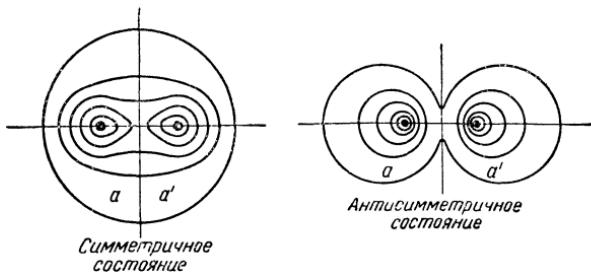
$$\rho_0^c = (\psi^c)^2 = \frac{1}{2(1+S^2)} [\Psi_{aa'}^2 + \Psi_{a'a}^2 + 2\Psi_{aa'}\Psi_{a'a}]. \quad (27.43)$$

Соответствующая вероятность для антисимметричного состояния определяется выражением

$$\rho_0^a = (\psi^a)^2 = \frac{1}{2(1-S^2)} [\Psi_{aa'}^2 + \Psi_{a'a}^2 - 2\Psi_{aa'}\Psi_{a'a}]. \quad (27.44)$$

Если изобразить графически кривые равной плотности электронов (фиг. 27.6), то мы получим, что вероятность пребывания электронов в середине линии, соединяющей оба ядра в случае симметричного решения, наибольшая, а в случае антисимметричного решения, наоборот, обращается в нуль. Поскольку в средней точке электроны наиболее сильно связывают оба ядра, то естественно ожидать, что первое решение скорее приведет к образованию молекулы, чем второе. Кроме того, в случае первого (т. е. симметричного) решения при сближении ядер кривые, характеризующие распределение электронов вокруг ядер, как бы сливаются друг с другом, и это может наглядно характеризовать гомеополярную связь.

<sup>1</sup> В настоящее время использование вычислительных машин позволило теоретически численно рассчитать молекулу водорода с введением более ста параметров. Тогда практически никакого расхождения теоретических и экспериментальных данных не наблюдается. Это говорит о том, что теория Гайлера и Лондона в принципе описывает все особенности образования молекулы водорода. Расхождение же теоретических и экспериментальных результатов следует отнести за счет математического несовершенства метода теории возмущений в применении к этой задаче.



Фиг. 27.6. Распределение плотности электронов в ионе молекулы водорода.

**Спин и симметрия состояний.** В теории молекулы водорода спин играет существенную роль, хотя абсолютное значение спин-орбитального и также спин-спинового взаимодействия дает лишь небольшие поправки. В молекуле водорода по аналогии с атомом гелия взаимные ориентации спинов двух электронов определяют свойство симметрии пространственной части волновой функции, что имеет в вопросах устойчивости молекулы первостепенное значение. Поэтому рассмотрим более подробно вопрос о связи спина со свойствами симметрии молекулы.

Полная волновая функция  $\psi$  наряду с координатной частью должна содержать еще и спиновую. В нашем нерелятивистском случае можно пренебречь потенциальной энергией спин-орбитального взаимодействия, поэтому, как и в случае связи Рессела — Саундерса, общую волновую функцию можно разбить на произведение координатной и спиновой частей. Учитывая, что для электронов (статистика Ферми) эта полная волновая функция должна менять свой знак при перестановке координат и спинов (антисимметричное решение), имеем две возможности:

$$\psi_1 = C^a(s_1, s_2) \psi^c(r_1, r_2), \quad (27.45)$$

$$\psi_2 = C^c(s_1, s_2) \psi^a(r_1, r_2). \quad (27.46)$$

Как было показано в § 24, решение, содержащее антисимметричную спиновую функцию  $C^a$  и симметричную координатную функцию [см. (27.45)], соответствует состоянию с общим спином, равным нулю (спины антипараллельны).

Точно так же симметричная спиновая функция  $C^{c1}$  вместе с антисимметричной координатной функцией  $\psi^a$  описывают состояния с общим спином, равным единице (спины параллельны). В молекуле водорода лишь симметричное координатное решение

<sup>1</sup> Значения для симметричной и антисимметричной спиновых функций будут такими же, как и в атоме гелия, т. е. они определены соответственно формулам (24.39) и (24.40).

приводит к силам притяжения. Поэтому устойчивая молекула соответствует случаю, когда спины электронов антипараллельны.

Перейдем далее к общему анализу состояний молекулы на основе свойств симметрии. В связи с этим заметим, что в двухатомных молекулах силовое поле обладает аксиальной симметрией относительно линии, проходящей через оба ядра (ось симметрии молекулы). Абсолютное значение проекции общего орбитального момента на эту ось симметрии обычно обозначают через  $\Lambda$ . Конкретные состояния с различными  $\Lambda$  записывают буквами  $\Sigma$  (термы с  $\Lambda = 0$ ),  $\Pi$  ( $\Lambda = 1$ ),  $\Delta$  ( $\Lambda = 2$ ) и т. д.

Кроме того, каждое электронное состояние должно характеризоваться полным спином  $S$  всех электронов в молекуле. При заданном значении  $S$  возможно  $v = 2S + 1$  состояний. Величина  $v$ , так же как и в атоме, определяет мультиплетность терма.

В случае если общий спин равен нулю ( $S=0$ ), то мультиплетность  $v=1$ . Для состояний с  $S=1$ ,  $v=3$  и т. д. Таким образом, в молекуле спин электронов фактически определен мультиплетностью  $v$ . Соответствующий терм обозначается так:  $^v\Sigma$ .

В этих обозначениях симметричное решение для координатной части волновой функции  $\psi^c$  (одно состояние) соответствует терму  $^1\Sigma$  ( $\Lambda = 0, S = 0, v = 1$ ), а антисимметричное  $\psi^a$  (три состояния)  $^3\Sigma$ -терму ( $\Lambda=0, S=1, v=3$ ).

Посмотрим, как изменяются проекции моментов на ось симметрии  $z$  при зеркальном отражении в плоскости, проходящей через эту ось<sup>2</sup>.

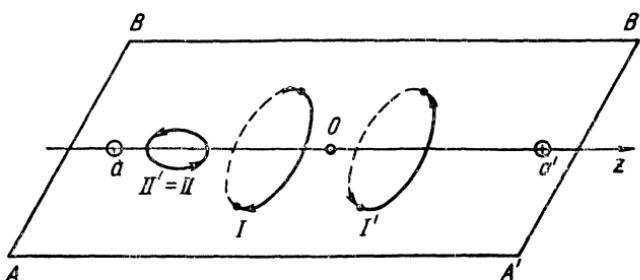
Для простоты ограничимся рассмотрением состояний, когда орбитальный момент равен нулю, т. е.  $\Lambda=0$  ( $\Sigma$  — термы). Если при этом также и общий спин электронов обращается в нуль, т. е.  $S=0$ , то при зеркальном отражении никакого изменения состояний не должно произойти.

Когда же спины обоих электронов параллельны ( $S=1$ ), то возможны следующие случаи:

а) Проекция спина на ось симметрии равна нулю ( $S_z=0$ ). Тогда вращение, характеризующее спин, в результате этого зеркального отражения, в плоскости которого оно лежит, остается неизменным (фиг. 27.7, первоначальный и зеркально-отражен-

<sup>1</sup> Спин может быть направлен либо параллельно, либо антипараллельно, либо перпендикулярно относительно оси симметрии.

<sup>2</sup> Как известно, момент количества движения  $L=[rp]$ , равный векторному произведению, является аксиальным вектором, направление которого имеет лишь условный характер (в правой системе координат одно, а в левой — противоположное). Однако направление контура, ограничивающего площадь и построенного на векторах  $r$  и  $p$ , как в правой, так и левой системах координат остается неизменной. Аналогичное замечание можно сделать и о спине, значение которого можно характеризовать или аксиальным вектором, или контуром, указывающим направление круговой поляризации.



Фиг. 27.7. Изменение момента количества движения при отражении в плоскости  $AA'B'B$ , проходящей через ось симметрии.

Если вращение, характеризующее момент количества движения, происходит в плоскости, перпендикулярной к плоскости  $AA'B'B$  (см. I), то после отражения направление этого вращения будет противоположным (см. I'). Если же вращение происходит в плоскости отражения, то при отражении оно не меняется ( $I' = I$ ).

ный спин характеризуются вращением  $I$  и  $I'$ ). Соответствующие термы с неизменным при зеркальном отражении вращением обозначаются символом  $\Sigma^+$ .

б) Проекция спина на ось симметрии  $z$  отлична от нуля ( $S_z = \pm 1$ ). Тогда при зеркальном отражении вращение, которое мы можем сопоставить спину, изменит свое направление на обратное (см. фиг. 27.7, первоначальный спин характеризуется вращением  $I$  и зеркально-отраженный — вращением  $I'$ ). Соответствующие термы с изменяющимся вращением обозначаются символом  $\Sigma^-$ .

Таким образом, возможны следующие термы молекулы водорода с  $\Lambda=0$ :

$$\begin{aligned} & ^1\Sigma^+ (\Lambda = 0, S = 0), \\ & ^3\Sigma^+ (\Lambda = 0, S = 1, S_z = 0), \\ & ^3\Sigma^- (\Lambda = 0, S = 1, S_z = \pm 1), \end{aligned} \quad (27.47)$$

причем последний терм является, очевидно, двукратно вырожденным.

Если молекула состоит из двух одинаковых атомов, то появляется еще новое свойство симметрии, а вместе с тем и дополнительная характеристика термов.

В самом деле, двухатомная молекула с одинаковыми ядрами должна обладать не только плоскостью, но еще и центром симметрии. Этим центром симметрии является точка, делящая пополам линию, соединяющую ядра. На фигуре 27.7 она находится

в начале координат, т. е. в точке  $z=0$ . При этом преобразовании симметрии мы должны изменить знаки координат всех электронов. В частности, для молекулы водорода (при неизменных координатах ядер) при этом преобразовании симметрии электрон 1 и электрон 2 должны обменяться своими местами (т. е. координатами).

Тогда симметричная волновая функция  $\psi^c$  остается неизменной, т. е. будет четной (что обозначается индексом  $g$ ), а антисимметрическая функция  $\psi^a$  изменяет свой знак, т. е. будет нечетной (что обозначается буквой  $u$ ). Таким образом, возможные состояния молекулы водорода с учетом обоих свойств симметрии следует обозначать так:

$${}^1\Sigma_g^+, \quad {}^3\Sigma_u^+, \quad {}^3\Sigma_u^-$$

и т. д.

Насколько важную роль играют вопросы симметрии при образовании молекулы, видно из того факта, что для большинства двухатомных молекул (здесь мы это показали для молекулы водорода) из всех возможных состояний осуществляется такое состояние, для которого волновая функция инвариантна по отношению ко всем преобразованиям симметрии молекул, т. е. основным термом молекулы водорода является терм  ${}^1\Sigma_g^+$ . Однако в настоящей книге мы не имеем возможности останавливаться более подробно на всех этих вопросах симметрии.

Следует также заметить, что в устойчивом состоянии молекулы водорода спины двух электронов всегда имеют противоположное направление. В то же самое время известны два типа молекул водорода, называемых параводородом и ортовородородом. Эта терминология относится не к ориентации спинов электронов, а к ориентации спинов ядер. У параводорода спины ядер направлены антипараллельно, а у ортовородода — параллельно. Поскольку число возможных состояний двух частиц с параллельными спинами в три раза больше, чем с антипараллельными, то поэтому при комнатной температуре обычный водород представляет собой равновесную смесь 25% параводорода и 75% ортовородода. При понижении температуры при наличии катализатора (например, угля) процент параводорода в равновесной смеси увеличивается и при 0°К достигает практически 100%. Полученный при низких температурах параводород весьма устойчив и может сохраняться в течение нескольких недель при комнатной температуре в такой неравновесной системе. Ортовородород в чистом виде не получен. Различие в теплопроводности при низких температурах (у параводорода большая) используется для определения процентного содержания смеси. Точно так же у пара- и ортовородора несколько различны энергия диссоциации и оптические свойства.

**Теория валентности.** Остановимся теперь на объяснении понятия химической валентности на основе квантовой механики. Под химической валентностью понимается свойство атомов одного элемента соединяться с определенным числом атомов другого элемента. Как было отмечено, первым успехом квантовой теории в области химических свойств атома явилось объяснение гетерополярных химических соединений (теория Косселя), образующихся благодаря перераспределению электронов во внешних слоях атомов. По этой теории численная величина валентности (гетерополярная) определяется числом электронов, которые атом отдает другому атому (положительная ионная валентность) или получает от него (отрицательная ионная валентность). При образовании молекулы электроны во внешних оболочках атомов перераспределяются так, что валентности атомов насыщаются.

Дальнейшим успехом квантовой теории в исследовании образования молекулы явилась теория Гайтлера — Лондона. С помощью последней удалось объяснить образование простейшей гомеополярной молекулы  $H_2$ , что было положено в основу современных представлений о так называемой ковалентной связи. Согласно этой теории при образовании гомеополярной молекулы водорода имеет место взаимная компенсация спинов валентных электронов. Обобщая эти результаты, можно сделать вывод о том, что вообще образование гомеополярных молекул происходит при условии взаимной компенсации спинов валентных электронов и поэтому подобную валентность иногда называют также спиновой.

Поскольку насыщение валентностей состоит из взаимной компенсации спинов валентных электронов, химическую валентность атомов (гомеополярную) следует определять числом электронов внешнего слоя с нескомпенсированными спинами.

С целью иллюстрации этих положений рассмотрим конкретные примеры. На фиг. 27.8 приведены конфигурации основных состояний нескольких элементов периодической системы. Электронные состояния изображены в виде ячеек, причем электроны изображены стрелками, направления которых соответствуют ориентации их спинов. На фиг. 27.8 видно, что конфигурация внешнего слоя атома водорода ( $1s^1$ )<sup>2S</sup> соответствует одновалентной связи. Валентность, равная единице для водорода, на единицу меньше мультиплетности его термов, равной двум (мультиплетность обозначается индексом слева сверху у символа терма  $S$ ). Точно так же основное состояние атома гелия имеет конфигурацию ( $1s^2$ ), откуда видно, что мультиплетность равняется единице ( $^1S$ ), а валентность в принципе должна отсутствовать (см. стр 411).

	$1s$	$2s$	$2p$	
H				$(1s^1)$
He				$(1s^2)$
B				$(1s^2 2s^2 2p^1)$
B				$(1s^2 2s^1 2p^2)$
N				$(1s^2 2s^2 2p^3)$
N				$(1s^2 2s^2 2p^3)$
$N^+$				$(1s^2 2s^1 2p^3)$
O				$(1s^2 2s^2 2p^4)$
O				$(1s^2 2s^2 2p^6)$
F				$(1s^2 2s^2 2p^5)$
F				$(1s^2 2s^2 2p^6)$

Фиг. 27.8. Схема заполнения электронных оболочек некоторых атомов с учетом спина.

Гомеополярная валентность атомов отмечена точкой, а ионная валентность — знаком «+» (положительная) или «—» (отрицательная).

Таблица 27.2

Мультиплетность и гомеополярная валентность

Группа периодической системы	I	II	III	IV	V	VI	VII
Мультиплетность	2	1, 3	2, 4	1, 3, 5	2, 4, 6	1, 3, 5, 7	2, 4, 6, 8
Валентность	1	0, 2	1, 3	0, 2, 4	1, 3, 5	0, 2, 4, 6	1, 3, 5, 7

Жирным шрифтом указана основная валентность.

Атом бора ( $Z=5$ ) имеет основное состояние ( $1s^2 2s^2 2p^1$ ), соответствующее дублету ( ${}^2P$ ), и, следовательно, валентность, равную единице. Однако возможно возбужденное состояние ( $1s^2 2s^1 2p^2$ ), соответствующее квартету ( ${}^4P$ ) и являющееся трехвалентным. Таким образом, сравнительно просто объясняется наличие нескольких валентностей у элементов различных групп периодической системы (см. табл. 27.2).

Интересно отметить, что, в то время как элементы группы кислорода и галогены в согласии с экспериментом могут обладать несколькими различными валентностями, атомы O и F обнаруживают лишь основную валентность. Последнее объясняется тем обстоятельством, что для повышения их мультиплетности электрон должен быть переведен в слой с большим значением

главного квантового числа, что является энергетически невыгодным (оболочка  $d$  у них отсутствует).

Отметим также, что согласно приведенной на фиг. 27.8 конфигурации, азот в основном состоянии ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ) является трехвалентным (три электрона в  $2p$ -оболочке имеют параллельные спины). Однако он может быть также одновалентным (спины двух электронов в  $2p$ -оболочке антипараллельны) и даже пятивалентным ( $1s^2 2s^1 2p^3$ ), когда к четырем спиновым валентностям, обусловленным тем, что спины электронов в  $2s$ — $2p$  оболочках параллельны, добавляется пятая ионная валентность, связанная с удалением второго электрона из оболочки  $2s$ . В связи с этим отметим, что ионная валентность кислорода и фтора такая же, как и спиновая.

Инертные газы в принципе не должны вступать ни в какие химические соединения, так как спины внешнего слоя ( $s^2, p^6$ ) должны быть полностью скомпенсированы. Однако недавно (1962) были открыты соединения тяжелого инертного газа  $^{54}\text{Xe}$ , например  $\text{XeF}_2$ . Появление гомеополярной валентности, равной 2, 4, 6 или даже 8, у инертных газов обусловлено тем, что энергия связи молекулы, по-видимому, разрывает спин-спиновую связь электронов внешней оболочки. Подчеркнем также, что строгое разделение химических связей на гомеополярные и гетерополярные, вообще говоря, невозможно. Оба типа связи соответствуют двум крайним случаям распределения электронной плотности в незаполненных слоях. Случай крайней асимметрии в распределении электронной плотности между атомами соответствует гетерополярной молекуле. Такая молекула обладает дипольным моментом, и ее можно рассматривать как ионное образование.

Случай одинакового закона распределения электронной плотности относительно атомов водорода в молекуле соответствует гомеополярной связи (дипольный момент равен нулю). Водород может обладать отрицательной ионной валентностью ( $\text{H}^-$ ), если при образовании молекулы он как и фтор ( $\text{F}^-$ ) присоединит еще второй электрон (дипольный момент отличен от нуля).

Квантовая теория дает общий подход к объяснению валентных сил и включает оба типа связи (гомео- и гетерополярную) в единую схему. Одним из важных достоинств квантовомеханической теории молекулы  $\text{H}_2$  является то, что она сумела объяснить насыщение гомеополярных соединений как насыщение спинов электронных слоев при объединении электронов в пары с антипараллельными спинами.

В частности, благодаря этому не может образоваться молекула  $\text{H}_3$ , поскольку в этом случае нельзя скомпенсировать спины трех электронов.

В заключение все же подчеркнем, что теория Гейтлера — Лондона разработана только для молекулы водорода  $H_2$ , являющейся простейшей, и поэтому распространение ее выводов на сложные молекулы пока что носит качественный характер.

**\*Силы Ван-дер-Ваальса.** Помимо рассмотренных нами валентных сил, существенную роль в межмолекулярных взаимодействиях играют особые силы притяжения, так называемые силы Ван-дер-Ваальса.

Силы Ван-дер-Ваальса можно рассчитать в рассмотренной нами задаче о молекуле водорода, если перейти ко второму приближению теории возмущений. Однако мы ограничимся упрощенным рассмотрением на примере взаимодействия двух осцилляторов.

Пусть два одинаковых осциллятора с дипольными электрическими моментами  $p_1 = ex_1$ ,  $p_2 = ex_2$  находятся друг от друга на расстоянии  $R$ , значительно большем, чем размеры диполей (фиг. 27.9). Тогда потенциальная энергия взаимодействия равна:

$$V = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_2-x_1} - \frac{e^2}{R+x_2} - \frac{e^2}{R-x_1} \approx -\frac{2e^2}{R^3}x_1x_2. \quad (27.48)$$

По классической теории, в случае когда оба осциллятора не колеблются ( $x_1 = x_2 = 0$ ), взаимодействие между ними отсутствует:  $V=0$ . Согласно квантовой механике (см. § 8) должны существовать нулевые колебания. Это приводит к тому, что взаимодействие осцилляторов не прекращается, даже когда они не возбуждены.

Рассмотрим связанные колебания двух гармонических осцилляторов, между которыми действуют силы притяжения с потенциальной энергией (27.48). Уравнение Шредингера для стационарных состояний принимает вид:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \alpha - \beta^2(x_1^2 + x_2^2) + 2\gamma x_1 x_2 \right\} \psi(x_1, x_2) = 0, \quad (27.49)$$

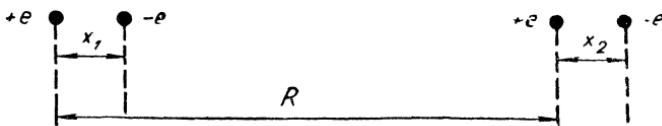
Где

$$\alpha = \frac{2m_{\text{пр}}E}{\hbar^2}, \quad \beta = \frac{m_{\text{пр}}\omega}{\hbar}, \quad \gamma = \frac{2m_{\text{пр}}e^2}{\hbar^2 R^3},$$

$m_{\text{пр}}$  — приведенная масса<sup>1</sup>, а  $\omega$  — частота колебаний каждого из осцилляторов. В случае отсутствия взаимодействия энергия равна сумме энергий осцилляторов:

$$E = E_1 + E_2 = \hbar\omega(n_1 + n_2 + 1), \quad (27.50)$$

<sup>1</sup> В дальнейшем приведенную массу мы положим равной массе электрона ( $m_{\text{пр}} = m_0$ ).



Фиг. 27.9. Взаимодействие двух электрических диполей (сила Ван-дер-Ваальса).

причем в отсутствие возбуждения ( $n_1 = n_2 = 0$ ) нулевая энергия равна:

$$E_0 = m_0 \omega^2 a^2 = \hbar \omega, \quad (27.51)$$

где  $a$  — амплитуда нулевого колебания.

При учете взаимодействия введем нормальные координаты:

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 + y_2), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 - y_2).$$

Тогда уравнение (27.49) переходит в уравнение с разделяющимися переменными:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \alpha - (\beta^2 - \gamma) y_1^2 - (\beta^2 + \gamma) y_2^2 \right\} \Psi(y_1, y_2) = 0, \quad (27.52)$$

а нулевая энергия становится равной:

$$E'_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \left( \sqrt{1 - \frac{\gamma}{\beta^2}} + \sqrt{1 + \frac{\gamma}{\beta^2}} \right). \quad (27.53)$$

Раскладывая последнее выражение в ряд по малой величине

$$\frac{\gamma}{\beta^2} = \frac{2e^2}{m_0 \omega^2} \frac{1}{R^3}, \quad (27.54)$$

мы найдем, что нулевая энергия с учетом взаимодействия между осцилляторами несколько уменьшается и становится равной

$$E'_0 = \hbar \omega + V,$$

где величина

$$V = -\frac{1}{2} \hbar \omega \frac{e^4}{m_0^2 \omega^4} \frac{1}{R^6} \quad (27.55)$$

трактуется как потенциальная энергия ван-дер-ваальсовых сил, которая носит явно квантовую природу, поскольку при  $\hbar \rightarrow 0$  она обращается в нуль.

Исключая из (27.55) частоту колебаний с помощью формулы (27.51) и полагая амплитуду колебаний пропорциональной радиусу первого боровского круга  $a = \gamma \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = \gamma a_0$  ( $\gamma$  — коэффи-

циент порядка единицы), представим потенциальную энергию (27.55) в виде:

$$V = -\frac{\gamma^6}{2} \frac{e^2 a_0^5}{R^6}. \quad (27.56)$$

Расчет, проделанный для случая взаимодействия двух невозбужденных атомов водорода по методу теории возмущения, также дает формулу (27.56) с коэффициентом  $\frac{1}{2} \gamma^6 = 8$ .

Силы Ван-дер-Ваальса убывают на бесконечности достаточно быстро  $\sim R^{-7}$ , но не по экспоненциальному закону, как валентные силы. Это приводит к тому, что межмолекулярные силы заметны не только на расстояниях порядка радиуса молекулы, но и на значительно больших расстояниях (вне молекулы), играя существенную роль при выводе уравнения состояния Ван-дер-Ваальса.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютно черное тело 14  
Авогадро число 74  
Адиабатические инварианты 22  
Адиабатическое приближение в теории молекул 383  
Аксиальная симметрия 209, 406  
Аксиальный вектор 406  
Актиниды 370, 373  
Альфа-распад 79, 80  
Альфа-частица 80, 367  
Амплитуда рассеяния 204, 210  
Ангармонический осциллятор 234  
Аннигиляция 317  
Аномальный магнитный момент нуклонов 279  
— — — электрона 292, 317  
— — — эффект Зеемана 293, 295  
Антинейтрino 320, 321  
Антисимметричная спиновая функция 343, 405  
Антисимметричные волновые функции 328, 338, 341, 401  
Астатин 367  
Атом гелия, без учета спиновых состояний 322  
— — волновые функции 341  
— — с учетом спиновых состояний 336  
— — энергетические уровни 347  
Атомная единица массы 349  
Атомные слои 368, 370  
— оболочки 368, 370  
Атомный остов 353
- Бальмера серия — см. Серия  
Бегущие волны 48, 56, 150  
Бесселева функция 64, 171, 173  
— — асимптотическое выражение 64, 173  
— — — мнимого аргумента 65  
Блохинцева, Никольского квантовые ансамбли — см. Квантовый ансамбль  
Бозон 338, 339
- Бора магнетон 239, 243, 279, 292, 317  
— постулаты 23, 25, 133  
— теория 11, 20, 26, 68, 160, 287, 322  
Борновское приближение 201, 210, 212, 213
- Вакуум электромагнитный 118, 127, 299, 316  
Вакуумные флуктуации 306, 307  
Валентность 394, 409  
Вариационный метод 331, 351, 378, 404  
Вековое уравнение 220  
Векторная модель атома 346  
Вероятность вынужденного перехода 115, 116, 118, 134, 135, 143  
— пребывания частицы в квантовом состоянии 57, 193  
— спонтанного перехода 115, 117, 134, 140, 142  
Вибрационно-ротационный спектр 388  
Вина закон смещения 15  
В<sub>k</sub>Б метод 60, 66, 200  
Внешний слой 352, 368  
Внутреннее квантовое число см. квантовое число  
Внутренние орбиты 353  
Внутренние слои 352, 368  
Водородоподобный атом по теории Бора 24  
— — — Дирака 280, 285  
— — — Клейна — Гордона 253  
— — — Шредингера 175, 181, 183, 194  
— — — учет вакуумных поправок 305  
— — — массы ядра 195  
— — — магнитного момента ядра 290  
Волновой пакет 29, 31, 32, 33  
— — время расплзания 35  
Волны де Брояля 26, 27, 39, 60  
Волновые свойства пучка электронов 27, 28  
— — — частиц 29

- Время «обмена» 336  
 Вторая побочная (или резкая) серия — см. Серия  
 Вторичное квантование — см. Квантование  
 Вырождение в случае чисто кулоновского взаимодействия 184, 285  
 Вырожденные состояния 43, 169, 184, 325  
 Вырывание электронов из металла 72  
 Гайтлера—Лондона, теория молекулы водорода 396, 403, 409  
 Галогены 371  
 Гамильтониан 54, 123, 257, 324, 384, 398  
 Гамильттона—Якоби уравнение — см. Уравнение  
 Гамма-кванты 314, 316  
 Гармонический осциллятор в импульсном представлении 110  
 — — в координатном представлении 107  
 — — в матричном представлении 113  
 — — линейный 96, 101, 104  
 Гейгера—Неттола закон 83  
 Гейзенberга — Иваненко модель ядра — см. Иваненко — Гейзенберг  
 — соотношение неопределенности — см. Соотношение неопределенности  
 Гелий — см. Атом Гелия  
 Генератор квантовый 142, 145  
 — оптический 144  
 Гетерополярные молекулы 392, 395  
 Гиперболические орбиты 190  
 Гипергеометрическая вырожденная функция 190  
 Гипотеза размазанного электрона по Шредингеру 35  
 Главная серия — см. Серия  
 Гомеополярная валентность 409  
 — связь 396  
 Гомеополярные (или атомные) молекулы 396, 403  
 Гюанические условия 41, 48, 51  
 Групповая скорость 29, 31, 33  
 Движение электронов в металле 72  
 Действие 59  
 Дейтерий 197  
 Деффект массы 349  
 Диаграмма Фортра для полосатых спектров 391  
 Динамические закономерности 307  
 Дипольное излучение — см. Излучение  
 Дирака, волновое уравнение — см. Уравнение  
 — дельта-функция 48, 51, 132, 277  
 — матрицы — см. Матрицы  
 — трансформационные свойства волновой функции 259  
 Дираковская теория движения электрона в поле центральных сил 261  
 — — дырок 313, 315  
 Дираковский магнитный момент 273  
 Дисперсия теория 221  
 Дисперсия отрицательная 225  
 Дифракция электронов 27  
 — нейтронов 28  
 Длина периодичности 48  
 Дополнительности принцип — см. Принцип  
 Друде, теория металла 72  
 Дуализм волна—частица 34  
 Дублетное расщепление уровней 286, 353, 361  
 Законы сохранения 93  
 — — заряда 55  
 — — момента количества движения 157, 161, 262  
 — — четности 104, 156  
 — — энергии 98  
 Заполнение электронами энергетических уровней в периодической системе элементов Менделеева 368  
 Запрещенные переходы 142  
 Заряд ядра 25, 80, 348

- Зарядово-сопряженное преобразование — см. Преобразование  
 Зеемана эффект — см. Эффект
- Иваненко — Гейзенберг, модель ядра 348  
 Излучение 114  
 — вынужденное см. Вероятность  
 — дипольное 136, 138, 140, 193, 345  
 — интенсивность 114, 136, 140  
 — квадрупольное 139, 141, 145  
 — коэффициенты Эйнштейна 115, 134, 135  
 — магнитное 138  
 — спонтанное см. Вероятность  
 Изотопы 349  
 Импульс фотона 17  
 Импульса оператор — см. Оператор  
 Импульсное представление — см. Представление  
 Инверсия пространства 319  
 Инверсная населенность 143  
 Индуцированное излучение 143  
 Инертные газы 372  
 — химические соединения 411  
 Интегралы движения 93  
 Ионизация атома водорода 194  
 — гелия 330, 334  
 Ионные соединения 392
- Калибровочные преобразования 120  
 Канонические уравнения 91  
 Квадрупольное излучение — см. Излучение  
 Квадрупольные переходы 139, 141, 145  
 Квазиклассическое приближение — см. ВКБ метод  
 Квантование вторичное, уравнений Максвелла 119, 127  
 — круговых орбит по Бору 23  
 — полного момента 267  
 — по методу ВКБ 66, 199  
 Квантовая механика Шредингера 38, 51  
 — теория Бора см. Бора теория
- Квантовая механика дисперсии 224  
 — — излучения 114, 128  
 — — света 14, 125  
 Квантовое число внутреннее 267, 285, 281, 361, 385  
 — — главное 180, 285, 350  
 — — магнитное 150, 238  
 — — орбитальное 152, 156, 253  
 — — полуцелое 241  
 — — радиальное 179, 189  
 — — спиновое 241, 263, 291  
 — — эффективное 356  
 Квантовый ансамбль 57  
 — — смешанный 58  
 — — чистый 58  
 Квантовый генератор — см. Генератор  
 — усилиитель 145  
 Кеплера проблема 175, 280  
 Классическая теория излучения 114  
 — — эффекта Зеемана 239  
 Клечковского правило заполнения оболочек 369  
 Ковалентная связь 409  
 Когерентные волны 58  
 — — электромагнитные волны 142  
 Комбинационное рассеяние света 227  
 Комбинированная инверсия 321  
 Комптон-эффект — см. Эффект  
 Комптоновская длина волны 18  
 Контактная разность потенциалов 78  
 Контактное взаимодействие 277, 305  
 Координатное представление — см. Представление  
 Координаты декартовы 50  
 — нормальные 413  
 — полярные 20  
 — сферические 146  
 Корпускулярно-волновой дуализм 20  
 Коэффициенты Клебша — Гордана 266  
 — прозрачности 70  
 — Эйнштейна — см. Излучение  
 Кулоновское взаимодействие электронов в атоме 327, 329, 397  
 Кюри закон 79

- Лагерра полиномы 180  
 Лагранжиан 20  
 Лазер — см. Квантовый генератор  
 Ландау—Ли—Янг, комбинированная инверсия — см. Комбинированная инверсия  
 Ланде множитель 294, 295, 296  
 Лантаниды 373  
 Лаплас, о детерминизме 38  
 Ларморова частота 239, 294  
 Лежандра полиномы 153, 154  
 Ленин В. И., анализ «кризиса физики» 14  
 — о неисчерпаемости электрона 14  
 «Линеаризация» оператора энергии 255  
 Линейчатые спектры 392  
 Линии рентгеновского спектра 362  
 Ли — Янг, несохранение четности 320  
 Лоренцево преобразование 249, 260  
 Лэмбовский сдвиг 299, 305
- М**агнетон Бора — см. Бора магнетон  
 — ядерный 279  
 Магнитное излучение — см. Излучение  
 Магнитный момент атома 239  
 — нуклонов 279, 292  
 — электрона 292  
 Мазер — см. Генератор  
 Максимальная валентность элементов 410  
 Масса ядра 349  
 Массовое число 349  
 Матричное представление — см. Представление  
 Матрицы Дирака 256, 257  
 — комплексно-сопряженные 318  
 — Паули 243, 342  
 — эрмитово-сопряженные 244, 258, 318  
 Мезоатомы 254  
 Менделеева периодическая система — см. Периодическая система  
 Метастабильный уровень 288, 348  
 Механический момент электрона (спин) 241, 245, 262
- Множитель Ланде 294, 295, 296  
 Модель потенциальной ямы для мептала 72  
 — ядра Иваненко — Гейзенберга — см. Иваненко — Гейзенберг  
 Мозли законы 365  
 Молекула водорода 396, 403, 405  
 Молекулы гетерополярные 392, 395  
 — гомеополярные 396  
 Молекулярные уровни (термы) 388  
 Молекулярный спектр 383  
 Момент инерции двухатомной молекулы 387  
 — количества движения орбитальный 157  
 — — — полный 262  
 — — — при квазиклассическом рассмотрении 381  
 — — — собственные значения 161  
 — — — функции 164  
 — — — спиновый 241, 262  
 Моменты ядер 297, 292  
 Монохроматическая волна 53  
 Морзе потенциал 386  
 Мультиплетная структура рентгеновских спектров 366  
 Мультиплетность 410  
 Ми-мезоны 338
- Н**аблюдаемые физические величины 84, 108  
 — флуктуации вакуума 299, 304  
 Нейтрино 320  
 Нейтрон 277, 338, 349  
 Некогерентная волна, смешанный ансамбль 58  
 Некоммутирующие операторы, координата и импульс 90  
 — — проекции момента количества движения 158  
 Непрерывный спектр движения в кулоновском поле 193  
 — — теплового излучения 15, 391  
 — — нормировка волновых функций 47, 48, 50, 51  
 «Непроникающие» орбиты 354, 356

- Нептуний 368  
 Несохранение четности 321  
 Нестационарная теория возмущений 128, 131, 202  
 Нулевая энергия гармонического осциллятора 68, 105  
 — вакуума фотонов 127, 299
- Обменная** энергия 327, 334, 396, 400  
**Обобщенная** координата 21  
**Обобщенный** импульс 21  
**Оболочки** в атоме 368  
**Оператор** импульса 53  
 — испускания 126, 132, 300  
 — кинетической энергии 54, 332, 384, 398  
 — координаты 109  
 — Лапласа в сферических координатах 147  
 — линейный 53  
 — момента количества движения 157, 158, 159  
 — поглощения 126, 135, 300  
 — функции Гамильтона 54, 257, 323, 398  
 — энергии 53, 257  
 — эрмитов — см. Самосопряженный  
**Оптическая** теорема 209  
**Опыты** Бибермана—Сушкина—Фабриканта по дифракции отдельных электронов 36  
 — Блоха—Альвареца для определения магнитного момента нейтрона 279  
 — Вавилова с флуктуациями света 19, 36  
 — Дебая — Шеррера 27  
 — Дэвиссона и Джермера по дифракции пучков электронов 27  
 — Лауз 27  
 — Лэмба—Ризерфорда 289, 299  
 — Раби по измерению магнитного момента протона 279, 292  
 — Тартаковского—Томсона 27  
 — Штерна—Герлаха 240, 241  
 — Эйнштейна—де Гааза 240, 241, 273
- Орбиты гиперболические 190  
 — круговые 21, 188  
 — «непроникающие» — см. «Непроникающие»  
 — «проникающие» — см. «Проникающие»  
 — эллиптические 185, 189  
**Ортовород** 408  
**Ортогелий** 345, 347  
**Ортонормированность** волновых функций 43, 49, 104, 155, 181, 266, 323  
**Основная зона** — см. Зона  
**Отрицательная валентность** 409  
 — температура 144
- Паравород** 408  
**Парагелий** 345, 347  
**Паули** матрицы — см. Матрицы  
 — принцип — см. Принцип Паули  
 — уравнение — см. Уравнение  
**Пашена** — Бака эффект — см. Эффект  
**Пашена серия** — см. Серия  
**Первая побочная** (или диффузная) серия — см. Серия  
**Перестановочные соотношения** для амплитуд электромагнитного поля 127  
 — — в случае статистики Ферми — Дирака 126  
**Период полураспада** 79, 80, 83  
**Периодическая система** Менделеева 12, 366, 370, 373  
**Периодическое движение** 22  
**Периодичность** свойств элементов 370  
**Пи-мезоны** 254, 338  
**Планетарная модель** атома 20  
**Планка формула** — см. Формула  
**Планковская константа** — см. Постоянная  
**Плоская волна** 48, 51  
**Плотность** вероятности нахождения частицы 36  
 — заряда и тока 56, 250, 259

- Плотность обменного состояния 327  
 — тока 56  
 Позитрон 284, 313, 316, 319  
 Полином Лагерра — см. Лагерра  
 — Лежандра — см. Лежандра  
 — Эрмита — см. Эрмита  
 Полное внутреннее отражение 72  
 Положительная валентность 371, 409  
 Полосатые спектры молекулы 391  
 Поляризуемость атома 355  
 Полярный вектор 391  
 Порядок заполнения слоев и оболочек 368  
 Постоянная альфа-распада 79  
 — Больцмана 16  
 — Вина 16  
 — Планка 11, 16  
 — Ридберга 25, 183, 197, 199  
 — Стефана — Больцмана 16  
 — тонкой структуры 144, 207, 252, 282, 360  
 Постулаты Бора — см. Бора  
 Потенциал Юкава 205  
 Потенциальный барьер 45, 69  
 Правила отбора для главного квантового числа 192  
 — — — магнитного квантового числа 168, 269  
 — — — орбитального квантового числа 168, 269  
 — — — осциллятора 140, 141  
 — — — ротора 168  
 — — с учетом спиновых эффектов 269, 281  
 Представление импульсное 109  
 — координатное 107  
 — матричное (энергетическое) 112  
 Преобразование зарядового сопряжения 319  
 — инверсии пространства 319  
 — Лоренца 249, 260  
 — обращения времени 319  
 Приближенный метод ВКБ — см. ВКБ метод  
 Приведенная масса 195, 387  
 Принцип дополнительности 37  
 — Паули 73, 338, 351, 368  
 — соответствия 25  
 Причинные связи 38, 307  
 Прометий 367  
 «Проникающие» орбиты 354, 357  
 Протон 277, 338, 349  
 Пуассона скобки квантовые 92  
 — — классические 91  
 «Работа выхода» 72, 75  
 Радиоактивность 79  
 Радиус молекулы водорода 403  
 — первой боровской орбиты 24, 181, 189, 291, 329, 398  
 Равновесное излучение 14, 116  
 Разложение плоской волны по сферическим волнам 173  
 Рассеяние на юкавском силовом центре 205  
 Регуляризация (понятие о методе) 299  
 Резерфорда формула — см. Формула Резонансное рассеяние 214  
 Релятивистская квантовая механика 248, 254  
 Рентгеновская классификация слоев 350  
 Рентгеновские спектры атомов 362  
 Ридберга постоянная — см. Постоянная  
 Ротор 162, 267  
 Ротационный спектр 388  
 Рэлея — Джинса формула 16  
 Самосопряженный оператор 85  
 Сверхтонкая структура 290  
 Свободное движение частицы 47, 171, 308  
 Свободное движение частицы в сферических координатах 171  
 Связь  $jj$  в атоме 340, 350  
 — Ресселя — Саундерса (*LS*-связь)  
 — в атоме 339, 341, 345, 350  
 Сдвиг уровней в атоме водорода 290, 305

- Серия Бальмера 193, 360  
 — вторая побочная 360, 362  
 — главная 360, 361  
 — Лаймана 193  
 — Пашена 193  
 — первая побочная 360  
 — Пикеринга 199  
 — фундаментальная 360
- Сила лучистого трения Планка 118  
 — осциллятора 224  
 — поляризации 355  
 — электрического изображения 75
- Сильное обращение времени 319
- Силы Ван-дер-Ваальса 412
- Символ Кронекера — Вейерштрасса 42
- Симметричная спиновая функция 343
- Симметричные решения 328, 339, 401
- Синхротронное излучение 306
- Скобки Пуассона квантовые 92  
 — классические 91
- Скорость групповая 29, 31, 33  
 — фазовая 29
- Слабое обращение времени 319
- Слои в атомах 350, 353, 368, 370
- Смешанный ансамбль 58
- Собственные значения 41  
 — функции 41  
 — — в атоме водорода 183  
 — — — гелия в нулевом приближении 325  
 — — в приближении ВКБ 67  
 — — осциллятора 98, 101  
 — — ротора 162, 163
- Собственный магнитный момент нуклонов 279  
 — — — электрона 241, 245, 273
- Соотношения неопределенности 34, 87  
 — — для времени — см. Четвертое соотношение неопределенности
- Состояние с отрицательной энергией 307
- Сохранения законы — см. Законы сохранения
- Спектр излучения водородоподобных атомов 25, 193  
 — — двухатомной молекулы 385  
 — — осциллятора 139  
 — — ротора 168
- Спектр излучения .  
 — — щелочных металлов 359, 360
- Спектр торможения 362
- Спектральная плотность излучения 15, 117, 136
- Спектральные линии серий — см. Серии  
 — термы — см. Термы
- Спин 241, 245, 262, 273, 340
- Спин и симметрия состояний 405
- Спин-орбитальное взаимодействие 264, 276, 339
- Сpirальность нейтрино и антинейтрино 320
- Спонтанное излучение — см. Излучение
- Среднее значение оператора 84
- Средняя квадратичная ошибка 87  
 — энергия свободных электронов в металле 73
- Статистика Бозе — Эйнштейна 123, 126, 338  
 — Максвелла — Больцмана 72, 116  
 — Ферми — Дирака 73, 123, 126, 338
- Статистическая интерпретация волновой теории по Борну, 35, 36
- Статистические закономерности 307
- Стефана — Больцмана закон 15
- Строение ядра 349
- Суперпозиция состояний 58
- Сферические координаты см. Координаты
- «Сшивание» решений 63, 69
- Теорема Людерса — Паули 319, 320  
 — Неймана 84  
 — о «перебросе» производной 85
- Теоремы Эренфеста 93, 94
- Теория валентности 409  
 — возмущений нестационарная 128, 131, 202

- Теория возмущений применительно к вырожденному случаю 219  
 — стационарная 214, 218  
 Косселя 409  
 Максвелла — Лоренца 11  
 молекулы водорода 396  
 — — с учетом спиновых состояний 405  
 — переходных процессов 128, 201  
 — представлений (элементарные сведения) 107  
 — роторатора с учетом спиновых эффектов 267  
 — фотонов Эйнштейна 16  
 Термы рентгеновские 364  
 — спектральные 192  
 Технеций 367  
 Томаса — Ферми — см. Уравнение  
 Тонкая структура по теории Дирака 280, 285, 360  
 — — — релятивистской теории Клейна — Гордона 251, 253  
 — — экспериментальная проверка 287  
 Точка поворота 60  
 Тритиевая вода 198  
 Тритий 198  
 Туннельный эффект 69  
 Тяжелая вода 198  
 Тяжелый водород 198
- Уленбека и Гаудсmita гипотеза о спине электрона** 241  
**Ультрамикроскоп** 37  
**Ультрафиолетовая катастрофа** 16  
**Умножение матриц** 113  
**Упругое рассеяние частиц** 201  
**Уравнение Вейля для нейтрино** 321  
 — Гамильтона — Якоби 59  
 — Даламбера 119  
 — Дирака 12, 254, 257, 258  
 — — в паулевском приближении 270, 273  
 — — в слабо-релятивистском приближении 270, 275, 276
- Уравнение Дирака для свободной частицы 307  
 — — и его применимость для движения протона и нейтрона 277  
 — Клейна — Гордона 248  
 — непрерывности 55  
 — Паули 242, 273  
 — типа Штурм — Лиувилля 41  
 — Томаса — Ферми 373, 377  
 — — — и его применение к периодической системе 380  
 — — — и его решение методом Ригца 378  
 — Хартри — Фока 351, 352  
 — Шредингера 12, 38, 40, 51, 52  
 — — нестационарное 51, 54  
 — — с учетом вторичного квантованного поля фотонов 128  
 — — — стационарное 38, 40, 237  
**Уравнения Максвелла — Лоренца** 11  
**Условие Лоренца** 120  
 — нормировки 41, 49, 51  
 — ортогональности 43, 47  
 — ортонормированности 42  
**Условно-периодическое движение** 22  
**Учение Лапласа о детерминизме** 38  
**Учет движения ядра** 195  
 — релятивистских и спиновых эффектов в атоме водорода 275, 276
- Фазовая скорость** — см. Скорость  
**Фермion** 338  
**Ферми-уровень** 74  
**Ферромагнитные элементы** 369  
**Флуктуации видимого свега** — см. Опыты Вавилова  
 — электромагнитного вакуума 306  
**Формула Бальмера** 25  
 — Планка 14, 15  
 — Рэлея — Джинса 16  
 — Резерфорда 11, 206  
**Фортра диаграмма** — см. Диаграмма  
**Фотон** 17, 125, 127, 338  
**Фотоэффект** 17  
**Френкеля — Томаса поправка** 276  
**Фундаментальная серия** — см. Серия

- Функция Гамильтона — см. Гамильтониан  
 — Лагранжа — см. Лагранжиан  
 Фурье-образ функции 111
- Характеристические рентгеновские спектры 362
- Химическая валентность 409
- Холодная эмиссия 72
- Центр тяжести волнового пакета 83
- Центрально-симметричное поле 145
- Частица в потенциальной яме 44
- Частота ларморовой прецессии — см. Ларморова  
 — механического колебания 22
- Четвертое соотношение неопределенности 133
- Четность состояния 104, 156
- Четырехрядные матрицы Дирака. — см. Матрицы
- Численное интегрирование уравнения Томаса — Ферми 377
- Число электронов в слое 351, 368  
 — — в оболочке 351, 368
- Чистый ансамбль — см. Квантовый
- Шаровые спиноры 266  
 — функции 155, 159
- Шредингера уравнение — см. Уравнение Шредингера
- Штарк-эффект — см. Эффект
- Щелочные металлы 352
- Эйнштейновская критика копенгагенских взглядов 38
- Эквидистантные дублеты 362
- Эксцентризитет орбит кулоновского поля 185, 188
- Электромагнитный вакуум см. Вакуум
- Электрон 13, 27, 38, 175, 261, 240, 317, 322, 329, 349
- Электрон-вольт 74, 195, 395
- Электронная пушка 27
- Электронно-позитронный вакуум 316
- Электронные слои и оболочки в атоме 368
- Электронный газ металла 72
- Электронный микроскоп 28
- Эллиптическая орбита — см. Орбита
- Эмиссия термоионная 75
- Энергетические уровни атомов щелочных металлов 356
- Энергетический спектр 41
- Энергия атома водорода 24, 188  
 — ионизации атома — см. Ионизация  
 — осциллятора 101  
 — нулевых колебаний 68, 105  
 — поляризации 355  
 — сродства 359, 394  
 — ротора 163  
 — связи в молекуле 395  
 — спин-орбитального взаимодействия 283, 340
- Эрмита полиномы 102
- Эрмитовы матрицы — см. Матрицы
- Эффект Зеемана аномальный 293, 296  
 — — нормальный 237, 298  
 — Комптона 11, 18  
 — Пашена — Бака 239, 296  
 — Штарка 228, 233
- Эффективная потенциальная энергия 176, 177
- Эффективное главное квантовое число — см. Квантовое число
- Эффективное сечение рассеяния 204, 207  
 — — — дифференциальное 203, 212  
 — — — парциальное 208, 209
- Ядерные силы 80
- Ядерный магнетон — см. Магнетон
- Яма потенциальная 44, 46, 66

*Арсений Александрович Соколов*  
*Игорь Михайлович Тернов*

**КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА  
И АТОМНАЯ ФИЗИКА**

Редактор *Т. В. Михалкевич*

Переплет *Д. П. Белова*

Художественный редактор *В. Г. Ежков*

Технический редактор *Е. К Полукарова*

Корректоры *Р. Б Штутман, М. В. Голубева*

Сдано в набор 29/V 1969 г. Подписано к печати 24/III 1970 г. 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бум типографская № 1. Печ. л. 26,5+вкл. 0,75. Уч.-изд. л 23,42+вкл. 0,33.  
Тираж 40 тыс экз (Пл 1970 г. № 14—69.) А03709.

Издательство «Просвещение» Комитета по печати при Совете Министров РСФСР. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2  
им Евг. Соколовой Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете  
Министров СССР. Измайловский пр., 29. Заказ № 230 Цена без переплета  
67 коп., переплет 18 коп.

Отпечатано с матриц в типографии изд-ва «Уральский рабочий», г. Свердловск,  
проспект Ленина, 49. Заказ № 328.