

А. А. СОКОЛОВ, И. М. ТЕРНОВ,
В. Ч. ЖУКОВСКИЙ

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

*Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов физических специальностей
университетов.*



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1979

Квантовая механика. Соколов А. А., Тернов И. М., Жуковский В. Ч. — М.: Наука, 1979.

Книга содержит последовательное изложение основ квантовой механики, включая как нерелятивистскую, так и релятивистскую теорию. Помимо принципиальных вопросов квантовой механики, в ней рассматриваются также различные ее приложения, относящиеся к теории твердого тела, квантовой теории излучения и др.

Значительное внимание уделяется разбору точно решаемых задач квантовой механики, таких, как гармонический осциллятор, ротатор, атом водорода. Некоторые традиционные вопросы излагаются в пособии по-новому. Приводятся также приближенные методы решения уравнения Шредингера — метод возмущений и квазиклассический метод ВКБ и их приложения (теория излучения, теория рассеяния и др.).

Рисунков — 98, табл. — 6.

*Арсений Александрович Соколов,
Игорь Михайлович Тернов,
Владимир Чеславович Жуковский*

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

М., 1979 г., 528 стр. с илл.

Редактор *В. Я. Дубнова*
Техн. редактор *Л. В. Лихачева*
Корректор *Н. Б. Румянцева*

ИБ № 2263

Сдано в набор 06.02.79. Подписано к печати 12.07.79. Бумага 60×90^{1/4}. Тпл. № 1 Литературная гарнитура. Высокая печать. Условн. печ. л. 33 + форзац 0,25. Уч.-изд. л. 31,98 + форзац 0,17. Тираж 18000 экз. Заказ № 83. Цена 1 р. 30 к.

Издательство «Наука»

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

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
-----------------------	---

Часть первая

НЕРЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

§ 1. Введение	13
а) Классическая теория (13). б) Квантовая теория света (14). в) Волновые свойства электронов (19). г) Фазовая скорость (21). д) Групповая скорость и волновые пакеты (22).	
§ 2. Уравнение Шредингера	28
а) Уравнение Гамильтона — Якоби (28). б) Волновое уравнение для электронов (29). в) Физический смысл волновой функции ψ (32). г) Линейные операторы в теории Шредингера (34).	
§ 3. Решение уравнения Шредингера	36
а) Стационарный случай (36). б) Общее решение (37). в) Квантовые ансамбли (40). г) О статистической интерпретации волновой функции (41).	
§ 4. Дискретный и непрерывный спектр уравнения Шредингера	43
а) Потенциальная яма (43). б) Непрерывный спектр (46). в) Метод Борна (47). г) Дельта-функция Дирака (49). д) Нормировка непрерывного спектра на дельта-функцию (55). е) Решение уравнения Пуассона для точечного заряда (57).	
§ 5. Некоторые методы приближенного решения уравнения Шредингера	58
а) Квазиклассическое приближение (58). б) Приближенный метод Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна (метод ВКБ) (60). в) Квантование потенциальной ямы в квазиклассическом приближении (65). г) Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер (туннельный эффект) (68). д) Случай прямоугольного барьера (71). е) Вырывание электронов из металла. Холодная эмиссия (74). ж) Альфа-распад (79). з) Понятие о квазиуровнях (квазидискретный спектр) (83).	
§ 6. Статистическое толкование квантовой механики	87
а) Средние значения операторов (87). б) Вывод соотношения неопределенностей (92). в) Классические и квантовые скобки Пуассона (95). г) Теоремы Эренфеста (100). д) Переход от квантовых уравнений движения к классическим (101).	

§ 7. Линейный гармонический осциллятор	102
а) Осциллятор в классической теории и в приближении ВКБ (103).	
б) Собственные функции и собственные значения энергии (105).	
в) Когерентные состояния (111). г) Элементы теории представлений в квантовой механике (114). д) Различные представления по отношению к зависимости вектора состояния от времени (127).	
§ 8. Теория возмущений	131
а) Постановка задачи (131). б) Основные уравнения стационарной теории возмущений Шредингера (132). в) Первое приближение (133). г) Невырожденный случай (134). д) Вырожденный случай (136). е) Второй порядок теории возмущений. Ангармонический осциллятор (138). ж) Нестационарная теория возмущений (141).	
§ 9. Квантовая теория излучения	143
а) Спонтанные и вынужденные переходы (143). б) Квантование свободного электромагнитного поля (148). в) Вывод коэффициентов Эйнштейна по квантовой теории излучения (156). г) Дипольное, магнитное (дипольное) и квадрупольное излучения (161). д) Излучение гармонического осциллятора (165). е) Понятие о квантовых усилителях и генераторах (167). ж) Основы теории дисперсии (170). з) Комбинационное рассеяние света (176).	
§ 10. Общая теория движения частицы в центрально-симметричном поле	178
а) Уравнение Шредингера в криволинейных ортогональных координатах (178). б) Шаровые функции (181). в) Физический смысл квантовых чисел m и l . Момент количества движения (190). г) Анализ полученных результатов (193).	
§ 11. Решение простейших задач в сферических координатах	194
а) Ротатор (194). б) Правила отбора (197). в) Вырождение по магнитному квантовому числу (201). г) Свободное движение (202). д) Асимптотическое решение в случае короткодействующих сил (205).	
§ 12. Теория водородоподобного атома (проблема Ксплера)	207
а) Радиальное уравнение (207). б) Круговые орбиты (211). в) Эллиптические орбиты (213). г) Исследование вырождения по l для кулоновского поля (218). д) Правила отбора. Спектр излучения водородоподобных атомов (222). е) Учет движения ядра (225). ж) Атом водорода в квазиклассическом приближении (230).	
§ 13. Атом водорода в электрическом поле	231
а) Квантование атома водорода в параболических координатах (231). б) Эффект Штарка (236).	
§ 14. Упругое рассеяние частиц силовым центром	240
а) Борновское приближение (241). б) Рассеяние на потенциале Юкавы (244). в) Парциальные эффективные сечения (247). г) Рассеяние потенциальным барьером (250). д) Рассеяние в кулоновском поле (254).	
§ 15. Метод Редже в теории рассеяния	261
а) Понятие о полюсах Редже (261). б) Резонансы (266).	

- § 16. Атом в магнитном поле 267
 а) Эффект Зеемана (268). б) Спин электрона (271). в) Уравнение Паули (273). г) Разделение спиновых и координатных функций (276).
 д) Электрон в магнитном поле (278). е) Атом водорода в экстремально сильном магнитном поле (282).

Часть вторая

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

- § 17. Скалярное релятивистское волновое уравнение Клейна — Гордона 289
 а) Классическая релятивистская механика и уравнение Клейна — Гордона (289). б) Плотность заряда и плотность тока (290). в) Релятивистская теория водородоподобного атома (без учета спина электрона) (292).
- § 18. Уравнение Дирака 295
 а) «Линеаризация» оператора энергии (295). б) Уравнение Дирака. Плотность заряда и тока (298). в) Трансформационные свойства волновой функции при преобразованиях Лоренца и пространственных вращениях (300).
- § 19. Движение дираковского электрона в поле центральных сил 302
 а) Орбитальный, спиновый и полный моменты количества движения (302). б) Перестановочные соотношения для операторов момента (303). в) Сложение моментов (305). г) Движение частиц, обладающих спином, в поле центральных сил. Ротатор (308). д) Уравнение Дирака в нерелятивистском (паулевском) и слабoreлятивистском приближениях (310). е) Уравнение Дирака для нейтрона и протона (316).
- § 20. Тонкая структура спектра водородоподобного атома 319
 а) Постановка вопроса (319). б) Учет релятивистских и спиновых эффектов (320). в) Исследование тонкой структуры по теории Дирака (324). г) Экспериментальная проверка теории тонкой структуры (327). д) Сверхтонкая структура спектра атома водорода (329). е) Нормальный и аномальный эффект Зеемана (332). ж) Случай сильных магнитных полей. Эффект Пашена — Бака (336).
- § 21. Лэмбовский сдвиг уровней 338
 а) Электромагнитный вакуум (338). б) Метод Вельтона (339).
- § 22. Полное решение уравнения Дирака 343
 а) Решение уравнения Дирака для свободной частицы с учетом положительных и отрицательных энергий (343). б) Исследование спиновых свойств свободного электрона (346). в) Состояния с отрицательной энергией. Дираковская теория «дырок». Открытие позитрона (348). г) Понятие об электрон-позитронном вакууме (351). д) Волновое уравнение для позитрона (353). е) Понятие о теореме Людерса — Паули (354). ж) Волновое уравнение для нейтрино (355). з) Вторичное квантование уравнения Дирака (356).

Часть третья

ТЕОРИЯ МНОГИХ ЧАСТИЦ

- § 23. Теория атома гелия без учета спиновых состояний 363
 а) Основные положения (363). б) Основные уравнения (364). в) Кулоновское взаимодействие электронов (370). г) Вариационный метод (372). д) Получение уравнения Шредингера вариационным методом (375). е) Метод самосогласованного поля Хартри — Фока (376). ж) Исследование обменной энергии (379).
- § 24. Учет спина в гелиеподобных атомах 381
 а) Симметричные и антисимметричные состояния (381). б) Статистики Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна (382). в) Связь Рессела — Саундерса и (jj) -связь (384). г) Волновая функция атома гелия с учетом спина (385). д) Пара-, ортогелий (389). е) Энергетический спектр атома гелия (390).
- § 25. Строение сложных атомов 392
 а) Общие сведения (392). б) Спектр щелочных металлов (396). в) Рентгеновские спектры атомов (405). г) Открытие периодического закона Менделеева (409). д) Заполнение слоев (411). е) Периодичность свойств элементов (413). ж) Статистический метод Томаса — Ферми (416). з) Решение задачи Томаса — Ферми вариационным методом Ритца (420). и) Применение метода Томаса — Ферми к теории периодической системы элементов (422).
- § 26. Молекулярные спектры 426
 а) Адиабатическое приближение (426). б) Спектры двухатомной молекулы (427).
- § 27. Простейшие молекулы 434
 а) Основные виды химической связи (434). б) Гетерополярные молекулы (434). в) Гомеополлярные молекулы (438). г) Спин и симметрия состояний (447). д) Теория валентности (451). е) Силы Ван-дер-Ваальса (454).
- § 28. Некоторые вопросы квантовой теории твердого тела 456
 а) Движение электрона в периодическом поле. Функции Блоха (456). б) Квазимпульс (458). в) Зонная структура спектра энергии (460). г) Случай почти свободных электронов (461). д) Задача Кронига и Пенни (464). е) Свойства электропроводности твердых тел с точки зрения зонной структуры спектра энергии (467). ж) Движение электрона в зоне проводимости. Эффективная масса (471). з) Колебания решетки. Фононы (472). и) Взаимодействие электронов с фононами. Электропроводность (476).
- § 29. Элементарная теория сверхпроводимости 483
 а) Сверхпроводящее состояние (483). б) Квантование магнитного потока в сверхпроводниках (491). в) Туннельный эффект в сверхпроводниках (эффект Джозефсона) (493).

§ 30. Движение электрона в постоянном и однородном магнитном поле	498
а) Волновая функция. (499). б) Спинные состояния (502). в) Спектр энергии. Физический смысл радиального квантового числа (505). г) Квантовая теория синхротронного излучения. Поляризационные эффекты (506). д) Классическая формула Шотта с учетом поляризации синхротронного излучения (511). е) Влияние квантовых флуктуаций на траекторию движения электрона (517). ж) Эффект радиационной самополяризации электронов (519).	
Пояснение к таблице «Периодическая система элементов Д. И. Менделеева»	522
Именной указатель	523
Предметный указатель	525

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга написана на базе лекций, читаемых в течение многих лет на физическом факультете МГУ. Она представляет собой систематическое изложение теоретических основ квантовой механики и некоторых ее приложений.

Квантовая механика, основные законы которой были открыты в период с 1925 по 1928 г., является одним из важнейших разделов современной теоретической физики. Она изучает поведение электронов и других микрочастиц в атомах, молекулах, твердых телах, а также во внешних электромагнитных полях.

В истории развития квантовой теории можно выделить несколько этапов.

Первый из них был связан с накоплением экспериментальных фактов, касающихся равновесного электромагнитного излучения, а также фотоэффекта, эффекта Комптона и т. д. Поскольку эти факты не укладывались в рамки классической электродинамики, то для их объяснения 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.

Опыты Резерфорда по рассеянию α -частиц в веществе послужили основой для создания полуклассической теории атома Бора, которую можно считать началом второго этапа развития квантовой теории.

Наконец, третий этап начинается с появлением целого ряда экспериментальных фактов (дифракция и интерференция пучка электронов), связанных с проявлением корпускулярно-волновых свойств электронов. Первым обобщающим результатом, учитывающим волновые свойства микрочастиц, было уравнение Шредингера (1926 г.), которое явилось развитием волновой гипотезы электронов (волны де Бройля). Несколько раньше (1925 г.) квантовая теория атома была сформулирована Гейзенбергом (матричная механика). Таким образом, если в классической теории свет рассматривался как волна, а электрон — как частица, то в квантовой механике было фактически стерто это различие и было признано, что свет и электроны в соответствующих условиях могут проявлять как корпускулярные, так

и волновые свойства. Так был установлен корпускулярно-волновой дуализм.

Поскольку задачей квантовой механики является изучение реального мира и, прежде всего, простейших форм его движения, определяющих более сложные явления, то она, естественно, связана с общефилософским вопросом познания микромира. Согласно учению В. И. Ленина, наше познание природы, существующей независимо от субъекта, идет по линии асимптотического приближения к истине, и появление новой теории означает не крушение старой, а лишь ее дальнейшее развитие.

Утверждение В. И. Ленина о том, что электрон так же неисчерпаем, как и атом, оказалось той путеводной звездой, которая указывает нам единственно правильный путь развития современной физики элементарных частиц. Таким образом, если в рамках квантовой механики ряд явлений остается необъяснимым, то это свидетельствует о том, что должны возникнуть новые, более совершенные теории, в рамках которых эти явления найдут свое объяснение.

В книгу включены как нерелятивистская теория Шредингера, так и релятивистская теория Дирака, а также теория многих частиц, которые составляют соответственно первую, вторую и третью части книги.

В первой и второй частях мы решили остановиться преимущественно на основных вопросах квантовой механики, которые иллюстрируются характерными примерами. При этом мы стремились ознакомить читателя как с физическим содержанием теории, так и с ее современным математическим аппаратом. Поскольку данная книга в основном соответствует университетскому курсу, то в нее включен также ряд специальных вопросов квантовой механики. Так, при изложении теории водородоподобного атома рассматриваются различные криволинейные ортогональные координаты, в теории гармонического осциллятора вводятся операторы рождения и уничтожения, в теории рассеяния излагается метод комплексных полюсов Редже и т. д. На примере гармонического осциллятора демонстрируется также применение теории представлений квантовой механики. Кроме того, мы решили изложить основы вторичного квантования, без знания которого невозможно понять современную теорию излучения. При этом рассмотрено вторичное квантование как электромагнитного поля, так и дираковского поля электронов.

Третья часть книги посвящена теории многих частиц и, в частности, строению многоэлектронных атомов и простейших молекул. В специальные параграфы выделено изложение основ теории твердого тела. Здесь мы, по необходимости в краткой форме, представили и некоторые современные проблемы теории

твердого тела, как например, сверхпроводимость и связанные с ней физические эффекты. Последний параграф посвящен изложению теории движения и излучения релятивистского электрона в постоянном и однородном магнитном поле (синхротронное излучение).

Настоящий курс рассчитан на студентов физической специальности университетов. Он также может быть использован студентами тех вузов, где читаются основы квантовой механики.

Авторы благодарят Ю. М. Лоскутова, Д. В. Гальцова, А. В. Борисова и М. М. Колесникову за большую помощь, оказанную при написании этой книги. Они сделали ряд существенных замечаний и помогли отредактировать отдельные параграфы.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

НЕРЕЛЯТИВИСТСКАЯ
КВАНТОВАЯ
МЕХАНИКА

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

а) *Классическая теория.* Как известно, завершением развития классической электродинамики является теория Максвелла — Лоренца и классическая механика с учетом релятивистских эффектов.

Согласно классической теории свет представляет собою волны, поведение которых описывается волновыми уравнениями вида

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \nabla^2 \varphi = 0. \quad (1.1)$$

Этому уравнению должны удовлетворять компоненты векторов электрической и магнитной напряженностей поля световой волны, распространяющейся со скоростью света c .

В то же время электроны представляют собою точечные частицы, движущиеся по законам механики под действием силы Лоренца. Их движение описывается или уравнением Ньютона, или уравнением Лагранжа, или уравнением Гамильтона, или, наконец, уравнением Гамильтона — Якоби.

Все эти уравнения должны приводить к одному и тому же результату (они представляют собою, по существу, различные представления уравнения Ньютона) и легко могут быть обобщены на релятивистский случай.

Волновой процесс характеризуется частотой ν и длиной волны λ , которые связаны соотношением $\nu\lambda = c$. Поэтому в простейшем случае плоской волны, распространяющейся вдоль оси x , решение (1.1) имеет вид

$$\varphi = A e^{-2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right)}. \quad (1.2)$$

Вместо обычной частоты ν часто вводят круговую частоту $\omega = 2\pi\nu$, а вместо λ — волновой вектор k . Тогда в случае плоской волны, распространяющейся по направлению k , мы будем иметь

$$\varphi = A e^{-i(\omega t - k r)}. \quad (1.3)$$

Подставляя (1.3) в (1.1), находим

$$\omega = ck, \quad (1.4)$$

т. е. модуль волнового вектора связан с длиной волны λ соотношением

$$\frac{2\pi}{\lambda} = k. \quad (1.5)$$

Свободное движение электрона, рассматриваемого как точечная частица, характеризуется энергией E и импульсом частицы p . Эти величины в нерелятивистском случае связаны соотношением

$$E = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (1.6)$$

В релятивистском случае это соотношение принимает вид

$$E^{\text{рел}} = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}. \quad (1.7)$$

Если масса покоя частицы $m_0 = 0$, то соотношение (1.7) переходит в следующее:

$$E^{\text{рел}} = cp. \quad (1.8)$$

При переходе к нерелятивистскому случаю ($p \ll m_0 c$, т. е. $\beta^2 = \left(\frac{v}{c}\right)^2 \ll 1$) из соотношения (1.7) получим

$$E = E^{\text{рел}} - m_0 c^2 = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (1.9)$$

Если вместо массы покоя m_0 ввести величину

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (1.10)$$

то тогда вместо (1.7) мы можем написать *)

$$E^{\text{рел}} = mc^2, \quad p = mv. \quad (1.11)$$

б) *Квантовая теория света.* Корпускулярные свойства света были впервые обнаружены при изучении так называемого *равновесного излучения*, которое возникает внутри полости, окруженной стенками, нагретыми до некоторой постоянной температуры. Иначе оно часто называется излучением *абсолютно черного тела*.

Рассмотрим спектральную плотность равновесного излучения $\rho(\omega)$, связанную с обычной плотностью электромагнитной энергии $u_{\text{изл}} = \frac{1}{8\pi} (\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2)$ при помощи соотношения

$$u_{\text{изл}} = \int_0^{\infty} \rho(\omega) d\omega. \quad (1.12)$$

*) В дальнейшем значок «рел» сверху у энергии электрона мы чаще всего будем опускать. Читатель по смыслу всегда может догадаться, имеем ли мы дело с релятивистским выражением энергии или с нерелятивистским.

Здесь \mathcal{E} и \mathcal{H} — напряженность, соответственно, электрического и магнитного полей.

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 ω — частота колебаний осциллятора, а \hbar — некоторая постоянная величина, т. е.

$$E_n = n\hbar\omega, \quad (1.13)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Заметим, что Планк записывал соотношение (1.13) несколько иначе:

$$E_n = nh\nu. \quad (1.13a)$$

Последняя запись совершенно эквивалентна (1.13), если учесть, что обычная (не круговая) частота $\nu = \omega/2\pi$, а постоянная $h = 2\pi\hbar$. В дальнейшем выяснилось, что использование ω и \hbar вместо ν и h представляет определенные удобства.

Исходя из формулы (1.13a), Планк получил следующее выражение для спектральной плотности равновесного излучения:

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)}, \quad (1.14)$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Из формулы Планка легко получить формулу для обычной плотности излучения

$$u_{\text{изл}} = \int_0^\infty \rho(\omega) d\omega = \frac{\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3} T^4 = \frac{4\sigma}{c} T^4, \quad (1.15)$$

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

$$\lambda_{\text{макс}} T = \frac{2\pi c \hbar}{4,965 k_B} = b, \quad (1.16)$$

определяющий ту длину волны $\lambda_{\text{макс}}$, которая соответствует максимуму излучения, если от плотности $\rho(\omega)$ перейти к плотности $\rho(\lambda)$.

Поскольку значения постоянной Стефана — Больцмана ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-5}$ г·с⁻³·град⁻⁴), а также постоянной Вина ($b = 0,29$ см·град) были известны из эмпирических данных, Планк нашел численное значение для величины $h = 6,626 \cdot 10^{-27}$ эрг·с, получившей название *постоянной Планка* *), а также и значение для постоянной Больцмана $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг·град⁻¹, причем численное значение для постоянной k_B было известно из других данных (например, из классической статистики, так как постоянная k_B определяет функцию распределения Максвелла — Больцмана $f = Ae^{-E/k_B T}$). Подчеркнем, что дату введения Планком его постоянной (1900 г.) 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

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T, \quad (1.17)$$

приводящую для суммарной плотности излучения к расходящемуся результату:

$$u_{\text{изл}} = \int_0^{\infty} \rho(\omega) d\omega = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega = \infty.$$

Это означает, что, вопреки всем опытным данным, в 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 ($\hbar\omega \ll k_B T$). В области же больших частот ($\hbar\omega \gg k_B T$) она дает явно абсурдный результат, названный Эренфестом «ультрафиолетовой катастрофой». Только после появления квантовой теории Планка «ультрафиолетовая катастрофа» была ликвидирована.

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 скорее приписать только на-

*) Для постоянной $\hbar = h/2\pi$, которая также носит название постоянной П्लाца, получим значение $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-27}$ эрг·с.

гретому телу, т. е. осцилляторам, 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

$$\epsilon = \hbar\omega. \quad (1.18)$$

Для импульса фотона при этом получается соотношение

$$\mathbf{p} = \mathbf{k}^0 \frac{\hbar\omega}{c} = \mathbf{k}^0 \frac{\hbar}{\lambda} = \hbar\mathbf{k}, \quad (1.19)$$

где $\mathbf{k} = \frac{2\pi\mathbf{k}^0}{\lambda}$ — волновой вектор, \mathbf{k}^0 — единичный вектор в направлении импульса фотона, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ — волновое число.

На основе этих представлений Эйнштейном в 1905 г. была построена количественная теория фотоэлектрического эффекта. Это явление, открытое Г. Герцем в 1887 г., было подробно исследовано выдающимся русским физиком А. Г. Столетовым. Одно из проявлений фотоэффекта заключается в том, что при освещении светом достаточно большой частоты искра между двумя заряженными шариками проскакивает при значительно меньшем значении разности потенциалов между ними по сравнению с тем, когда свет отсутствует. Для объяснения этого явления Эйнштейн предложил простое уравнение

$$\frac{m_0v^2}{2} = \hbar\omega - W,$$

представляющее собой баланс энергии и означающее, что кинетическая энергия $\frac{m_0v^2}{2}$ 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 вырываются из металла.

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 ω будет превышать

некоторое предельное значение

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

Весьма убедительно выводы теории фотонов были подтверждены экспериментально в 1923 г. при исследовании рассеяния рентгеновских лучей свободными электронами — *эффекта 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.

Как известно, в классической теории при рассеянии света свободными электронами его частота не изменяется ($\omega' = \omega$). Может уменьшиться лишь интенсивность падающего пучка, так как часть энергии идет на раскачку электронов. По квантовой же теории часть энергии фотона $\varepsilon = \hbar\omega$ передается электрону, и поэтому энергия рассеянного фотона $\varepsilon' = \hbar\omega'$, а вместе с тем и его частота, вообще говоря, должны быть несколько меньше ($\varepsilon' < \varepsilon$, $\omega' < \omega$).

Чтобы найти зависимость частоты от угла рассеяния, напишем законы сохранения энергии и импульса, рассматривая не только электроны, но и фотоны как частицы (см. рис. 1.1):

$$\hbar\omega - \hbar\omega' = c^2(m - m_0), \quad \hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{k}' = m\mathbf{v}. \quad (1.20)$$

Здесь m_0 и $m = m_0/\sqrt{1 - \beta^2}$ — масса электрона соответственно до (электрон покоится) и после столкновения, v — его скорость,

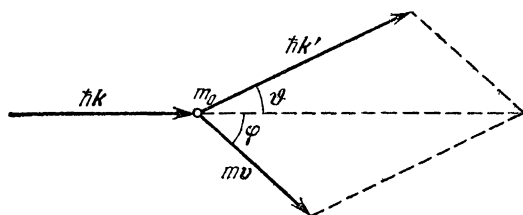


Рис. 1.1. Рассеяние света на свободном электроне (эффект Комптона).

$\beta = v/c$, $\hbar\mathbf{k} = \hbar\omega/c$ и $\hbar\mathbf{k}' = \hbar\omega'/c$ — импульс фотона соответственно до и после рассеяния.

Перепишем уравнения (1.20) в виде

$$\omega - \omega' = \frac{c^2}{\hbar}(m - m_0), \quad \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \frac{m\mathbf{v}}{\hbar}. \quad (1.21)$$

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

$$\omega\omega'(1 - \cos \vartheta) = \frac{m_0c}{\hbar}(c\omega - c\omega'). \quad (1.22)$$

Замечая далее, что $\lambda = 2\pi c/\omega$ и $\lambda' = 2\pi c/\omega'$, после деления (1.22) на $\omega\omega'$ находим выражение для увеличения длины волны рассеянного света

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\phi}{2}, \quad (1.23)$$

где λ_0 — комптоновская длина волны электрона

$$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{m_0c} = \frac{h}{m_0c} = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ см.} \quad (1.24)$$

Таким образом, мы видим, что с точки зрения квантовых представлений длина волны рассеянного света λ' должна быть больше начальной λ ($\lambda' > \lambda$), так как $\omega' < \omega$. Это увеличение тем существеннее, чем больше угол рассеяния ϕ . Поскольку комптоновская длина волны λ_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)

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim \frac{\lambda_0}{\lambda} \sim 10^{-5} = 10^{-3}\%, \quad (1.25)$$

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

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} \sim 10^{-1} = 10\%. \quad (1.26)$$

в) *Волновые свойства электронов.* Согласно гипотезе де Бройля поток свободных электронов, обладающих энергией E и импульсом p , связанными между собою соотношениями (1.7) и (1.11), должен обладать и волновыми свойствами.

Соответствующая частота и длина волны должны быть равны

$$E = \hbar\omega, \quad \lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.27)$$

Длина волны λ для пучка электронов получила название *дебройлевской*. Таким образом, соотношения Эйнштейна, сформулированные им для фотонов, обобщаются и на электроны, т. е. носят универсальный характер. В том и другом случаях мы можем их записать в виде:

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k. \quad (1.28)$$

Прежде всего определим порядок величины дебройлевской длины волны, которую практически можно получить для пучка 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 в вакууме ускоряются, проходя некоторую разность потенциалов между электродами. Скорость электронов v может быть найдена из соотношения

$$\frac{m_0 v^2}{2} = \frac{e_0 \Phi}{300}, \quad (1.29)$$

где Φ — потенциал между катодом и анодной сеткой, выраженный в вольтах, а e_0 — значение заряда электрона. С помощью (1.27) находим соответствующую дебройлевскую длину волны

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h \sqrt{150}}{\sqrt{m_0 e_0 \Phi}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{\Phi}} \text{ см.} \quad (1.30)$$

Заметим, что выбор величины потенциала Φ ограничен некоторым минимальным значением 15—20 В. Такой потенциал должен сообщить электронам энергию, большую, чем энергия хаотического движения 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 Лауэ), был выбран кристалл, постоянная решетки которого соизмерима с длиной дебройлевской волны λ . Обобщая методику, разработанную Дебаем — Шеррером для рентгеновских лучей, на случай электронных волн, П. С. Тартаковский и Г. П. Томсон (1928) пропустили через поликристаллическую пленку на 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.

Следует заметить, что формула де Бройля применима не только к электронам, но и к другим частицам, например протонам и нейтронам, 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.

*) См.: Тартаковский П. С. Экспериментальные основания волновой механики. — Л. — М.: ГТТИ, 1932.

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 волны де Бройля 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 Бройля 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*). 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). Этот принцип использован в электронных микроскопах.

г) *Фазовая скорость*. Как известно, движение монохроматической плоской волны вдоль оси x можно описать функцией

$$\varphi = Ae^{-i(\omega t - kx)}. \quad (1.31)$$

Скорость распространения волны может быть найдена как скорость перемещения постоянной фазы

$$\omega t - kx = \text{const}. \quad (1.32)$$

Тогда, если время изменится на величину Δt , то для того, чтобы соблюдалось условие (1.32), координата должна измениться на величину Δx , которая может быть найдена из равенства

$$\omega(t + \Delta t) - k(x + \Delta x) = \omega t - kx,$$

*) 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, используется также протонный микроскоп, разрешающая сила которого превышает разрешающую силу электронного микроскопа.

т. е.

$$\omega \Delta t - k \Delta x = 0. \quad (1.33)$$

Отсюда находим скорость распространения постоянной фазы, получившую название *фазовой скорости*

$$u = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\omega}{k}. \quad (1.34)$$

В частности, как для света, так и для электронов имеем (см. (1.7))*)

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}}{\hbar}, \quad k = \frac{p}{\hbar}, \quad (1.35)$$

т. е. фазовая скорость фотонов ($m_0 = 0$), как и следовало ожидать, равна скорости света

$$u = \frac{\omega}{k} = c. \quad (1.36)$$

Для того чтобы определить фазовую скорость в случае электрона, движущегося со скоростью v , можно вместо (1.35) написать (см. (1.11))

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{mc^2}{\hbar}, \quad k = \frac{mv}{\hbar}. \quad (1.37)$$

Тогда фазовая скорость должна быть равна

$$u = \frac{c^2}{v} > c, \quad (1.38)$$

т. е. она становится больше скорости света, поскольку $v < c$. Результат (1.38) говорит о том, что фазовая скорость не может соответствовать движению частицы или же переносу какой-либо энергии.

д) *Групповая скорость и волновые пакеты.* Согласно принципу суперпозиции сумма (или интеграл) частных решений $\varphi_i(x, t)$ (или их линейная комбинация) также должны быть решением волнового уравнения, т. е.

$$\varphi(x, t) = \sum_i C_i \varphi_i(x, t), \quad (1.39)$$

где C_i — некоторые постоянные коэффициенты, которые, не нарушая общности, можно положить равными единице ($C_i = 1$).

Принцип суперпозиции имеет место лишь для линейных волновых уравнений, как, например, для уравнений классической

*) При исследовании фазовой и групповой скоростей для энергии E мы будем писать релятивистское выражение. Тогда ее связь с импульсом p имеет место не только для электронов, но и для фотонов.

электродинамики, описывающих распространение электромагнитных волн в вакууме, или для уравнения Шредингера, которое описывает движение электронов (см. ниже). Для нелинейных уравнений, например уравнений Эйнштейна для гравитационного поля или уравнений нелинейной оптики, принцип суперпозиции не выполняется. Волны де Бройля, по предположению, являются линейными, и поэтому для них принцип суперпозиции оказывается справедливым.

Введем теперь понятие групповой скорости. Как известно, реальный волновой процесс не может быть чисто монохроматическим ($k = \text{const}$). Он всегда должен обладать определенной шириной, т. е. состоит из набора волн, обладающих, например, близкими волновыми числами, а вместе с тем и частотами.

С помощью набора волн можно построить так называемый *волновой пакет*, амплитуда которого отлична от нуля лишь в небольшой области пространства, которую естественно можно связать с местоположением частицы. Найдем скорость распространения максимума амплитуды волнового пакета, которая и получила название *групповой скорости*. Для примера образуем волновой пакет из набора плоских волн, для которых волновое число изменяется в пределах от $k_0 - \frac{\Delta k}{2}$ до $k_0 + \frac{\Delta k}{2}$. Ради простоты предположим, что каждая из этих волн имеет постоянную амплитуду $A/\Delta k = \text{const}$. Тогда согласно принципу суперпозиции (1.39) общая волновая функция должна равняться сумме или интегралу этих плоских волн

$$\varphi(x, t) = \frac{A}{\Delta k} \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{-i(\omega t - kx)} dk. \quad (1.40)$$

Частота ω в данной задаче является функцией волнового числа k . Если эту зависимость пока что не конкретизировать, то тогда, раскладывая частоту ω в ряд Тейлора, будем иметь

$$\omega(k) = \omega(k_0) + (k - k_0)\omega'(k_0) + \frac{(k - k_0)^2}{2}\omega''(k_0) + \dots \quad (1.41)$$

или

$$\omega(k) = \omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \dots$$

Если мы ограничимся членами первого порядка малости, то тогда будем иметь

$$\omega(k) = \omega_0 + (k - k_0)\omega'_0 + \dots, \quad (1.42)$$

причем отброшенный член, который определяет предел точности нашего разложения, равен

$$\omega_2 = \frac{(k - k_0)^2}{2} \omega_0'' \sim (\Delta k)^2 \omega_0'' \quad (1.43)$$

Подставляя (1.42) в (1.40), найдем:

$$\varphi(x, t) = B e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)}, \quad (1.44)$$

причем коэффициент B равняется

$$B = \frac{A}{\Delta k} \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{-i(k - k_0)(\omega_0' t - x)} dk = A \frac{\sin \xi}{\xi}, \quad (1.45)$$

где

$$\xi = \frac{\Delta k}{2} (x - \omega_0' t). \quad (1.46)$$

Отсюда видно (см. (1.33)), что амплитуда B будет распространяться со скоростью

$$\bar{u} = \omega_0' = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0}, \quad (1.47)$$

получившей название *групповой*.

Если не использовать соотношения (1.35), то групповая скорость равна

$$\bar{u} = \frac{dE}{dp}. \quad (1.48)$$

В частности, для фотонов ($m_0 = 0$) групповая скорость, так же как и фазовая, равна скорости света в вакууме

$$\bar{u} = u = c. \quad (1.49)$$

Для дебройлевских волн мы будем иметь, учитывая (1.37),

$$\bar{u} = \frac{c^2 p}{E} = v, \quad (1.50)$$

т. е. групповая скорость совпадает со скоростью движения частицы.

Рассмотрим далее пространственное распределение волнового пакета. Полагая $t = 0$, имеем согласно (1.46)

$$\xi = \frac{\Delta k}{2} x. \quad (1.51)$$

Квадрат амплитуды волнового пакета

$$B^2 = A^2 \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \quad (1.52)$$

достигает главного максимума в точке $\xi = 0$

$$B^2(0) = A^2. \quad (1.53)$$

Относительные максимумы для B^2 в остальных точках $\xi = \pm \frac{3\pi}{2}$, $\pm \frac{5\pi}{2}$ и т. д. будут резко уменьшаться:

$$B^2\left(\pm \frac{3\pi}{2}\right) = \frac{4}{9\pi^2} A^2 \sim \frac{1}{20} A^2,$$

$$B^2\left(\pm \frac{5\pi}{2}\right) = \frac{4}{25\pi^2} A^2 \sim \frac{1}{60} A^2, \text{ и т. д.,}$$

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

Учитывая все это, можно считать, что область локализации основной части волнового пакета Δx находится в окрестности главного максимума. Практически эта область не меньше, чем половина расстояния между первыми нулями функции $\xi(\pm\pi)$, т. е. $\Delta\xi = \pi$.

Отсюда согласно (1.51) имеем

$$\frac{\Delta k \cdot \Delta x}{2} \geq \pi, \quad (1.54)$$

т. е. ширина волнового пакета Δx связана с интервалом волновых чисел Δk соотношением

$$\Delta k \cdot \Delta x \geq 2\pi. \quad (1.55)$$

Для наглядной иллюстрации приведем графики дебройлевских волн при $t=0$ как для монохроматической волны

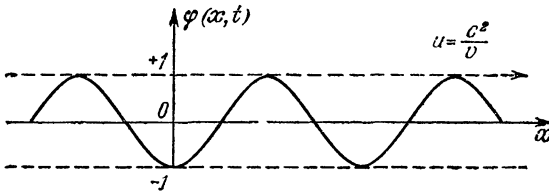


Рис. 1.2. Форма монохроматической волны при $t=0$. Амплитуда указана штриховой линией, волна — сплошной.

(рис. 1.2), так и для группы волн (волновой пакет) (рис. 1.3). Для простоты положим амплитуду $A = 1$.

Поскольку для монохроматической волны $\Delta k = 0$, $\frac{\sin \xi}{\xi} = 1$, то по оси абсцисс (см. рис. 1.2) мы откладываем координату x . Фазовая скорость равна u .

Для группы волн по оси абсцисс мы откладываем ξ . Амплитуда $\frac{\sin \xi}{\xi}$ ($\xi = \frac{\Delta k}{2} x$) изображена пунктирной линией, а волновая функция — сплошной. Мы видим, что волновая функция практически сосредоточена в главном максимуме $\Delta \xi \sim \pi$. Волновая функция распространяется с фазовой скоростью $u = \frac{c^2}{v}$, а амплитуда с групповой $\bar{u} = v$.

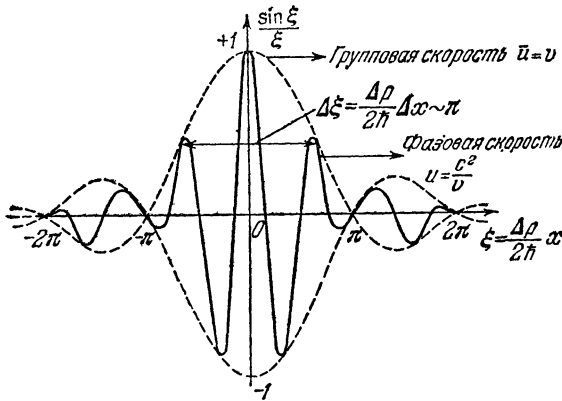


Рис. 1.3. Форма волнового пакета при $t=0$ для дебройлевских волн ($\Delta k = \frac{\Delta p}{\hbar}$). Амплитуда $\frac{\sin \xi}{\xi}$ указана штриховой линией, волна — сплошной.

Аналогичным способом мы можем исследовать временную локализацию волнового пакета.

Полагая в (1.46) $x = 0$, найдем

$$\xi = -\frac{\Delta k}{2} \frac{d\omega}{dk} t = -\frac{\Delta \omega}{2} t. \quad (1.56)$$

Проводя рассуждения, аналогичные предыдущим, мы из равенства (1.56) получаем

$$\Delta \omega \cdot \Delta t \geq 2\pi. \quad (1.57)$$

Выражения (1.54) и (1.57) имеют место для любых волновых процессов (линейных). В частности, выражение (1.57) хорошо известно из оптики и связывает ширину спектральной линии с длительностью излучения.

Член второго порядка малости (см. (1.43)), который мы отбросили в разложении (1.41), определяет время расплывания волнового пакета. В самом деле, когда величина $\omega_0 t$ становится порядка 2π , линейное разложение (1.42), входящее под знаком $\sin \xi$, теряет свой смысл,

Если волновой пакет образован в момент $t = 0$, то тогда имеем $t = \Delta t$, где величина Δt равна искомому времени расплывания. Из соотношения (1.43) находим

$$(\Delta k)^2 \frac{d^2 \omega}{dk^2} \Delta t \sim 2\pi,$$

т. е.

$$\Delta t \sim \frac{2\pi}{(\Delta k)^2 \frac{d^2 \omega}{dk^2}}. \quad (1.58)$$

Если воспользоваться соотношением (1.55), имеем

$$\Delta t \sim \frac{(\Delta x)^2}{2\pi \frac{d^2 \omega}{dk^2}}. \quad (1.59)$$

Напишем выражения (1.55), (1.57) и (1.59) для дебройлевских волн пучка электронов.

С помощью соотношений (1.35) мы можем их представить соответственно в виде

$$\Delta p \cdot \Delta x \gtrsim h, \quad (1.60)$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim h \quad (1.61)$$

и

$$\Delta t \sim \frac{(\Delta x)^2}{2\pi \hbar \frac{d^2 E}{dp^2}}. \quad (1.62)$$

Соотношение (1.60) называют обычно *соотношением неопределенностей* Гейзенберга. Из него следует, что чем уже Δp , тем шире Δx . В частности, для монохроматической волны $\Delta p \rightarrow 0$ величина $\Delta x \rightarrow \infty$ (см. рис. 1.2), где амплитуда во всем пространстве имеет одно и то же значение, т. е. положение частицы (одномерный случай) во всем пространстве — равновероятное. Выражение (1.60) легко обобщить и на трехмерный случай. Тогда оно будет иметь место не только для координаты x , но и для координат y и z (три соотношения). Более точный вывод соотношения неопределенностей мы произведем ниже.

Выражение (1.61) получило название четвертого соотношения неопределенностей.

Исследуем, наконец, время расплывания волнового пакета, определяемое равенством (1.62).

В частном случае фотонов $E = cp$. Поэтому $\frac{d^2 E}{dp^2} = 0$, а время расплывания волнового пакета обращается в бесконечность ($\Delta t \rightarrow \infty$), т. е. пакет фактически не расплывается.

Для дебройлевских волн, т. е. для частиц с массой покоя, отличной от нуля, получаем из (1.35)

$$\frac{dE}{dp} = \frac{c^2 p}{E} = \frac{c^2 p}{mc^2} = \frac{p}{m}.$$

Если мы ограничимся рассмотрением нерелятивистского случая ($m = m_0$), то будем иметь

$$\frac{d^2 E}{dp^2} = \frac{1}{m_0}. \quad (1.63)$$

Тогда для времени расплывания волнового пакета находим выражение

$$\Delta t \sim \frac{m_0}{h} (\Delta x)^2. \quad (1.64)$$

В случае макроскопической частицы, масса которой равна, например, 1 г, а размер $\Delta x \sim 0,1$ см, время расплывания чрезвычайно велико:

$$\Delta t \sim 10^{25} \text{ с.} \quad (1.65)$$

В случае же электрона $m_0 \sim 10^{-27}$ г, $\Delta x \sim 10^{-8}$ см (размеры атома) волновой пакет расплывается практически мгновенно

$$\Delta t \sim 10^{-17} \text{ с,} \quad (1.66)$$

т. е. для описания электрона в атоме мы должны использовать волновое уравнение.

Явления, которые подтверждают волновые свойства электронов, были упомянуты нами выше.

После того как мы рассмотрели качественную картину связи корпускулярных и волновых свойств, мы перейдем к строгим уравнениям, описывающим волновые свойства электронов. В последующих параграфах этой главы мы рассмотрим волновое уравнение Шредингера, с помощью которого можно исследовать движение электронов с нерелятивистскими скоростями.

§ 2. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

а) *Уравнение Гамильтона — Якоби.* Как известно, в классической механике движение частицы можно описать, задав ее функцию Гамильтона $H = H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ и решив соответствующие канонические уравнения при определенных начальных условиях. Если H не зависит от времени явно, т. е. $\partial H / \partial t = 0$, то канонические уравнения имеют интеграл — *интеграл энергии*

$$H = E, \quad (2.1)$$

где E — энергия частицы, а функция Гамильтона при наличии потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ равна

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

(\mathbf{p} — импульс частицы, m_0 — ее масса). Функция Гамильтона (2.2) соответствует нерелятивистскому случаю, когда скорость $v = p/m_0$ частицы много меньше по величине скорости света ($v \ll c$).

С другой стороны, для описания движения частицы можно воспользоваться уравнением Гамильтона — Якоби. Для этого рассматривают действие частицы как функцию конечного положения частицы \mathbf{r} и времени t

$$S(\mathbf{r}, t) = \int_0^t L dt, \quad (2.3)$$

где $L = L(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ — функция Лагранжа частицы ($L = \mathbf{v}\mathbf{p} - H$). Частные производные определенной таким образом функции действия $S(\mathbf{r}, t)$, как известно, равны

$$\nabla S = \mathbf{p}, \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H. \quad (2.5)$$

После подстановки в функцию Гамильтона (2.2) значения импульса (2.4) соотношение (2.5) приводит к уравнению

$$-\frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2m_0} (\nabla S(\mathbf{r}, t))^2 + V. \quad (2.6)$$

Это дифференциальное уравнение для S носит название *уравнения Гамильтона — Якоби*.

В том случае, когда потенциальная энергия V не зависит от времени, уравнение (2.6) имеет интеграл

$$S(\mathbf{r}, t) = -Et + S(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Подставляя это выражение для $S(\mathbf{r}, t)$ в уравнение (2.6), для определения функции $S(\mathbf{r})$ получаем следующее уравнение:

$$E = \frac{1}{2m_0} (\nabla S(\mathbf{r}))^2 + V(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

называемое *стационарным уравнением Гамильтона — Якоби*.

б) *Волновое уравнение для электронов*. Для того чтобы учесть волновые свойства электронов, характеризующиеся дебройлевской длиной волны λ , необходимо произвести обобщение уравнения Гамильтона — Якоби, записав *волновое уравнение*

Шредингера. О строгом выводе подобного уравнения не может быть и речи. Его следует рассматривать как некое постулированное уравнение

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + V\psi, \quad (2.9)$$

где ψ — волновая функция, физический смысл которой будет выяснен ниже.

Для комплексно-сопряженного уравнения Шредингера имеем

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi^* + V\psi^*. \quad (2.10)$$

Уравнение Шредингера должно удовлетворять ряду предельных условий. Прежде всего при $\hbar \rightarrow 0$ оно должно переходить в уравнение Гамильтона — Якоби, т. е. волновые свойства электронов должны исчезать. В справедливости такого перехода легко убедиться, если вместо волновой функции ψ ввести функцию S при помощи соотношения

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{(i/\hbar)S(\mathbf{r}, t)}. \quad (2.11)$$

Учитывая равенства

$$\begin{aligned} \nabla \psi &= \frac{i}{\hbar} (\nabla S) \psi, \\ \nabla^2 \psi &= -\frac{1}{\hbar^2} (\nabla S)^2 \psi + \frac{i}{\hbar} (\nabla^2 S) \psi, \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right) \psi, \end{aligned} \quad (2.12)$$

преобразуем уравнение (2.9). Поскольку волновая функция ψ в результате данного преобразования должна входить во все члены лишь множителем, мы ее можем сократить. Тогда получаем:

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m_0} (\nabla S)^2 - \frac{i\hbar}{2m_0} \nabla^2 S + V. \quad (2.13)$$

Полагая в последнем уравнении $\hbar \rightarrow 0$, находим уравнение Гамильтона — Якоби (2.6), причем функция S в данном предельном случае представляет собой функцию действия.

Уравнение (2.13) совершенно эквивалентно уравнению Шредингера. Если бы нам удалось решить точно уравнение (2.13), то мы могли бы найти и волновую функцию.

Второй предельный случай, который мы хотим рассмотреть на базе уравнения (2.9), — это случай *свободного движения*.

Когда потенциальная энергия отсутствует ($V = 0$), уравнение (2.9) допускает точное решение,

Волновая функция в этом случае равна

$$\psi = Ae^{-i(\hbar)(Et-pr)}. \quad (2.14)$$

Подставляя (2.14) в (2.9), получим известное классическое соотношение между энергией и импульсом частицы при отсутствии внешних сил:

$$E = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (2.15)$$

В случае, если ось x мы направим по импульсу p , то будем иметь

$$\psi = Ae^{-i(\hbar)(Et-px)}.$$

Принимая во внимание, что движение плоской волны определяется соотношением

$$\psi = Ae^{-i(\omega t - kx)} = Ae^{-2\pi i \left(vt - \frac{x}{\lambda} \right)}, \quad (2.16)$$

найдем

$$E = \hbar\omega = h\nu, \quad p = \hbar k.$$

Отсюда для одномерного движения получаем известное выражение для дебройлевской длины волны:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v}. \quad (2.17)$$

Переход от уравнения Шредингера к уравнению Гамильтона — Якоби эквивалентен в теории света переходу от волнового уравнения к уравнению эйконала, т. е. к геометрической оптике.

Заметим, что волновое уравнение для фотонов содержит вторую производную по времени, в то время как в уравнение Шредингера входит первая производная по времени. Это связано с тем обстоятельством, что уравнение Шредингера описывает движение нерелятивистской частицы, в то время как фотоны всегда являются релятивистскими. Если же исходить из релятивистского соотношения между энергией и импульсом (см. (1.7)), то тогда релятивистское волновое уравнение принимает вид (свободная частица)

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{c^2 \partial t^2} = -\hbar^2 \nabla^2 \psi + \hbar^2 m_0^2 c^2 \psi.$$

Полагая $m_0 = 0$, мы найдем волновое уравнение для фотонов. Уравнение же Шредингера из него получается, если мы положим $E^{\text{реп}} = E + m_0 c^2$ и предположим, что $p \ll m_0 c$, тогда можно отбросить члены второго порядка малости $\left(\frac{v}{c}\right)^2$.

Таким образом, уравнение Шредингера удовлетворяет необходимым предельным условиям. При $\hbar = 0$, т. е. когда мы

можем пренебречь дебройлевской длиной волны, оно переходит в уравнение Гамильтона — Якоби. Свободное же движение электронов является волновым с длиной волны, определяемой формулой де Бройля.

Заметим, что, когда потенциальная энергия не зависит от времени, в уравнении Шредингера мы можем сделать замену

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-(i/\hbar)Et} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

Тогда волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ будет удовлетворять *стационарному уравнению Шредингера*

$$E\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V\psi(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

которое при $\hbar \rightarrow 0$ переходит в стационарное уравнение Гамильтона — Якоби (см. (2.8)).

в) Физический смысл волновой функции ψ . Для того чтобы выяснить физический смысл волновой функции ψ , или, точнее, выяснить вопрос, какую ей можно дать интерпретацию, найдем *плотность заряда ρ и плотность тока \mathbf{j}* , которые связаны между собою *уравнением непрерывности **)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (2.20)$$

Для этого умножим уравнения Шредингера (2.9) и (2.10) соответственно на волновые функции ψ^* и ψ и, вычитая одно равенство из другого, найдем

$$\frac{\partial \psi^* \psi}{\partial t} + \frac{i\hbar}{2m_0} \nabla \cdot (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) = 0. \quad (2.21)$$

В последнем уравнении волновая функция зависит и от \mathbf{r} , и от t . Соотношение (2.21) можно записать также в виде

$$\frac{\partial \psi^* \psi}{\partial t} + \frac{i\hbar}{2m_0} \operatorname{div} (\psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi) = 0. \quad (2.22)$$

*) Уравнение непрерывности выражает собою закон сохранения заряда. В самом деле, умножая (2.20) на d^3x и интегрируя полученное соотношение по всему пространству, мы найдем

$$\frac{d}{dt} \int \rho d^3x = - \int \operatorname{div} \mathbf{j} d^3x = - \oint_S (\mathbf{j} d\mathbf{S}),$$

где поверхность S удалена на бесконечность, так как охватывает весь объем. Предполагая, что на бесконечности токи отсутствуют, мы найдем, что полный заряд остается величиной постоянной:

$$\int \rho d^3x = e = \text{const.}$$

Умножая (2.22) на элемент объема d^3x и интегрируя по всему пространству, имеем:

$$\frac{d}{dt} \int \psi^* \psi d^3x = 0, \quad (2.23)$$

или

$$\int \psi^* \psi d^3x = \text{const.} \quad (2.24)$$

Поскольку уравнение Шредингера — линейное, то волновая функция ψ определена с точностью до постоянного численного коэффициента. Мы всегда можем выбрать его так, чтобы нормировочный интеграл (2.24) равнялся единице *)

$$\int \psi^* \psi d^3x = 1. \quad (2.25)$$

При этом еще остается произвол относительно умножения волновой функции на постоянный фазовый множитель, по модулю равный единице:

$$\psi \rightarrow \psi' = e^{i\alpha} \psi, \quad \psi^* \rightarrow \psi'^* = e^{-i\alpha} \psi^*,$$

где α — постоянное действительное число ($|e^{i\alpha}| = 1$). Заменяя ψ на $\psi' = e^{i\alpha} \psi$ и ψ^* на $e^{-i\alpha} \psi^*$, мы видим, что равенство (2.22) не нарушается и интеграл (2.25) не меняет своего значения.

Сопоставляя уравнение (2.22) с (2.20) и полагая заряд электрона равным e , находим для плотности заряда и для плотности тока, соответственно, выражения

$$\begin{aligned} \rho &= e\psi^* \psi, \\ j &= \frac{\hbar e}{2m_0} (\psi \text{ grad } \psi^* - \psi^* \text{ grad } \psi). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Таким образом, квадратичные комбинации волновых функций ψ и ψ^* (2.26) удовлетворяют уравнению непрерывности (2.20), известному еще в классической физике. Однако имеется принципиальное различие в интерпретации этого уравнения в квантовой и классической физике.

В классической физике существует возможность проследить за движением отдельных частиц постольку, поскольку известны их траектории. Поэтому в уравнении непрерывности типа (2.20)

*) Соотношение (2.25) имеет место для дискретного спектра, когда волновая функция на бесконечности обращается в нуль. В случае же непрерывного спектра на волновую функцию накладываются специфические граничные условия такие, которые также приводят к соотношению (2.25), хотя волновая функция на бесконечности в нуль и не обращается. Возможна в этом случае также и другая нормировка (более подробно см. § 4).

ρ понимается как плотность числа частиц, а j — как плотность потока частиц материи.

В квантовой механике, напротив, импульс и местоположение частицы в каждый момент времени t одновременно не известны точно. Соответствующие неточности находятся из соотношения неопределенностей. Поэтому для волновой функции ψ , описывающей состояние частицы (или в общем случае — квантовой системы), принимается вероятностная интерпретация, предложенная Борном. Согласно Борну произведение $\psi^*(r)\psi(r)$ следует понимать как *плотность вероятности* нахождения частицы в точке пространства с радиус-вектором r . Это означает, что квантовая механика даже для одной частицы является вероятностной теорией.

Умножая $\psi^*\psi = |\psi|^2$ на элемент объема d^3x , получим $|\psi|^2 d^3x$ — вероятность обнаружить частицу в области пространства объемом d^3x вокруг точки r . Равенство (2.25) при этом означает, что частица обязательно находится в какой-то из точек пространства и поэтому полная вероятность всех значений ее координат равна единице.

г) *Линейные операторы в теории Шредингера.* Введем понятие линейных операторов, с помощью которых запишем уравнение Шредингера.

Линейные операторы при действии на обычные функции $f(r)$ должны обладать следующими свойствами:

$$M(f_1 + f_2) = Mf_1 + Mf_2, \quad MCf = CMf, \quad (2.27)$$

где C — постоянное число.

В качестве линейных операторов можно выбрать, например, операцию дифференцирования*) или умножения на обычные функции**).

Если сравнить обычное классическое уравнение (см. (2.1) и (2.2)) с волновым уравнением Шредингера (см. (2.9)), то для перехода от классического уравнения к волновому необходимо энергию E заменить оператором энергии:

$$E \rightarrow \hat{E} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}, \quad (2.28)$$

а импульс \mathbf{p} — оператором импульса:

$$\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (2.29)$$

*) Операторы, связанные с дифференцированием, мы будем обозначать прямым шрифтом.

**) Обычные функции мы не будем обозначать прямым шрифтом.

и подставить эти операторы в классическое уравнение. Тогда будем иметь

$$E = \frac{1}{2m_0} p^2 + V(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

Сами по себе операторы, т. е. в данном случае символы дифференцирования, лишены какого бы то ни было физического содержания. Поэтому, чтобы соотношение (2.30) приобрело физический смысл, необходимо подействовать операторами на волновую функцию ψ .

Тогда вместо (2.30) получится уравнение для ψ

$$E\psi = H\psi, \quad (2.31)$$

где для оператора функции Гамильтона имеем

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

Подставляя в (2.31) операторы (2.28) и (2.29), получим уравнение Шредингера (2.9). Заметим, что замена энергии и импульса в классических уравнениях их операторными значениями (2.28) и (2.29) имеет универсальный характер. Такой заменой можно получить волновое уравнение при наличии магнитного поля, а также и в релятивистском случае. Так, например, волновое уравнение для нерелятивистской частицы с зарядом e при наличии электромагнитного поля, характеризуемого векторным потенциалом \mathbf{A} и скалярным потенциалом Φ , должно быть получено из уравнения Шредингера в свободном случае путем замены операторов E и \mathbf{p} следующими операторами: $E \rightarrow E - e\Phi$, $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$. В результате находим уравнение

$$E\psi = \left[\frac{1}{2m_0} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi \right] \psi. \quad (2.33)$$

Если подействовать оператором энергии на монохроматическую волну (2.18), соответствующую волновой функции свободного движения, то оказывается, что она удовлетворяет уравнению на собственные значения

$$E\psi = E\psi, \quad (2.34)$$

где E является собственным значением оператора энергии. Точно так же в случае свободного движения волновая функция (2.18) удовлетворяет уравнению на собственные значения для оператора импульса

$$\mathbf{p}\psi = \mathbf{p}\psi, \quad (2.35)$$

где \mathbf{p} — собственное значение импульса.

Таким образом, полученные выше соотношения фактически оправдывают выбор (2.28) и (2.29) для операторов энергии и импульса.

§ 3. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

а) *Стационарный случай.* Стационарное уравнение Шредингера (2.19), которое имеет место, когда потенциальная энергия не зависит от времени, запишем в виде

$$\nabla^2\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E - V(\mathbf{r}))\psi = 0. \quad (3.1)$$

В уравнении (3.1) потенциальная энергия $V(\mathbf{r})$ задается как функция координат. Наша задача заключается в том, чтобы найти энергию E и волновую функцию ψ . На волновую функцию как на решение, удовлетворяющее уравнению второго порядка типа Штурма — Лиувилля, должны быть наложены следующие условия. Она должна быть непрерывна, иметь непрерывную производную. Это приводит к тому, что заряд и плотность тока (см. (2.26)) также должны быть непрерывными. Кроме того, волновая функция должна быть однозначной и конечной во всем пространстве, а также удовлетворять определенным граничным условиям. В случае дискретного спектра, когда на бесконечности ($r \rightarrow \infty$) $V > E$, волновая функция стремится к нулю ($\psi \rightarrow 0$).

Эти требования приводят к тому, что решение волнового уравнения (3.1) существует лишь при определенных значениях параметра. В данном случае таким параметром является энергия E , а возможные ее значения, получившие название собственных, определяют *энергетические уровни* системы:

$$E_1, E_2, E_3, \dots, E_n, \dots \quad (3.2)$$

Соответствующие этим значениям решения волнового уравнения

$$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n, \dots \quad (3.3)$$

называют *собственными функциями*, а нумерующие их числа n обычно называют *квантовыми числами*.

Собственные значения и собственные функции нумеруются одним квантовым числом для одномерного случая (например, движение вдоль оси x). В трехмерном случае волновые функции ψ зависят от трех квантовых чисел. Собственные же значения энергии E также могут зависеть от трех квантовых чисел, хотя бывают случаи, когда энергия зависит от двух квантовых чисел или даже от одного. В последних случаях мы имеем так называемую *вырожденную* систему, когда одному и тому же уровню энергии соответствует несколько волновых функций. Та-

ким образом, в общем случае под n можно понимать несколько квантовых чисел.

Согласно (3.1) собственные значения и собственные функции связаны между собою уравнением

$$\nabla^2 \psi_n + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E_n - V) \psi_n = 0, \quad (3.4)$$

или

$$(E_n - H) \psi_n = 0, \quad (3.5)$$

где оператор функции гамильтона H определяется соотношением (2.32).

Определение собственных значений для энергии E представляет собою квантование энергетического спектра, на необходимость которого для гармонического осциллятора впервые указал Планк (см. (1.13)). В полуклассической теории Бора квантование производилось на основе *постулата устойчивых состояний*, в то время как из уравнения Шредингера энергетический спектр (3.2) получается совершенно автоматически.

Определив энергетический спектр, мы можем частоту излучения найти как результат перехода из состояния n в состояние n' ($E_{n'} < E_n$). Рассматривая при этом фотон как частицу с энергией $\hbar\omega$, мы можем написать закон сохранения энергии:

$$\hbar\omega = E_n - E_{n'},$$

из которого находим частоту излучения

$$\omega = \omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}. \quad (3.6)$$

Соотношение (3.6) представляет собою *второй постулат Бора* и носит название *условия частот*.

В квантовой механике оно также получается автоматически на основе квантовой теории излучения (см. ниже). Важно при этом определить квантовые вероятности переходов или интенсивность излучения, которые зависят от собственных значений волновых функций ψ_n .

б) Общее решение. Определив собственные значения E_n и собственные функции ψ_n , мы можем найти частные решения уравнения Шредингера (2.9) и (2.10), которые будут иметь соответственно вид *)

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = e^{-(i/\hbar) E_n t} \psi_n(\mathbf{r}), \quad \psi_n^*(\mathbf{r}, t) = e^{(i/\hbar) E_n t} \psi_n^*(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

*) Вообще говоря, волновая функция ψ должна зависеть не только от пространственных координат \mathbf{r} , но и от времени t . В стационарном случае в волновой функции можно выделить пространственную часть, зависящую только от \mathbf{r} , и временную часть, зависящую от t по экспоненциальному закону. Когда эта зависимость очевидна, мы аргументы вообще будем опускать.

Поскольку уравнение Шредингера является линейным, для него имеет место принцип суперпозиции, согласно которому общее решение равняется сумме или, точнее, линейной комбинации частных решений, т. е.

$$\psi = \sum_n C_n e^{-(i/\hbar) E_n t} \psi_n, \quad (3.8)$$

$$\psi^* = \sum_n C_n^* e^{(i/\hbar) E_n t} \psi_n^*, \quad (3.9)$$

где C_n и C_n^* — некоторые произвольные постоянные коэффициенты.

Для того чтобы проверить решение (3.8), подставим его в уравнение Шредингера (2.9). Тогда будем иметь

$$(E - H) \psi = \sum_n C_n e^{-(i/\hbar) E_n t} (E_n - H) \psi_n = 0.$$

При выводе последнего соотношения мы приняли во внимание стационарное уравнение Шредингера (3.4).

Подставляя выражения (3.8), (3.9) в условие нормировки (2.25) и заменяя в равенстве (3.9) индекс n индексом n' , найдем

$$\sum_{n, n'} C_n^* C_n e^{-(i/\hbar) t (E_n - E_{n'})} \int \psi_n^* \psi_n d^3x = 1. \quad (3.10)$$

Для того чтобы выполнялось соотношение (3.10) для невырожденной системы, т. е. для того случая, когда каждому собственному значению E_n соответствует лишь одна-единственная волновая функция ψ_n , собственные волновые функции должны удовлетворять условию ортогональности, т. е.

$$\int \psi_n^* \psi_{n'} d^3x = 0 \quad \text{при } n' \neq n. \quad (3.11)$$

В противном случае левая часть (3.10) будет зависеть от времени, и тогда для произвольных значений постоянных коэффициентов C_n это равенство не может иметь места.

Далее, не нарушая общности рассуждений, мы можем при $n = n'$, когда левая часть (3.10) не зависит от времени, выбрать волновые функции таким образом, чтобы они были нормированы на единицу:

$$\int \psi_n^* \psi_n d^3x = 1. \quad (3.12)$$

Вводя дельта-символ Кронекера — Вейерштрасса:

$$\delta_{nn'} = \begin{cases} 1 & \text{при } n = n', \\ 0 & \text{при } n \neq n', \end{cases} \quad (3.13)$$

условия (3.11) и (3.12) можно объединить в одно, получившее название *условия ортонормированности*:

$$\int \psi_n^* \psi_n d^3x = \delta_{nn}. \quad (3.14)$$

При наличии же вырождения, когда одному и тому же значению энергии E_n соответствует несколько волновых функций, например, две: ψ'_n и ψ''_n , они могут оказаться и не ортогональными друг к другу:

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

Тогда из них всегда можно составить такие линейные комбинации (в данном случае две), которые будут ортогональными. Например, в случае вещественного B такими комбинациями являются следующие:

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

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

$$\int \psi_{n'm'}^* \psi_{nm} d^3x = \delta_{nn'} \delta_{mm'}, \quad (3.15)$$

причем в нашем простейшем случае индекс $m = 1, 2$.

Если воспользоваться условием ортонормированности (3.14), то выражение (3.10) мы можем представить в виде

$$\sum_n C_n^* C_n = 1. \quad (3.16)$$

Отсюда мы можем дать следующую интерпретацию коэффициентов C_n : квадрат модуля $C_n^* C_n = |C_n|^2$ должен характеризовать вероятность нахождения частицы в состоянии n . Например, когда частица с полной достоверностью находится в квантовом состоянии n , мы можем положить $C_n = 1$, а все остальные коэффициенты $C_{n'}$ ($n' \neq n$) равны нулю ($C_{n'} = 0$). Тогда для волновой функции находим частное решение (3.7). В то же время, согласно Борну (см. § 2 пункт в), величину

$$\psi_n^* \psi_n = |\psi_n|^2 \quad (3.17)$$

следует трактовать как плотность вероятности распределения по пространству электрона, находящегося в квантовом состоянии ψ_n .

в) *Квантовые ансамбли.* В квантовой механике можно ввести понятие квантовых ансамблей, объединяющих совокупность одинаковых невзаимодействующих друг с другом частиц (например, электронов или фотонов), описываемых одной и той же волновой функцией.

В самом деле, если электроны обладают отличной от нуля вероятностью нахождения в двух квантовых состояниях n_1 и n_2 , то тогда общая волновая функция должна представлять собою линейную комбинацию волновых функций этих состояний, которая согласно (3.8) равна

$$\psi = C_{n_1} e^{-(i/\hbar) E_{n_1} t} \psi_{n_1} + C_{n_2} e^{-(i/\hbar) E_{n_2} t} \psi_{n_2}. \quad (3.18)$$

Выражение (3.18) является следствием принципа суперпозиции, который должен иметь место для уравнения Шредингера благодаря тому, что оно является линейным.

При определении плотности вероятности распределения электрона по пространству находим

$$\begin{aligned} \psi^* \psi = & C_{n_1}^* C_{n_1} \psi_{n_1}^* \psi_{n_1} + C_{n_2}^* C_{n_2} \psi_{n_2}^* \psi_{n_2} + C_{n_2}^* C_{n_1} e^{-(i/\hbar) t (E_{n_1} - E_{n_2})} \psi_{n_2}^* \psi_{n_1} + \\ & + C_{n_1}^* C_{n_2} e^{(i/\hbar) t (E_{n_1} - E_{n_2})} \psi_{n_1}^* \psi_{n_2}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Ансамбль, описываемый волновыми функциями, которые можно складывать, как в (3.18), называется *чистым (квантовым) ансамблем*. В этом случае смешанные члены, пропорциональные произведению $C_{n_2}^* C_{n_1}$ и $C_{n_1}^* C_{n_2}$, определяют статистическую связь между невзаимодействующими электронами, находящимися в различных квантовых состояниях. Наличие этой связи приводит к волновым явлениям интерференции и дифракции дебройлевских волн. Чистые ансамбли, связанные с принципом суперпозиции, могут встречаться в любом волновом процессе. В волновой оптике они образуют так называемый когерентный свет.

Наряду с чистыми ансамблями существуют смешанные ансамбли. Они, как правило, встречаются в классической теории частиц, когда складываются не волновые функции, а вероятности, т. е.

$$|C|^2 = |C_1|^2 + |C_2|^2. \quad (3.20)$$

В этом случае никакой статистической связи между различными состояниями не возникает, и поэтому должны отсутствовать типичные волновые процессы, такие, как интерференция и дифракция.

В волновых процессах смешанный ансамбль возникает при исчезновении членов, пропорциональных $C_2^* C_1$ и $C_1^* C_2$. Это возможно, когда фаза между различными квантовыми состояниями

быстро изменяется со временем. В волновой оптике подобная ситуация имеет место для так называемого некогерентного света, возникающего от двух (или нескольких) независимых источников.

е) *О статистической интерпретации волновой функции.* Итак, волновые свойства электронов и фотонов связаны со статистической интерпретацией волновой функции.

При наличии многих электронов статистическая интерпретация волновой функции не вызывает каких-либо трудностей. В этом случае величину $f = |\psi|^2$ следует рассматривать как функцию распределения. Дифракционную картину мы можем интерпретировать следующим образом: на светлые пятна попадает наибольшее число электронов, т. е. функция f достигает максимума. Вероятность же движения электронов по направлению темных пятен, наоборот, будет наименьшей.

Большие затруднения в статистической интерпретации волновой функции возникли при описании движения одного электрона. В самом деле, квантовая механика не может точно указать, по какому направлению он начинает двигаться после прохождения дифракционной щели. Неправильно было бы говорить, что электрон представляет собою и частицу и волну. Если бы один электрон представлял собою волну, то тогда одна его часть пошла бы по одному направлению, а другая часть — по другому. На самом же деле электрон представляет собою чрезвычайно малую частицу, размеры которой еще не определены. Эксперименты по изучению столкновения электронов очень большой энергии, например, с позитронами говорят лишь о том, что электронный радиус меньше чем 10^{-16} см *). Поэтому при прохождении одного электрона сквозь дифракционную щель на экране мы будем наблюдать лишь одну точку. Однако, если начать последовательно пропускать отдельные электроны, то одиночные точки будут постепенно сливаться, образуя в совокупности на экране дифракционную картину, совпадающую с той, которая возникает от одновременного пропускания многих электронов. Это напоминает до некоторой степени стрельбу по мишени, когда попадание одной пули дает как будто бы случайную отметку. Однако при большом числе выстрелов можно установить некоторый закон попадания. Отличие заключается в том, что пули представляют собою смешанный (классический) ансамбль, и поэтому возникает лишь один максимум, лежащий в центре

*) В связи с этим заметим, что при анализе прохождения быстрых электронов с энергией, более чем в тысячу раз превышающей энергию покоя, сквозь протоны и нейтроны были определены размеры последних, которые оказались порядка 10^{-13} см. Найдено распределение зарядов и магнитных моментов в этих частицах.

(гауссова кривая). Совокупность электронов представляет собою чистый (квантовый) ансамбль, и поэтому вместо гауссовой кривой мы получаем дифракционную картину, т. е. наряду с главным максимумом, лежащим в центре, мы будем иметь ряд относительных максимумов, расстояние между которыми зависит от размеров дифракционной щели и от дебройлевской длины волны. Такую же картину мы получим при последовательном пропускании отдельных фотонов.

Таким образом, приходится пересмотреть вопрос о причинности в теории движения точечных частиц. Если по классической механике при известных силах и начальных условиях мы можем точно и однозначно предсказать траекторию движения частицы и ее скорость, то по квантовой механике мы можем предсказать лишь вероятность того, по какому направлению и с какой скоростью или импульсом точечный электрон будет двигаться, причем точность предсказания ограничена соотношением неопределенностей (см. (1.60))

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h. \quad (3.21)$$

Вокруг этого вывода разгорелись большие методологические дискуссии. Одна из попыток объяснить некоторую «свободу» поведения основана на введении так называемого *принципа дополнительности* (Бор, Гейзенберг).

Согласно этому принципу соотношение неопределенностей возникает благодаря тому, что воздействие наблюдателя на объект нельзя свести к нулю. Для иллюстрации принципа дополнительности можно привести следующий пример.

Допустим, что мы хотим определить положение электрона с помощью ультрамикроскопа. Если электрон будет двигаться на таком расстоянии от объектива, что угол между падающим и рассеянным пучками света с длиной волны λ окажется равным φ , то согласно законам оптики координату электрона x в некотором направлении, параллельном плоскости объектива, можно измерить с точностью до величины

$$\Delta x \sim \frac{\lambda}{\sin \varphi}. \quad (3.22)$$

Однако в силу того, что фотоны обладают импульсом $p = \frac{h}{\lambda}$, который частично передается электрону (эффект Комптона), составляющая импульса электрона вдоль оси x может быть определена с точностью до величины порядка

$$\Delta p_x \sim \frac{h}{\lambda} \sin \varphi. \quad (3.23)$$

Произведение Δx и Δp_x приводит к соотношению неопределенностей (3.21).

Тем не менее объяснение возникновения вероятностного характера теории движения электрона с помощью введения неконтролируемого воздействия наблюдателя не является удовлетворительным, так как с его помощью нельзя понять все выводы квантовой механики. Вероятностный характер квантовой теории (т. е. отсутствие однозначной предсказуемости результатов измерений) свидетельствует лишь об ограниченности применимости лапласовского детерминизма и носит, бесспорно, объективный характер. Таким образом, квантовая механика независимо от приборов и способов наблюдения должна описывать объективные закономерности микромира.

§ 4. ДИСКРЕТНЫЙ И НЕПРЕРЫВНЫЙ СПЕКТР УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

а) *Потенциальная яма.* Рассмотрим одномерные задачи (движение вдоль оси x) и выберем простейшую зависимость потенциальной энергии от расстояния. Для так называемой прямоугольной потенциальной ямы эта зависимость определяется выражением (см. рис. 4.1)

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{при } -\infty < x < 0 & (\text{область I}), \\ 0 & \text{при } 0 \leq x \leq l & (\text{область II}), \\ V_0 & \text{при } l < x < \infty & (\text{область III}). \end{cases} \quad (4.1)$$

Для дискретного спектра энергия E должна быть меньше потенциальной энергии на бесконечности, т. е. должно выполняться соотношение $E < V_0$. Тогда стационарное уравнение Шредингера (см. (3.1)) для области II должно иметь вид

$$\psi'' + k^2\psi = 0, \quad (4.2)$$

где

$$\nabla^2\psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} = \psi'',$$

а

$$k = \frac{\sqrt{2m_0E}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}. \quad (4.3)$$

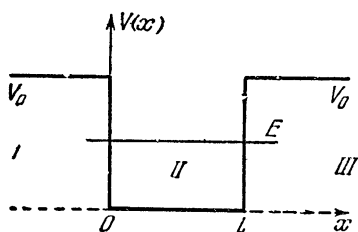


Рис. 4.1. Движение частицы в потенциальной яме.

Общее решение уравнения (4.2) будет (потенциальная яма)

$$\psi = A_2 \sin(kx + \delta), \quad (4.4)$$

где A_2 и δ — произвольные постоянные.

В областях I и III уравнение Шредингера может быть представлено в форме

$$\psi'' - \kappa^2\psi = 0, \quad (4.5)$$

где

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_0(V_0 - E)}}{\hbar} = \frac{|p|}{\hbar}. \quad (4.6)$$

Решение уравнения (4.5) (потенциальный барьер $V_0 > E$)

$$\psi_{1,3} = A_{1,3}e^{\kappa x} + B_{1,3}e^{-\kappa x} \quad (4.7)$$

($A_{1,3}$ и $B_{1,3}$ — произвольные постоянные) содержит две части: экспоненциально убывающую и экспоненциально возрастающую (см. рис. 4.2).

Собственные значения для энергии электрона находятся из граничных условий, согласно которым экспоненциально возрастающее решение должно обращаться в нуль. Для этого мы

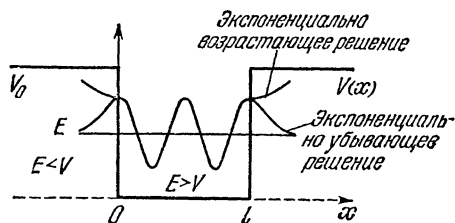


Рис. 4.2. Волновая функция при некотором значении E . За ось абсцисс для волновой функции взят энергетический уровень.

должны положить в первой области $A_1 = A$ и $B_1 = 0$, в третьей области $A_3 = 0$, $B_3 = Be^{\kappa l}$. Тогда будем иметь:

$$\psi_1 = Ae^{\kappa x} = Ae^{-\kappa|x|} \quad (4.8)$$

при $x < 0$,

$$\psi_3 = Be^{-\kappa(x-l)} \quad (4.9)$$

при $x > l$.

а также ψ_2 и ψ_3 в точке $x = l$ (под «сшиванием» мы будем понимать приравнивание волновых функций и их производных в заданных точках), получим

для точки $x = 0$

$$\begin{aligned} A_2 \sin \delta &= A, \\ A_2 k \cos \delta &= \kappa A, \end{aligned} \quad (4.10)$$

т. е. находим

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\kappa}{k}. \quad (4.11)$$

Точно так же получим

в точке $x = l$

$$\operatorname{tg}(kl + \delta) = -\frac{\kappa}{k}. \quad (4.12)$$

Равенства (4.11) и (4.12) могут быть приведены к виду

$$\sin \delta = \frac{\kappa}{\kappa_0} \quad \text{и} \quad \sin(kl + \delta) = -\frac{\kappa}{\kappa_0}, \quad (4.13)$$

где $\kappa_0 = \sqrt{2m_0 V_0} / \hbar$, т. е. $\kappa = \sqrt{\kappa_0^2 - k^2}$.

Исключая из уравнения (4.13) величину δ , находим для определения собственных значений уравнение

$$kl = n\pi - 2 \arcsin \frac{k}{\kappa_0}, \quad (4.14)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ — целые положительные числа. Поскольку величина $k > 0$ (см. (4.3)), а аргумент $\frac{k}{\kappa_0} = \sqrt{\frac{E}{V_0}} < 1$, мы всегда можем (учитывая, что n — целое число) считать $\arcsin \frac{k}{\kappa_0}$ лежащим в пределах от 0 до $\frac{\pi}{2}$. В общем случае уравнение (4.14) можно решить графически.

Рассмотрим сначала более подробно случай $V_0 \gg E^*$, например, когда потенциальная яма ограничена бесконечно высокими потенциальными стенками ($\frac{k}{\kappa_0} = 0$). Тогда из уравнения (4.14) находим

$$k = \frac{\pi n}{l}. \quad (4.15)$$

Отсюда для энергии E_n (собственные значения) и для соответствующей волновой функции (собственные функции) получаем

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_0 l^2}, \quad (4.16)$$

$$\psi_n = A_n \sin \pi n \frac{x}{l}. \quad (4.17)$$

В этом случае фаза δ согласно (4.13) обращается в нуль, а выражение для волновой функции (4.17) имеет место внутри потенциальной ямы $0 \leq x \leq l$. В потенциальном барьере ψ_n обращается в нуль ($\kappa \rightarrow \infty$). Коэффициент A_n может быть найден из условия нормировки

$$\int_0^l \psi_n^2 dx = A_n^2 \int_0^l \sin^2 \pi n \frac{x}{l} dx = \frac{l}{2} A_n^2 = 1. \quad (4.18)$$

Отсюда находим собственные функции

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \pi n \frac{x}{l}, \quad (4.19)$$

которые удовлетворяют и условию ортонормированности

$$\int_0^l \psi_{n'} \psi_n dx = 0 \quad \text{при } n' \neq n. \quad (4.20)$$

*) Случай $V_0 < E$, когда спектр энергии будет непрерывным, мы рассмотрим на более простом примере.

В этом нетрудно убедиться, подставляя в (4.20) вместо ψ_n и ψ_n их значения из (4.19).

Выпишем некоторые конкретные выражения для собственных значений E_n и собственных функций ψ_n , соответствующие наименьшим квантовым числам $n = 1, 2, 3$:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 l^2}, & \psi_1 &= \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l} & \text{при } n=1, \\ E_2 &= 4E_1, & \psi_2 &= \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l} & \text{при } n=2, \\ E_3 &= 9E_1, & \psi_3 &= \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{3\pi x}{l} & \text{при } n=3. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Эти решения изображены на рис. 4.3. Они очень похожи на известные решения для колебаний струны, которые образуют стоячие волны. Случай $n = 1$ соответствует основному тону, случай $n = 2$ — первой гармонике и т. д.

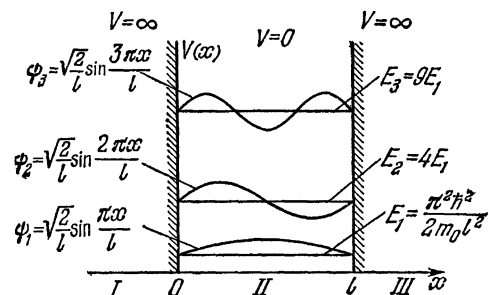


Рис. 4.3. Частица в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.

Наконец, найдем плотность заряда и плотность тока при движении частиц в потенциальной яме.

Прежде всего заметим, что для вещественных волновых функций согласно (2.26) плотность тока всегда равняется нулю ($j_x = 0$). Этот результат вполне естествен, так как колебания представляют собою стоячие волны, которые не могут образовывать потоки частиц.

Для плотности заряда по той же формуле находим значения

$$\rho = \frac{2e}{l} \sin^2 \frac{n\pi x}{l}, \quad (4.22)$$

которые представляют собою пучности ($\rho = \frac{2e}{l}$) и узлы ($\rho = 0$) колебаний. Например, при $n = 1$ пучность будет находиться в точке $x = \frac{l}{2}$, т. е. в середине. Вообще же квантовое число n будет определять число пучностей.

б) *Непрерывный спектр.* Непрерывный спектр мы рассмотрим на примере свободного движения частиц. В простейшем одномерном случае, когда на всем интервале изменения координаты

наты x ($-\infty < x < \infty$) потенциальная энергия обращается в нуль ($V = 0$), уравнение Шредингера принимает вид

$$\psi'' + k^2\psi = 0, \quad (4.23)$$

где

$$k = \frac{p}{\hbar}. \quad (4.24)$$

Оно имеет решение

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \quad (4.25)$$

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. Волновое число k может принимать как положительное, так и отрицательное значение. Тогда одно первое решение может описать оба случая.

Ограничиваясь одной бегущей волной, движущейся вдоль оси x или против нее, для стационарной части волновой функции находим

$$\psi = Ae^{ikx}. \quad (4.26)$$

Нетрудно убедиться, что интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx \rightarrow \infty$$

расходится, и поэтому стандартный способ нормировки (см. (2.25)) требует пересмотра.

Существует два способа нормировки этих волновых функций: метод Борна и метод использования дельта-функции Дирака.

в) Метод Борна. В методе Борна вместо граничных условий на волновую функцию накладывается условие периодичности.

Так, например, в одномерном случае, вводя *длину периодичности Борна* L (которую в конечном случае можно выбрать сколь угодно большой ($L \rightarrow \infty$), поскольку она тем или иным способом исключается из конечного результата), мы должны на волновую функцию наложить условие периодичности

$$\psi(x) = \psi(x + L), \quad (4.27)$$

или

$$Ae^{ikx} = Ae^{ik(x+L)}.$$

Отсюда находим

$$e^{ikL} = 1, \quad (4.28)$$

т. е.

$$k = \frac{2\pi n}{L} = \frac{p}{\hbar}. \quad (4.29)$$

Квантовое число n может принимать как положительные, так и отрицательные значения, включая нуль, т. е.

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.30)$$

Тогда для спектра энергии (свободное движение) получаем согласно (4.24):

$$E_n = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = \frac{2\pi^2 \hbar^2 n^2}{m_0 L^2}. \quad (4.31)$$

Если предположить, что частица находится на отрезке $-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$, то из условия нормировки

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi^* \psi dx = 1 \quad (4.32)$$

находим

$$A = \frac{1}{\sqrt{L}}.$$

Поэтому нормированная функция равна

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{2\pi n}{L} x}. \quad (4.33)$$

Легко показать, что волновые функции являются не только нормированными, но и удовлетворяют условию ортонормированности, в чем нетрудно убедиться путем непосредственного интегрирования

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_{n'}^* \psi_n dx = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{i \frac{2\pi}{L} (n-n') x} dx = \frac{\sin \pi (n-n')}{\pi (n-n')} = \delta_{nn'}. \quad (4.34)$$

Таким образом, вводя искусственным путем длину периодичности, мы делаем непрерывный спектр дискретным. Однако, если в конечном результате длину L , не имеющую особого физического смысла, стремить к бесконечности, то дискретный спектр становится непрерывным. В самом деле, из равенства (4.31) находим для разности ΔE между двумя соседними уровнями:

$$\Delta E = \frac{2\pi^2 \hbar^2 2n}{m_0 L^2} \Delta n. \quad (4.35)$$

Учитывая, что $\Delta n = 1$, а $p = m_0 v = \frac{2\pi \hbar n}{L}$, находим

$$\Delta E = \frac{2\pi \hbar}{L} v. \quad (4.36)$$

Отсюда видно, что, полагая $L \rightarrow \infty$, мы найдем, что $\Delta E \rightarrow 0$, т. е. спектр энергии будет непрерывным.

Обобщим указанную задачу на трехмерный случай движения свободной частицы.

Уравнение Шредингера в этом случае принимает вид:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2 \right) \psi = 0, \quad (4.37)$$

где

$$k^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} E. \quad (4.38)$$

Накладывая на волновую функцию условие периодичности для всех трех координат

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \psi(x + L, y, z), \\ \psi(x, y, z) &= \psi(x, y + L, z), \\ \psi(x, y, z) &= \psi(x, y, z + L), \end{aligned} \quad (4.39)$$

находим, что общее решение равно

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})}, \quad (4.40)$$

где

$$k_x = k_1 = \frac{2\pi n_1}{L}, \quad k_2 = \frac{2\pi n_2}{L}, \quad k_3 = \frac{2\pi n_3}{L}. \quad (4.41)$$

Величины n_1 , n_2 и n_3 могут принимать любые целые как положительные, так и отрицательные значения, включая нуль. Полученные решения, так же как и в одномерном случае, удовлетворяют условию ортонормированности ($d^3x = dx dy dz$)

$$\int \psi_{n'_1 n'_2 n'_3}^* \psi_{n_1 n_2 n_3} d^3x = \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \delta_{n_3 n'_3}, \quad (4.42)$$

а волновая функция, зависящая не только от координат, но и от времени, будет равна

$$\psi = \frac{1}{L^{3/2}} e^{-i(\hbar)(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})}, \quad (4.43)$$

где

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad E = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_0 L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (4.44)$$

г) *Дельта-функция Дирака.* Прежде чем излагать нормировку на дельта-функцию, необходимо остановиться на некоторых ее основных свойствах. Она представляет собою обобщение дельта-символа Кронекера — Вейерштрасса на непрерывные функции.

Допустим, мы раскладываем некоторую функцию по полной системе ортонормированных функций

$$f(x) = \sum_n f_n \psi_n(x), \quad (4.45)$$

где система функций $\psi_n(x)$ подчиняется условию ортонормированности:

$$\int \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{nn'}, \quad (4.46)$$

т. е. представляет собою орты в бесконечномерном, так называемом гильбертовом, пространстве. Этому условию, в частности, удовлетворяют собственные функции уравнения Шредингера.

Умножая (4.45) на $\psi_n^*(x)$ и интегрируя по всему пространству, мы найдем обобщенные коэффициенты Фурье f_n :

$$f_n = \int f(x') \psi_n^*(x') dx'. \quad (4.47)$$

Подставляя (4.47) в (4.45), имеем

$$f(x) = \sum_n \int dx' f(x') \psi_n^*(x') \psi_n(x). \quad (4.48)$$

В равенстве (4.48) вначале необходимо взять интеграл по dx' , а затем вычислить сумму по n , поскольку сумма

$$\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) \quad (4.49)$$

всегда является расходящейся. Однако, если мы введем некоторый «обрезающий» множитель, например, $e^{-\alpha|n|}$ ($\alpha \geq 0$) таким образом, чтобы сумма

$$\sum_n e^{-\alpha|n|} \psi_n^*(x') \psi_n(x) \quad (4.50)$$

стала сходящейся, то равенство (4.48) мы можем представить в виде:

$$f(x) = \lim_{\alpha \rightarrow +0} \int dx' f(x') \sum_n e^{-\alpha|n|} \psi_n^*(x') \psi_n(x). \quad (4.51)$$

Величина

$$\sum_n e^{-\alpha|n|} \psi_n^*(x') \psi_n(x) = \delta(x' - x, \alpha) \quad (4.52)$$

становится размазанной. Можно ввести и другие множители, которые делают сумму (4.52) сходящейся. Поскольку в конечном результате (т. е. после интегрирования) мы полагаем множитель α равным нулю, то способ введения этого множителя может быть самым разнообразным.

Величина (4.52) носит название размазанной дельта-функции. Саму же дельта-функцию можно ввести следующим образом:

$$\delta(x' - x) = \sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x). \quad (4.53)$$

Рассмотрим конкретное выражение δ -функции Дирака в случае свободного движения. В этом случае решения для ортов в гильбертовом пространстве принимают вид (см. (4.33))

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{\frac{2\pi ni}{L} x}. \quad (4.54)$$

Из равенства (4.54) следует условие ортонормированности

$$\frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{\frac{2\pi i}{L} x(n-n')} dx = \frac{\sin \pi(n-n')}{\pi(n-n')}. \quad (4.55)$$

Согласно (4.53) дельта-функция Дирака в этом случае равна

$$\delta(x' - x) = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{\frac{2\pi n}{L} i(x-x')}. \quad (4.56)$$

Введем далее новую переменную $k = \frac{2\pi n}{L}$ и учтем, что

$$\Delta k = \left(\frac{2\pi}{L}\right) \Delta n = \frac{2\pi}{L}, \quad (4.57)$$

поскольку $\Delta n = 1$.

Если длину периодичности L стремиться к бесконечности ($\Delta k \rightarrow 0$), то сумма (4.56) перейдет в интеграл

$$\delta(x' - x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x-x')} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk \cos k(x' - x), \quad (4.58)$$

а для функции $f(x)$ вместо (4.45) будем иметь

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk \int dx' f(x') \cos k(x' - x). \quad (4.59)$$

В равенстве (4.59) порядок интегрирования является весьма существенным: вначале по x' , затем по k .

Если же мы хотим изменить порядок интегрирования, то мы должны ввести размазанную дельта-функцию ($\alpha > 0$):

$$\delta(x' - x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk e^{-\alpha k} \cos k(x' - x). \quad (4.60)$$

Тогда равенство (4.59) принимает вид

$$f(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int dx' f(x') \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk e^{-\alpha k} \cos k(x' - x). \quad (4.61)$$

Если вычислить интеграл (4.60), то размазанная дельта-функция становится равной (см. рис. 4.4)

$$\delta(x' - x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{\alpha^2 + (x' - x)^2}. \quad (4.62)$$

В самом деле,
когда $x = x'$

$$\delta(x' - x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\alpha} \rightarrow \infty \quad \text{при } \alpha \rightarrow 0, \quad (4.63)$$

когда $x \neq x'$

$$\delta(x' - x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{(x' - x)^2} = 0 \quad \text{при } \alpha \rightarrow 0,$$

т. е. дельта-функция обладает следующим свойством:

$$\delta(x' - x) = \begin{cases} \infty & \text{при } x' = x, \\ 0 & \text{при } x' \neq x. \end{cases} \quad (4.64)$$

В случае интеграла Фурье дельта-функция равна

$$\delta(x' - x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x' - x)} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk \cos k(x' - x), \quad (4.65)$$

т. е. имеет ту же форму записи (4.58), что и в результате предельного перехода для ряда Фурье (4.56).

Поскольку окончательный результат не зависит от способа размазывания, Дирак предложил равенство (4.59) записать в виде

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int dx' f(x') \int_0^{\infty} dk \cos k(x' - x), \quad (4.66)$$

понимая его в смысле предельного перехода (см. (4.61)).

Учитывая равенства (4.65) и (4.66) при наличии под интегралом дельта-функции, будем иметь

$$\int \delta(x' - x) f(x') dx' = f(x). \quad (4.67)$$

Точно так же, принимая выражение (4.64), имеем ($b > a$)

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x') \delta(x' - x) dx' &= - \int_b^a f(x') \delta(x' - x) dx' = \\ &= \begin{cases} f(x) & \text{при } b > x > a, \\ 0 & \text{при } x > b \text{ или } x < a, \end{cases} \end{aligned} \quad (4.68)$$

т. е. для того, чтобы получить отличный от нуля результат, точка x должна лежать в области интегрирования $a < x < b$.

Несмотря на то, что дельта-функция обладает необычными для функции свойствами (см. (4.64)), с ней мы можем обра-

щаться как с обычной функцией, т. е. взять от нее производную или рассматривать ее как производную от разрывной функции. Для этого проще всего взять размазанную дельта-функцию

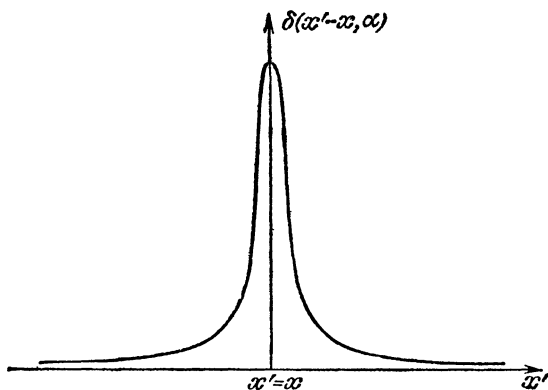


Рис. 4.4. Размазанная дельта-функция.

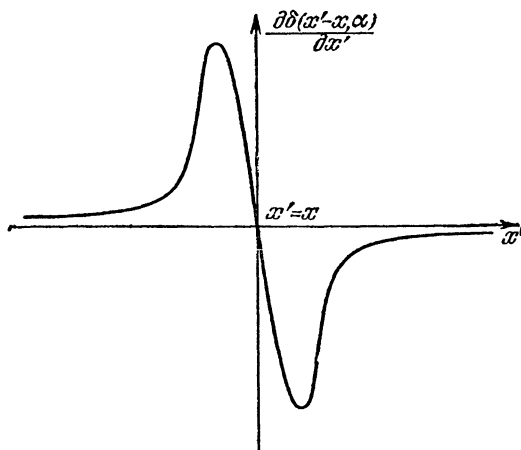


Рис. 4.5. Производная от дельта-функции (размазанной).

(4.62), а в окончательном результате параметр размазывания α стремить к нулю. Тогда производная от размазанной дельта-функции будет равна

$$\frac{\partial \delta(x' - x, \alpha)}{\partial x'} = -\frac{2\alpha(x' - x)}{\pi(\alpha^2 + (x' - x)^2)^2}. \quad (4.69)$$

Производная от размазанной дельта-функции изображена на рис. 4.5. Интеграл при наличии производной от дельта-функции

равен

$$\int \delta'(x' - x) f(x') dx' = -f'(x). \quad (4.70)$$

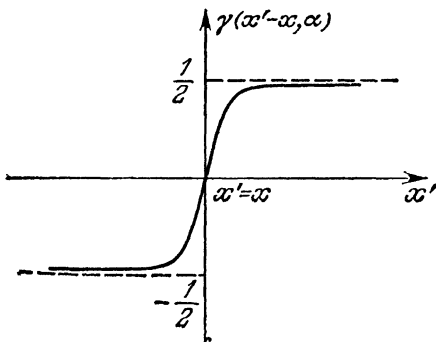
Точно так же легко показать, что дельта-функция представляет собою производную от разрывной функции. Для этого введем размазанную функцию

$$\gamma(x' - x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\alpha k} \frac{\sin k(x' - x)}{k} dk = \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{x' - x}{\alpha}, \quad (4.71)$$

предел которой при $\alpha \rightarrow 0$ становится разрывным:

$$\begin{aligned} \gamma(x' - x) &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \gamma(x' - x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin k(x' - x)}{k} dk = \\ &= \begin{cases} -1/2 & \text{при } x' < x, \\ 0 & \text{при } x' = x, \\ 1/2 & \text{при } x' > x. \end{cases} \quad (4.72) \end{aligned}$$

Размазанная γ -функция изображена на рис. 4.6 — сплошная линия, а ее предельное значение изображено пунктирной линией.



Взяв производную от $\gamma(x' - x)$, мы получим дельта-функцию:

$$\begin{aligned} \delta(x' - x) &= \gamma'(x' - x) = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos k(x' - x) dk. \quad (4.73) \end{aligned}$$

Дельта-функция позволяет описать производную от разрывной функции.

Рис. 4.6. Функция (в пределе разрывная), производная от которой дает дельта функцию.

В самом деле, пусть функция $f(x)$ равна $f_1(x)$ при $x < x_0$ и равна $f_2(x)$ при $x > x_0$, в точке же $x = x_0$ она претерпевает разрыв, равный

$$f_2(x_0) - f_1(x_0) = a. \quad (4.74)$$

Указанную функцию мы можем представить в виде

$$f(x) = f_1(x) \left(\frac{1}{2} - \gamma(x - x_0) \right) + f_2(x) \left(\frac{1}{2} + \gamma(x - x_0) \right). \quad (4.75)$$

Тогда производная от этой функции будет равна

$$f'(x) = a\delta(x - x_0) + \begin{cases} f'_1(x) & \text{при } x < x_0, \\ f'_2(x) & \text{при } x > x_0. \end{cases} \quad (4.76)$$

Напишем некоторые полезные формулы, описывающие свойства дельта-функции:

$$\delta(x) = \delta(-x),$$

т. е. дельта-функция является четной функцией;

$$\delta'(x) = -\delta'(-x), \quad (4.77)$$

т. е. производная от дельта-функции является нечетной функцией;

$$\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|}; \quad (4.78)$$

$$\delta(\varphi(x)) = \sum_s \frac{\delta(x - x_s)}{|\varphi'(x_s)|}, \quad (4.79)$$

где x_s — простые корни уравнения $\varphi(x) = 0$, лежащие в рассматриваемом интервале. Для вывода последнего соотношения необходимо учесть, что дельта-функция имеет особую точку при $\varphi(x) = 0$. Поэтому функцию $\varphi(x)$ мы можем представить в виде (в окрестности точки x_s)

$$\varphi(x) = (x - x_s)\varphi'(x_s),$$

а затем должны воспользоваться соотношением (4.78).

В частности, из формулы (4.79) следует, что

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{\delta(x - a) + \delta(x + a)}{2a}. \quad (4.80)$$

В равенстве (4.80), не нарушая общности, мы всегда можем положить $a > 0$.

д) *Нормировка непрерывного спектра на дельта-функцию.* Ограничимся рассмотрением свободного движения, когда волновая функция в одномерном случае может быть представлена в виде (см. (4.26))

$$\psi(p, x) = Ae^{(i/\hbar)px}. \quad (4.81)$$

Нормируя (4.81) на дельта-функцию, можно найти коэффициент A из соотношения

$$\begin{aligned} \int \psi^*(p', x) \psi(p, x) dx &= A^2 \int e^{i(p-p') \frac{x}{\hbar}} dx = \\ &= A^2 \hbar 2\pi \frac{1}{2\pi} \int e^{i(p-p') \xi} d\xi = \delta(p' - p), \end{aligned} \quad (4.82)$$

где $\xi = \frac{x}{\hbar}$.

Учитывая, что

$$\frac{1}{2\pi} \int e^{i(p'-p) \xi} d\xi = \delta(p' - p), \quad (4.83)$$

мы находим значение для нормированного коэффициента A

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad (4.84)$$

т. е. нормированное на дельта-функцию решение (4.81) принимает вид

$$\psi(p, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{(i/\hbar) px}, \quad (4.85)$$

причем

$$\int \psi^*(p', x) \psi(p, x) dx = \delta(p' - p). \quad (4.86)$$

Сравним нормировку дискретного спектра на дельта-символ Кронекера — Вейерштрасса:

$$\int \psi_{n'}^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{nn'} \quad (4.87)$$

с нормировкой непрерывного спектра на дельта-функцию (см. (4.86)). Оба условия нормировки могут быть представлены в виде:

для дискретного спектра

$$\sum_{n'=n_1}^{n_2} \delta_{nn'} = \begin{cases} 1 & \text{при } n_1 \leq n \leq n_2, \\ 0 & \text{при } n < n_1 \text{ или } n > n_2; \end{cases} \quad (4.88)$$

для непрерывного спектра

$$\int_{p_1}^{p_2} \delta(p' - p) dp' = \begin{cases} 1 & \text{при } p_1 < p < p_2, \\ 0 & \text{при } p < p_1 \text{ или } p > p_2. \end{cases} \quad (4.88a)$$

Заметим, что в последнем равенстве случаи $p = p_1$ или $p = p_2$ требуют особого исследования и зависят от выбора размазывания дельта-функции.

В трехмерном случае, когда движение совершается по направлению импульса p , вместо волновой функции (4.85) мы должны написать

$$\psi(p, r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i(i/\hbar)(pr)}. \quad (4.89)$$

Нормировка в этом случае равна *)

$$\int \psi^*(p', r) \psi(p, r) d^3x = \delta(p' - p), \quad (4.90)$$

где трехмерная дельта-функция

$$\delta(p' - p) = \delta(p'_1 - p_1) \delta(p'_2 - p_2) \delta(p'_3 - p_3) = \frac{1}{8\pi^3} \int e^{i(p' - p) \cdot \xi} d^3\xi. \quad (4.91)$$

е) *Решение уравнения Пуассона для точечного заряда.* Как известно, уравнение Пуассона имеет вид

$$\nabla^2 \Phi(r) = -4\pi\rho(r). \quad (4.92)$$

С помощью трехмерной дельта-функции легко описать плотность точечного заряда

$$\rho(r) = \delta(r) = \frac{1}{8\pi^3} \int e^{ikr} d^3k, \quad (4.93)$$

где полный заряд мы положим равным 1 **).

Подставляя (4.93) в (4.92), для определения потенциала, получаем уравнение

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{1}{2\pi^2} \int e^{ikr} d^3k. \quad (4.94)$$

Решение уравнения (4.94) имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{ikr}}{k^2} d^3k. \quad (4.95)$$

*) В дальнейшем интегралы, стоящие без пределов, следует брать от $-\infty$ до $+\infty$, а число интегралов определяется числом дифференциалов, т. е.

$$\int d^3x = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz.$$

***) В самом деле, плотность $\delta(r)$ во всех точках ($r \neq 0$) обращается в нуль, в особой же точке ($r = 0$) — в бесконечность, причем, интегрируя по всему пространству, мы найдем, что общий заряд равняется единице:

$$\int \delta(r) d^3x = 1.$$

Для того чтобы убедиться в этом, необходимо подействовать оператором Лапласа ∇^2 на функцию (4.95). Тогда, принимая во внимание равенство

$$\nabla^2 e^{ikr} = -k^2 e^{ikr},$$

докажем, что решение (4.95) удовлетворяет уравнению (4.94).

Для того чтобы раскрыть интеграл (4.95), введем сферические координаты вектора \mathbf{k} . Тогда

$$d^3k = k^2 dk \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Направляя ось $k_z = k_3$ по вектору \mathbf{r} , представим уравнение (4.95) в виде

$$\Phi = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty dk \int_0^\pi e^{ikr \cos \theta} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi. \quad (4.96)$$

Интегрируя (4.96) по углам θ и φ , найдем

$$\Phi = \frac{2}{\pi r} \int_0^\infty \frac{\sin kr}{k} dk. \quad (4.97)$$

Принимая во внимание, что

$$\int_0^\infty \frac{\sin kr}{k} dk = \frac{\pi}{2},$$

найдем для искомого потенциала Φ значение

$$\Phi = \frac{1}{r}. \quad (4.98)$$

Отсюда легко показать, что

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}). \quad (4.99)$$

Последнее выражение неоднократно используем в дальнейшем, например, при вычислении контактных сил.

§ 5. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ПРИБЛИЖЕННОГО РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

а) *Квазиклассическое приближение.* Как было показано в § 2, уравнение Шредингера для волновой функции

$$\psi = Ae^{i(\hbar)S} \quad (5.1)$$

эквивалентно уравнению для функции S (см. также (2.13))

$$\frac{1}{2m_0} (\text{grad } S)^2 + V - E - \frac{i\hbar}{2m_0} \nabla^2 S = 0. \quad (5.2)$$

Если сравнить это уравнение с классическим уравнением Гамильтона — Якоби для функции действия S

$$\frac{1}{2m_0}(\text{grad } S)^2 + V - E = 0, \quad (5.3)$$

то видно, что последнее слагаемое в квантовом уравнении (5.2), пропорциональное постоянной Планка \hbar , даст небольшие поправки к классическому уравнению при соблюдении условия

$$(\text{grad } S)^2 \gg \hbar |\nabla^2 S|. \quad (5.4)$$

Приближение, определяемое неравенством (5.4), 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:

$$\frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right| = \left| \frac{d(\hbar/p)}{dx} \right| = \left| \frac{d\lambda}{2\pi dx} \right| \ll 1. \quad (5.5)$$

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

Принимая во внимание, что

$$p = \sqrt{2m_0(E - V)}, \quad (5.6)$$

условие (5.5) мы можем записать в виде

$$\frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right| = \left| \frac{m_0 F \hbar}{p^3} \right| \ll 1, \quad (5.7)$$

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 (точка 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.

б) *Приближенный метод Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна (метод ВКБ)*. Как было отмечено, уравнение (5.2) совершенно эквивалентно уравнению Шредингера. Поэтому можно попытаться в основу волновой теории положить именно уравнение (5.2), рассматривая член, пропорциональный \hbar , как некую дополнительную квантовую потенциальную энергию

$$V^{кв} = -\frac{i\hbar}{2m_0} \nabla^2 S \quad (5.8)$$

в уравнении Гамильтона — Якоби.

Однако в общем случае решить нелинейное уравнение (5.2) значительно сложнее, чем линейное уравнение Шредингера, и поэтому многочисленные попытки повести развитие квантовой теории по пути точного решения уравнения (5.2) успеха не имели. Тем не менее Вентцелю, Крамерсу и Бриллюэну удалось, ограничиваясь членами порядка \hbar , найти приближенное решение уравнения (5.2), которое оказалось пригодным для исследования ряда задач квантовой механики. Этот метод решения, примененный лишь к одномерным задачам, получил название приближенного метода ВКБ.

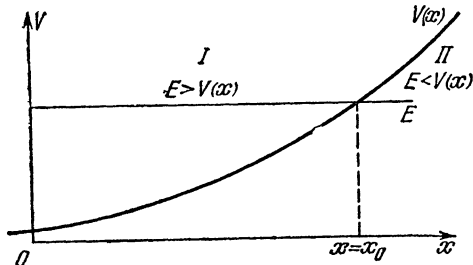


Рис. 5.1. К решению волнового уравнения по методу ВКБ.

Будем считать, что потенциальная энергия является гладкой функцией x (рис. 5.1). Пусть частицы обладают энергией E , тогда весь промежуток изменения x мы можем разделить на две области. В первой области I ($x < x_0$) энергия E больше потенциальной энергии: $E > V$, а во второй области II ($x > x_0$), наоборот, $E < V$. Очевидно, что на границе этих двух областей ($x = x_0$) имеем $E = V(x_0)$. Исходное уравнение (5.2) в одномерном случае принимает вид

$$S'^2 - i\hbar S'' = 2m_0(E - V) = p^2. \quad (5.9)$$

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

$$S = S_0 + S_1 + S_2 + \dots, \quad (5.10)$$

где величина S_0 не зависит от \hbar , S_1 пропорциональна \hbar , S_2 пропорциональна \hbar^2 и т. д. Подставляя ряд (5.10) в уравнение (5.9) и пренебрегая величинами, пропорциональными \hbar^2 и выше,

получаем

$$S_0^2 + 2S_0'S_1' - i\hbar S_0'' = p^2. \quad (5.11)$$

Приравнявая 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

$$S_0^2 = p^2, \quad 2S_0'S_1' = i\hbar S_0''. \quad (5.12)$$

Отсюда следует, что

$$S_0 = \pm \int_x^{x_0} p dx, \quad S_1 = i\hbar \ln \sqrt{p}. \quad (5.13)$$

Поэтому, ограничиваясь членами порядка \hbar , имеем:

$$S = S_0 + S_1 = \pm \int_x^{x_0} p dx + i\hbar \ln \sqrt{p}. \quad (5.14)$$

Подставляя (5.14) в (5.1), находим следующее выражение для волновой функции в области I ($x < x_0$):

$$\psi_{x < x_0} \simeq \frac{1}{\sqrt{p}} [a \sin(z + \gamma) + b \cos(z + \gamma')], \quad (5.15)$$

где

$$z = \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p dx > 0, \quad p = \sqrt{2m_0(E - V)}.$$

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

$$\psi_{x > x_0} \simeq \frac{1}{\sqrt{|p|}} (Ae^{-|z|} + Be^{|z|}), \quad (5.16)$$

где *)

$$|z| = \frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p| dx > 0, \quad |p| = \sqrt{2m_0(V - E)}. \quad (5.17)$$

Постоянные a , b , A и B и фазы γ и γ' не являются произвольными, поскольку, как будет видно из дальнейшего изложения, они должны быть связаны между собой определенными соотношениями, вытекающими из условия сшивания решений вблизи точки $x = x_0$ перехода из области I в область II .

*) В случае, если потенциальный барьер будет слева от особой точки, мы должны при определении z и $|z|$ поменять местами пределы интегрирования так, чтобы нижний предел был меньше верхнего. Таким образом, величины z и $|z|$ всегда будут положительными.

Волновые функции (5.15) и (5.16) и представляют собой приближенные решения по методу ВКБ. Из этих решений видно, что при $E > V$ волновая функция изменяется, как в потенциальной яме (см. (4.4)), т. е. по закону косинуса или синуса, а при $V > E$ — как внутри потенциального барьера, т. е. по экспоненциальному закону (см. (4.7)).

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

$$x = \frac{\sqrt{2m_0(V_0 - E)}}{\hbar} = \frac{|p|}{\hbar},$$

соответствующей площадью, учитывающей, что V является функцией x . Схематически этот переход можно изобразить следующим образом:

$$\frac{|p|}{\hbar} x \rightarrow \frac{1}{\hbar} \int_0^x |p| dx. \quad (5.18)$$

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 (5.15) и (5.16) 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 (5.15) и (5.16) обращается в нуль, а само решение становится расходящимся.

Если бы мы могли выразить постоянные A и B 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 приравнивание на границе области $x = x_0$ волновых функций и их первых производных).

Поэтому приближенное выражение для ψ необходимо представить в таком виде, чтобы при больших p^2 имело место соотношение (5.15), а при $x \rightarrow x_0$, когда

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

приближенное решение удовлетворяло бы уравнению

$$\psi'' - \alpha(x - x_0)\psi = 0, \quad (5.19)$$

где постоянная

$$\alpha = \frac{2m_0}{\hbar^2} V'(x_0).$$

Введем вместо x новую переменную

$$\xi = \alpha^{1/3}(x - x_0), \quad (5.20)$$

тогда уравнение (5.19) принимает вид

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi\psi = 0. \quad (5.21)$$

Линейно независимыми решениями уравнения (5.21) являются так называемые функции Эйри $U(\xi)$ и $V(\xi)$ *), которые можно представить в виде следующих интегралов:

$$U(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} [e^{t\xi - 1/3t^3} + \sin(t\xi + 1/3t^3)] dt, \quad (5.22)$$

$$V(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \cos(t\xi + 1/3t^3) dt. \quad (5.23)$$

Можно легко убедиться, что эти интегралы действительно удовлетворяют уравнению (5.21). Так, например, подставим второй интеграл (5.23) в уравнение (5.21) и, изменяя порядок дифференцирования и интегрирования, получим

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi\right) \int_0^{\infty} \cos(t\xi + 1/3t^3) dt = \\ = \int_0^{\infty} (t^2 + \xi) \cos(t\xi + 1/3t^3) dt = \int_0^{\infty} d[\sin(t\xi + 1/3t^3)] = 0, \end{aligned} \quad (5.24)$$

причем последний интеграл следует понимать как предельное значение

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{\infty} d[e^{-\delta t} \sin(t\xi + 1/3t^3)] = 0. \quad (5.25)$$

Аналогично подстановка первого интеграла (5.22) в уравнение (5.21) показывает, что и в этом случае оно также удовлетво-

*) Джеффрис Г., Свирлс Б. Методы математической физики. — М.: Мир, 1970, вып. 3, с. 59; см. также Яковлева Г. Д. Таблицы функций Эйри и их производных. — М.: Наука, 1969.

рется*). Асимптотическое выражение функций Эйри $V(\xi)$ и $U(\xi)$ при $|\xi| \gg 1$ имеет в случае $\xi > 0$ вид

$$V(\xi) \simeq \frac{1}{2} \xi^{-1/4} e^{-2/3 \xi^{3/2}}, \quad (5.26)$$

$$U(\xi) \simeq \xi^{-1/4} e^{2/3 \xi^{3/2}}, \quad (5.27)$$

т. е. функция $V(\xi)$ является экспоненциально убывающей с ростом ξ , а функция $U(\xi)$ — экспоненциально возрастающей.

В случае же больших отрицательных значений $\xi < 0$ функции V и U являются осциллирующими:

$$V(-|\xi|) \simeq |\xi|^{-1/4} \sin\left(\frac{2}{3} |\xi|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right), \quad (5.28)$$

$$U(-|\xi|) \simeq |\xi|^{-1/4} \cos\left(\frac{2}{3} |\xi|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right). \quad (5.29)$$

Вычисляя значения z и $|z|$ в равенствах (5.15) и (5.16) соответственно при $x \rightarrow x_0 - 0$ и $x \rightarrow x_0 + 0$, получим

$$z = \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p dx \simeq \frac{2}{3} |\xi|^{3/2}, \quad x \rightarrow x_0 - 0,$$

$$|z| = \frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p| dx \simeq \frac{2}{3} \xi^{3/2}, \quad x \rightarrow x_0 + 0.$$

Поскольку решения (5.26)–(5.29) и решения (5.15), (5.16) должны совпадать в тех областях, где они одновременно справедливы, то, приравнявая оба асимптотических решения, получим, что

$$A = \frac{a}{2}, \quad B = b, \quad \gamma = \gamma' = \frac{\pi}{4}. \quad (5.30)$$

Таким образом, полагая в равенствах (5.15), (5.16)

$$b = 0, \quad a \neq 0,$$

находим первую пару шитых решений

$$\psi_{x < x_0} \simeq \frac{a}{\sqrt{p}} \sin\left(z + \frac{\pi}{4}\right), \quad (5.31)$$

$$\psi_{x > x_0} \simeq \frac{a}{2\sqrt{|p|}} e^{-|z|}, \quad (5.32)$$

*) Заметим, что функции Эйри связаны с функциями Бесселя порядка $\pm 1/3$ от мнимого аргумента $K_{1/3}$ (при $\xi > 0$) или с обычными функциями Бесселя $J_{\pm 1/3}$ (при $\xi < 0$).

где экспоненциально убывающее решение (5.32) в области $x > x_0$ представляет собой аналитическое продолжение синусоидального решения (5.31) для области $x < x_0$.

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

$$a = 0, \quad b \neq 0. \quad (5.33)$$

Тогда для второй пары сшитых решений имеем:

$$\psi_{x < x_0} \simeq \frac{b}{\sqrt{\rho}} \cos\left(z + \frac{\pi}{4}\right), \quad (5.34)$$

$$\psi_{x > x_0} \simeq \frac{b}{\sqrt{|\rho|}} e^{i|z|}. \quad (5.35)$$

в) *Квантование потенциальной ямы 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 (рис. 5.2).

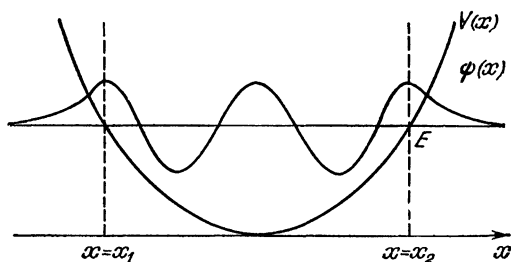


Рис. 5.2. Квантование потенциальной ямы по методу ВКБ.

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 (5.31) волновая функция в области потенциальной ямы, прилегающей к границе барьера, имеет вид ($x \rightarrow x_2$):

$$\psi_{x < x_2} \simeq \frac{a'}{\sqrt{\rho}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} \rho dx + \frac{\pi}{4}\right). \quad (5.36)$$

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

$$\psi_{x > x_1} \simeq \frac{a}{\sqrt{\rho}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x \rho dx + \frac{\pi}{4} \right). \quad (5.37)$$

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 (5.36) и (5.37), т. е. приравнявая в этой точке волновые функции и их производные, имеем

$$a' \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} \rho dx + \frac{\pi}{4} \right) - a \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x \rho dx + \frac{\pi}{4} \right) = 0,$$

$$a' \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} \rho dx + \frac{\pi}{4} \right) + a \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x \rho dx + \frac{\pi}{4} \right) = 0.$$

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

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

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

$$\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \rho dx + \frac{\pi}{2} = (n + 1)\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.38)$$

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

$$\oint p dx = 2\pi\hbar(n + 1/2) = h(n + 1/2). \quad (5.39)$$

Эти правила квантования, правда, без члена $1/2\hbar$, были постулированы Н. Бором в 1913 г. еще до создания квантовой механики. Они известны как *правила квантования Бора — Зоммерфельда* (постулат стационарных состояний). Появление отлич-

ного от нуля члена $1/2\hbar$ в квазиклассическом условии квантования (5.39) несущественно для высоковозбужденных состояний с квантовыми числами $n \gg 1$, однако оно становится важным для наимизшего, т. е. основного состояния $n = 0$. В частности, решение задачи о гармоническом осцилляторе (см. § 7) показывает, что энергия основного состояния — *нулевая энергия*, — соответствующая члену $1/2\hbar$, обязательно должна быть отличной от нуля. Тем не менее неучет этого члена не сказывается на спектре излучения, поскольку, как будет показано в § 9, частота излучения определяется разностью значений энергии стационарных связанных состояний системы. Этот вывод квантовой теории также согласуется со вторым постулатом Бора — условием частот.

При нахождении нормировочного коэффициента в квазиклассической волновой функции 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

$$a^2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\rho} \sin^2 \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4} \right] = 1. \quad (5.40)$$

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 (5.40) приведем к виду

$$1/2 a^2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\rho} = 1. \quad (5.41)$$

Далее учтем, что период колебаний $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$ равен

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} = 2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{v} = 2m_0 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\rho},$$

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 (5.37) в приближении ВКБ может быть записана в виде

$$\psi \simeq \sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4}\right). \quad (5.42)$$

г) *Прохождение частицы 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

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

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.

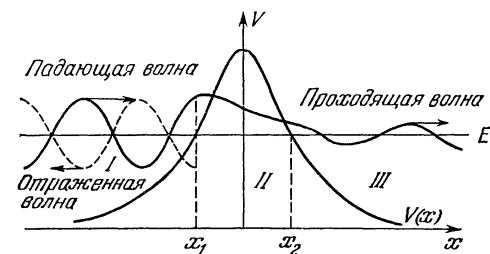


Рис. 5.3. Схема потенциального барьера произвольной, но достаточно гладкой формы. Падающая и проходящая волны изображены сплошными кривыми; отраженная — штриховой.

Рассмотрим гладкий потенциальный барьер произвольной формы $V(x)$ (рис. 5.3). Если энергия E по величине не превышает высоту барьера, то можно выделить три области изменения потенциальной энергии $-\infty < x < x_1$ и $x_2 < x < \infty$ ($V(x) < E$); $x_1 \leq x \leq x_2$ ($V(x) > E$), где коорди-

наты x_1 (начало барьера) и x_2 (конец барьера) находятся из условия

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

Для того чтобы получить вероятность прохождения микрочастицы через барьер $V(x)$, обратимся к явному виду волновой функции, полученному в квазиклассическом приближении (5.31)–(5.35).

В области I ($-\infty < x < x_1$) (рис. 5.3), где $E > V(x)$, имеется две волны: падающая на барьер и отраженная от него, поэтому общее квазиклассическое решение уравнения Шредингера согласно (5.31), (5.34) таково:

$$\begin{aligned} \psi_I &= \frac{a}{\sqrt{p}} \sin\left(z_1 + \frac{\pi}{4}\right) + \frac{b}{\sqrt{p}} \cos\left(z_1 + \frac{\pi}{4}\right) = \\ &= \frac{e^{-i\left(z_1 + \frac{\pi}{4}\right)}}{\sqrt{p}} + \frac{B_1}{\sqrt{p}} e^{i\left(z_1 + \frac{\pi}{4}\right)}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Здесь, как и ранее,

$$z_1 = \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} p \, dx,$$

а произвольные постоянные a и b мы выбрали таким образом, чтобы коэффициент перед падающей волной обратился в единицу (это можно сделать, так как нас интересует лишь отношение потоков, а не вероятности), при этом коэффициент перед отраженной волной B_1 пока произволен:

$$a = i(B_1 - 1), \quad b = 1 + B_1. \quad (5.44)$$

Решение в области II ($x_1 \leq x \leq x_2$), где $E < V(x)$, в силу конечной ширины барьера должно содержать как затухающую, так и возрастающую экспоненту и согласно (5.32), (5.35) и (5.44) имеет вид

$$\psi_{II} = \frac{a}{2\sqrt{|p|}} e^{-|z_1|} + \frac{b}{\sqrt{|p|}} e^{|z_1|} = \frac{i(B_1 - 1)}{2\sqrt{|p|}} e^{-|z_1|} + \frac{B_1 + 1}{\sqrt{|p|}} e^{|z_1|}, \quad (5.45)$$

где

$$|z_1| = \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x |p| \, dx. \quad (5.46)$$

Воспользовавшись равенством

$$|z_1| + |z_2| = \int_{x_1}^x |p| \, dx + \int_x^{x_2} |p| \, dx = \int_{x_1}^{x_2} |p| \, dx \equiv \gamma, \quad (5.47)$$

мы можем решение ψ_{II} переписать так:

$$\psi_{II} = \frac{i(B_1 - 1)}{2\sqrt{|p|}} e^{-\gamma} e^{i|z_2|} + \frac{B_1 + 1}{\sqrt{|p|}} e^{\gamma} e^{-i|z_2|}. \quad (5.48)$$

Наконец, в области III ($x_2 < x < \infty$), где опять $E > V(x)$, по условию задачи должна распространяться только прошедшая волна

$$\psi_{III} = \frac{A_3}{\sqrt{p}} e^{i\left(z_2 + \frac{\pi}{4}\right)}, \quad (5.49)$$

где

$$z_2 = \frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x p dx, \quad (5.50)$$

а коэффициент перед отраженной волной положен равным нулю. Амплитуда прошедшей волны (5.49) не может быть произвольной, так как согласно (5.31), (5.32), (5.34), (5.35) осциллирующее решение (5.49) в области III является аналитическим продолжением решения (5.48) в области II:

$$\begin{aligned} A_3 &= \frac{i}{2} (B_1 - 1) e^{-\gamma}, \\ \frac{iA_3}{2} &= (B_1 + 1) e^{\gamma}. \end{aligned} \quad (5.51)$$

Решение этой системы имеет вид

$$B_1 = \frac{1/4 e^{-\gamma} - e^{\gamma}}{e^{\gamma} + 1/4 e^{-\gamma}}, \quad A_3 = \frac{1}{i(e^{\gamma} + 1/4 e^{-\gamma})}. \quad (5.52)$$

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

$$D = \left| \frac{j_{\text{пр}}}{j_{\text{пад}}} \right|. \quad (5.53)$$

Для определения потока частиц воспользуемся формулой

$$j = \frac{i\hbar e}{2m_0} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right). \quad (5.54)$$

Подставляя в эту формулу решения уравнения Шредингера (5.43), (5.49), для коэффициента прозрачности D находим

$$D = \frac{|j_{\text{пр}}|}{|j_{\text{пад}}|} = |A_3|^2 = \frac{1}{(e^{\gamma} + 1/4 e^{-\gamma})^2}. \quad (5.55)$$

В том случае, когда величина γ значительно больше единицы (заметим, что именно этот случай представляет практический

интерес), коэффициент прозрачности (5.55) будет равен

$$D \simeq e^{-2\gamma} = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m_0(V-E)} dx \right]. \quad (5.56)$$

Если теперь ввести коэффициент отражения

$$R = \frac{|j_{\text{отр}}|}{|j_{\text{пад}}|}, \quad (5.57)$$

где $j_{\text{отр}}$ — ток отраженной волны в решении (5.43), то R будет выражаться через коэффициент B_1 :

$$R = |B_1|^2 = \left(\frac{1/4 e^{-\gamma} - e^{\gamma}}{e^{\gamma} + 1/4 e^{-\gamma}} \right)^2, \quad (5.58)$$

или при $\gamma \gg 1$

$$R \simeq 1 - e^{-2\gamma}. \quad (5.59)$$

Из сравнения последних формул для D и R следует, что сумма коэффициента прозрачности и коэффициента отражения равна единице

$$D + R = 1. \quad (5.60)$$

При переходе к классическому пределу ($\hbar \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow \infty$), как видно из формул (5.56), (5.59), коэффициент прозрачности обращается в нуль, а коэффициент отражения — в единицу, т. е. прохождение частиц сквозь потенциальный барьер становится невозможным.

В квантовой же области, когда $\gamma \neq \infty$, движение внутри потенциального барьера представляет собой типичное проявление волновых свойств микрочастиц. Это явление имеет свой аналог в любой волновой теории.

В частности, в оптике хорошо известно явление полного внутреннего отражения, которое может наблюдаться при отражении света от оптически менее плотной среды.

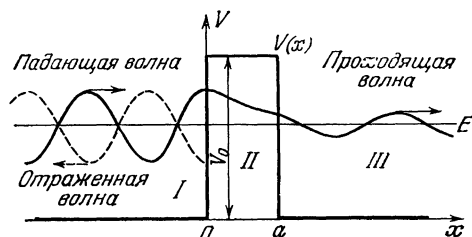


Рис. 5.4. Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер прямоугольной формы.

д) *Случай прямоугольного барьера.* Рассмотрим потенциальный барьер прямоугольной формы высоты V_0 и ширины a (рис. 5.4). Барьер такой формы интересен в том отношении, что для него задача о туннельном эффекте допускает точное и вместе с тем простое решение. Кроме того, на его примере можно исследовать так называемое надбарьерное

отражение, когда энергия частицы E больше высоты барьера ($E > V_0$).

Пусть частица, энергия которой меньше высоты барьера ($E < V_0$), движется в положительном направлении оси x . Тогда решения уравнения Шредингера для каждой из трех областей имеют вид (см. (4.26) и (4.7))

$$\begin{aligned}\psi_I &= e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} & \text{при } x < 0 & \quad (\text{область I}), \\ \psi_{II} &= A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x} & \text{при } 0 < x < a & \quad (\text{область II}), \\ \psi_{III} &= A_3 e^{ik(x-a)} & \text{при } x > a & \quad (\text{область III}).\end{aligned}\quad (5.61)$$

Здесь

$$k^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2}, \quad \kappa^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - E), \quad (5.62)$$

причем коэффициент перед падающей волной e^{ikx} за счет выбора нормировки положен равным единице, $B_1 e^{-ikx}$ характеризует отраженную волну, а справа от барьера ($x > a$) присутствует только прошедшая волна $A_3 e^{ik(x-a)}$.

Для определения неизвестных коэффициентов в решении (5.61) воспользуемся условиями непрерывности волновой функции и ее первой производной на границах барьера.

При $x = 0$ имеем

$$\begin{aligned}1 + B_1 &= A_2 + B_2, \\ ik(1 - B_1) &= \kappa(B_2 - A_2),\end{aligned}\quad (5.63)$$

а при $x = a$

$$\begin{aligned}A_2 e^{-\kappa a} + B_2 e^{\kappa a} &= A_3, \\ A_2 e^{-\kappa a} - B_2 e^{\kappa a} &= -i \frac{k}{\kappa} A_3.\end{aligned}\quad (5.64)$$

Из последних двух уравнений находим

$$\begin{aligned}A_2 &= \frac{1 - i \frac{k}{\kappa}}{2} e^{\kappa a} A_3, \\ B_2 &= \frac{1 + i \frac{k}{\kappa}}{2} e^{-\kappa a} A_3.\end{aligned}\quad (5.65)$$

Подставим A_2 и B_2 в уравнения (5.63) и, исключая B_1 , получаем

$$A_3 = \frac{2}{2 \operatorname{ch} \kappa a + i \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \operatorname{sh} \kappa a}. \quad (5.66)$$

Коэффициент прохождения D можно вычислить по общей формуле (5.53), используя коэффициент (5.66):

$$D = \frac{|J_{\text{пр}}|}{|J_{\text{пад}}|} = |A_3|^2 = \frac{4k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2 \operatorname{sh}^2 \kappa a + 4k^2 \kappa^2}. \quad (5.67)$$

Для достаточно широкого барьера, когда $\kappa a \gg 1$, из точного выражения (5.67) приближенно находим

$$D \simeq \frac{16\kappa^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa a} = D_0 e^{-2\kappa a}. \quad (5.68)$$

Экспоненциальный множитель для прямоугольного барьера, играющий основную роль, может быть получен из формулы (5.56), соответствующей гладкому барьеру. Отличие заключается в том, что для прямоугольного барьера появляется коэффициент D_0 , имеющий порядок единицы.

Подставляя в (5.68) значение κ из (5.62), можно коэффициент D записать в виде ($\kappa a \gg 1$)

$$D = D_0 e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m_0(V_0 - E)}}. \quad (5.69)$$

Как видно, в случае $\kappa a \gg 1$ выражение (5.69) с точностью до коэффициента D_0 порядка единицы совпадает с результатом, который может быть получен методом ВКБ по формуле (5.56)*, если учесть, что

$$\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m_0(V_0 - E)} = \frac{2}{\hbar} \int_0^a \sqrt{2m_0(V_0 - E)} dx. \quad (5.70)$$

Пусть теперь энергия частицы больше высоты барьера ($E > V_0$). В этом случае решения уравнения Шредингера вне барьера ψ_I и ψ_{III} имеют точно такой же вид, как и при $E < V_0$, и определяются формулами (5.61). В области II над барьером решение ψ_{II} можно получить из формул (5.61) с помощью замены

$$\kappa = ik_1, \quad k_1 = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V_0)}, \quad (5.71)$$

поскольку теперь $E > V_0$ и решение должно содержать падающую и отраженную от второй границы барьера ($x = a$) волны. Проводя сшивание волновой функции и ее производной на границах барьера, точно так же как и в случае $E < V_0$, для коэффициента отражения находим следующее выражение:

$$R = |B_1|^2 = \frac{|j_{отр}|}{|j_{пад}|} = \frac{(k^2 - k_1^2)^2 \sin^2 k_1 a}{4k^2 k_1^2 + (k^2 - k_1^2)^2 \sin^2 k_1 a}. \quad (5.72)$$

*) Из этой формулы видно, что для гладкого барьера в квазиклассическом приближении ВКБ коэффициент $D_0 = 1$.

Заметим, что этот результат можно получить также из выражения (5.67) для коэффициента D с помощью замены (5.71) и соотношения

$$R = 1 - D. \quad (5.73)$$

При $k_1 = k$, т. е. когда высота барьера обращается в нуль ($V_0 = 0$), мы находим, что $D = 1$ и $R = 0$, т. е. отраженная волна отсутствует, и мы будем иметь на всем интервале изменения x свободное движение (см. (4.26)).

Таким образом, в квантовой механике волна, соответствующая частице с энергией, превышающей высоту барьера ($E > V_0$), также должна частично отражаться. Это явление носит название *надбарьерного отражения*.

е) *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 таких 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 др.). 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 статистической механики о равномерном распределении энергии по степеням свободы средняя кинетическая энергия

электрона равна

$$E_{\text{ср}} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (5.74)$$

где k_B — постоянная Больцмана.

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

$$c_V^{\text{эл}} = \frac{\partial E_{\text{ср}}}{\partial T} = \frac{3}{2} k_B.$$

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

$$f = A e^{-E/k_B T},$$

а квантовую статистику Ферми — Дирака с функцией распределения

$$f_{\text{Ф.-Д.}} = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{E/k_B T} + 1}.$$

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 $p = \hbar k$ согласно (4.41) 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 квантовых чисел ($\Delta n_1 = \Delta n_2 = \Delta n_3 = 1$)

$$\Delta n_1 \cdot \Delta n_2 \cdot \Delta n_3 = \frac{L^3}{8\pi^3 \hbar^3} d^3 p \quad (5.75)$$

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

Поэтому, если в единице объема находится ρ_0 электронов, то максимальный импульс, которым может обладать электрон при абсолютном нуле температуры ($T = 0$), определяется из

СООТНОШЕНИЯ

$$\rho_0 = \frac{2}{L^3} \sum \Delta n_1 \cdot \Delta n_2 \cdot \Delta n_3 = \frac{2 \cdot 4\pi}{8\pi^3 \hbar^3} \int_0^{p_{\max}} p^2 dp = \frac{p_{\max}^3}{3\pi^2 \hbar^3}, \quad (5.76)$$

или

$$P = p_{\max} = \hbar (3\pi^2 \rho_0)^{1/3}. \quad (5.77)$$

Соответствующая максимальная кинетическая энергия электронов равна

$$E_{\max} = E_F = \frac{p_{\max}^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 \rho_0)^{2/3}. \quad (5.78)$$

Эта максимальная энергия при $T = 0$ называется *уровнем Ферми* или *энергией Ферми*. Схема заполнения электронных уровней в металле изображена на рис. 5.5.

Оценим значение энергии Ферми, 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:

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

Здесь мы использовали число Авогадро, т.е. число атомов в одном грамм-атоме, равное $6,02 \times 10^{23}$. Отсюда по формуле (5.78) находим, что

$$E_F = 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 5,3 \text{ эВ}.$$

Рис. 5.5. Модель потенциальной ямы для металла. E_{\max} — верхняя граница заполненных уровней при $T=0$ (энергия Ферми).

Поскольку для серебра работа выхода $W = 3,7$ эВ, то глубина потенциальной ямы в серебре оказывается равной 9 эВ.

Пользуясь известным определением среднего значения, для средней энергии электрона в металле при $T = 0$ получим выражение

$$E_{\text{ср}}^0 = \frac{2}{\rho_0} \int_0^{p_{\max}} \frac{p^2}{2m_0} \frac{d^3 p}{8\pi^3 \hbar^3} = \frac{3}{5} E_F. \quad (5.79)$$

Детальный расчет показывает, что при сравнительно низких температурах ($k_B T \ll E_F$) теплоемкость электронного газа имеет порядок $k_B (k_B T / E_F)$ и дает пренебрежимо малый вклад в полную теплоемкость металла.

Исходя из описанной модели (рис. 5.5), мы видим, что для вырывания электрона из металла необходимо сообщить ему энергию, не меньшую, чем работа выхода

$$W = V_0 - E_{\text{макс}}. \quad (5.80)$$

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

$$\frac{1}{2}m_0v^2 = \hbar\omega - W \quad (5.81)$$

(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

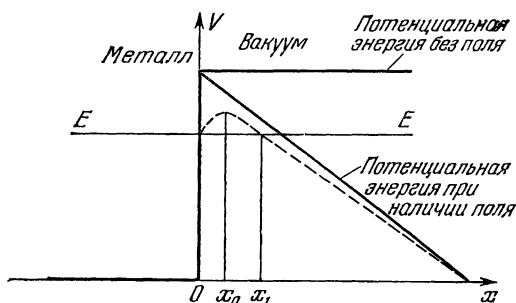


Рис. 5.6. Потенциальная энергия электрона в металле без поля и при наличии внешнего электрического поля. Штриховой линией показан ход потенциальной кривой с учетом сил электрического изображения.

напряженности \mathcal{E} , приложенного к поверхности проводника по направлению к ней. В этом случае потенциальная энергия электрона заряда $-e_0$ равна (рис. 5.6)

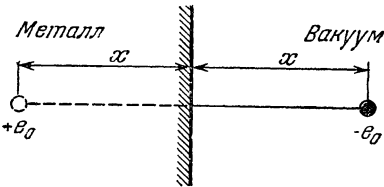
$$V(x) = V_0 - e_0\mathcal{E}x. \quad (5.82)$$

Помимо внешнего электрического поля, на электрон действует так называемая сила электрического изображения. Дело в том, что электрон, обладая зарядом $-e_0$, создает в металле индуцированный заряд e_0 (рис. 5.7).

Таким образом, полная сила, действующая на электрон, равна

$$F(x) = e_0 \mathcal{E} - \frac{e_0^2}{4x^2}. \quad (5.83)$$

Эффективная потенциальная энергия, учитывающая силы электрического изображения, равна



$$V_{\text{эфф}} = V_0 - e_0 \mathcal{E} x - \frac{e_0^2}{4x}. \quad (5.84)$$

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

$$\frac{\partial V_{\text{эфф}}}{\partial x} = -e_0 \mathcal{E} + \frac{e_0^2}{4x^2} = 0, \quad (5.85)$$

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

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

$$V_{\text{макс}} = V_0 - \sqrt{e_0^3 \mathcal{E}}. \quad (5.86)$$

Учет сил электрического изображения показывает, что при наложении внешнего поля работа выхода уменьшается и становится равной

$$W' = W - \sqrt{e_0^3 \mathcal{E}}. \quad (5.87)$$

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

$$\mathcal{E} = \frac{W^2}{e_0^3} \simeq 2 \cdot 10^8 \text{ В/см}, \quad (5.88)$$

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

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

В квантовой теории, когда допустимо прохождение электронов сквозь потенциальный барьер, для потенциальной энергии можно ограничиться выражением (5.82) и не учитывать сил электрического изображения, поскольку последние лишь весьма

незначительно изменят окончательный результат. Из графика потенциальной энергии (рис. 5.6) видно, что внешнее электрическое поле создает потенциальный барьер конечной ширины. Благодаря туннельному эффекту электрон может преодолеть этот барьер, причем коэффициент прозрачности равен

$$D = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0} \int_0^{x_1} \sqrt{V(x) - E} dx \right]. \quad (5.89)$$

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

$$V_0 - e_0 \mathcal{E} x_1 = E, \quad \text{т. е.} \quad x_1 = \frac{V_0 - E}{e_0 \mathcal{E}}. \quad (5.90)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \int_0^{x_1} \sqrt{V(x) - E} dx &= \int_0^{x_1} \sqrt{V_0 - e_0 \mathcal{E} x - E} dx = \\ &= \sqrt{e_0 \mathcal{E}} \int_0^{x_1} \sqrt{x_1 - x} dx = \frac{2}{3} \sqrt{e_0 \mathcal{E}} x_1^{3/2}. \end{aligned} \quad (5.91)$$

Окончательно для коэффициента прозрачности D получаем выражение

$$D = \exp \left[-\frac{4}{3} \sqrt{2m_0} \frac{(V_0 - E)^{3/2}}{e_0 \hbar \mathcal{E}} \right] = \exp \left(-\frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}} \right), \quad (5.92)$$

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

$$j = j_0 D = j_0 \exp \left(-\frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}} \right). \quad (5.93)$$

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

ж) 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. Задача об альфа-распаде как теория

прохождения частицы сквозь потенциальный барьер стала одной из классических задач квантовой механики Шредингера.

Экспериментальное исследование этого явления показало, что оно обусловлено исключительно внутренними свойствами ядер. 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.

$$dN = -\lambda N dt. \quad (5.94)$$

Интегрируя это уравнение, получаем закон радиоактивного распада Кюри

$$N = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (5.95)$$

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

$$N_0 e^{-\lambda T_{1/2}} = \frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-\ln 2}, \quad (5.96)$$

из которого следует, что

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (5.97)$$

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 потенциальной энергии кулоновских сил отталкивания

$$V = \frac{2(Z-2)e_0^2}{r}, \quad (5.98)$$

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 (рис. 5.8):

$$V = \frac{2(Z-2)e_0^2}{r} \quad \text{при } r > R, \quad (5.99)$$

$$V = 0 \quad \text{при } r < R. \quad (5.100)$$

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 λ с коэффициентом прозрачности барьера (см. (5.56)):

$$D = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2M} \int_R^{R_1} \sqrt{V-E} dr\right), \quad (5.101)$$

где M — масса альфа-частицы, а R и R_1 — начало и конец потенциального барьера (рис. 5.8).

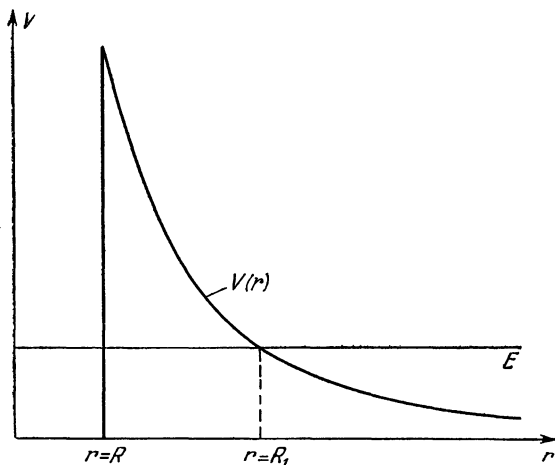


Рис. 5.8. Схема потенциальной энергии альфа-частицы в поле радиоактивного ядра.

Поскольку коэффициент прозрачности представляет собой вероятность прохождения частицы сквозь барьер при одном ее ударе о стенку барьера, закон распада можно записать в виде

$$dN = -\lambda N dt = -n DN dt, \quad (5.102)$$

где n — число ударов в 1 с. 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-частиц внутри ядра ($r < R$). Нетрудно связать эти последние величины друг с другом. Действительно, согласно соотношению неопределенностей импульс Mv_0 частицы и область ее локализации R связаны

друг с другом соотношением $Mv_0R \approx \hbar$. Поэтому

$$n \approx \frac{\hbar}{MR^2}. \quad (5.103)$$

С учетом этих замечаний связь постоянной радиоактивного распада λ с коэффициентом прозрачности D определяется формулой

$$\lambda = nD = \frac{\hbar}{MR^2} \exp\left(-\left(\frac{2}{\hbar}\right) \sqrt{2M} \int_R^{R_1} \sqrt{V-E} dr\right). \quad (5.104)$$

Логарифмируя обе части равенства, получаем

$$\ln \lambda = \ln \frac{\hbar}{MR^2} - \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m} I, \quad (5.105)$$

где интеграл

$$I = \int_R^{R_1} \sqrt{V-E} dr \quad (5.106)$$

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

$$\frac{2(Z-2)}{R_1} e_0^2 = E. \quad (5.107)$$

Подставляя выражение для $V = \frac{ER_1}{r}$ в интеграл (5.106), находим

$$I = \sqrt{E} \int_R^{R_1} \sqrt{\frac{R_1}{r} - 1} dr, \quad (5.108)$$

или, после замены переменных $r = R_1 x^2$, имеем:

$$I = 2R_1 \sqrt{E} \int_{\sqrt{\frac{R}{R_1}}}^1 \sqrt{1-x^2} dx. \quad (5.109)$$

Производя новую замену переменных $x = \sin \varphi$ и полагая $\sin \varphi_0 = \sqrt{\frac{R}{R_1}}$, получаем интеграл

$$I = 2R_1 \sqrt{E} \int_{\varphi_0}^{\pi/2} \cos^2 \varphi d\varphi, \quad (5.110)$$

который легко может быть вычислен

$$I = \frac{R_1 \sqrt{E}}{2} (\pi - 2\varphi_0 - \sin 2\varphi_0). \quad (5.111)$$

Учитывая, далее, что обычно $\frac{R}{R_1} \ll 1$, можно в последнем выражении положить

$$\varphi_0 \approx \sin \varphi_0 = \sqrt{\frac{R}{R_1}}, \quad I = R_1 \sqrt{E} \left\{ \frac{\pi}{2} - 2 \sqrt{\frac{R}{R_1}} \right\}. \quad (5.112)$$

Исключая теперь R_1 с помощью соотношения (5.107) и вводя обозначения

$$B = \ln \frac{\hbar}{MR^2} + \frac{8e_0}{\hbar} \sqrt{MR(Z-2)} - \ln \ln 2, \quad (5.113)$$

$$A = \frac{2\pi(Z-2)e_0^2}{\hbar} \sqrt{2M}, \quad (5.114)$$

находим для периода полураспада $T_{1/2}$

$$\ln T_{1/2} = \frac{A}{\sqrt{E}} - B. \quad (5.115)$$

Последнее соотношение устанавливает связь между периодом полураспада $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$ и энергией вылетевших альфа-частиц.

Соотношение (5.115) представляет собой современную формулировку закона Гейгера — Неттола, установленного еще до появления квантовой механики чисто эмпирическим путем.

Из закона Гейгера — Неттола 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 десятимиллионных долей секунды. Это связано с тем обстоятельством, что хотя изменение энергии не очень сильно изменяет площадь потенциального барьера, но значение этой площади входит в показатель степени, определяющей среднее время жизни.

з) Понятие о квазиуровнях (квазидискретный спектр).

В только что рассмотренной задаче об альфа-распаде постоянная распада λ оказалась связанной с коэффициентом прозрачности D барьера, при прохождении которого частица может перейти из связанного состояния внутри потенциальной ямы в свободное состояние вне ее пределов. Поэтому, строго говоря, состояние частицы внутри ямы не является связанным и, следовательно, энергетический спектр E при отличном от нуля значении λ перестает быть дискретным. Если вероятность прохожде-

ния через барьер мала, т. е. постоянная распада $\lambda \sim D$ также мала, то изменение спектра оказывается незначительным и в этом случае получается так называемый *квазидискретный спектр*, состоящий из *квазиуровней*.

Для того чтобы найти квазиуровни, рассмотрим простой пример прямоугольной потенциальной ямы ширины a , с одной стороны ограниченной бесконечно высокой стенкой ($x = 0$), а с другой ($x = l$) — потенциальным барьером высоты V_0 и ширины $a = l_1 - l$ (рис. 5.9).

Волновая функция для трех областей: I ($0 < x < l$), II ($l < x < l_1$) и III ($l_1 < x$), показанных на рис. 5.9, будет иметь вид:

$$\begin{aligned}\psi_I &= A_1 \sin kx, \\ \psi_{II} &= A_2 e^{-\kappa(x-l)} + B_2 e^{\kappa(x-l)},\end{aligned}\quad (5.116)$$

$$\psi_{III} = A_3 e^{ik(x-l_1)},$$

где

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

$$\kappa^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - E) > 0.$$

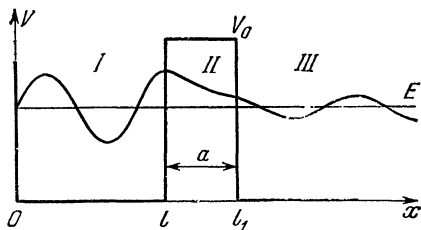


Рис. 5.9. Квазиуровни.

Решение ψ_I для первой области выбрано таким образом, чтобы при $x = 0$ оно обращалось в нуль, а в решении в третьей области ψ_{III} оставлена только уходящая от барьера волна, что и обеспечивает появление в системе квазиуровней. Из условия непрерывности волновой функции на границах барьера находим: при $x = l$

$$\begin{aligned}A_1 \sin kl &= A_2 + B_2, \\ A_1 \cos kl &= \frac{\kappa}{k} (B_2 - A_2),\end{aligned}\quad (5.117)$$

при $x = l_1$

$$\begin{aligned}A_2 e^{-\kappa a} + B_2 e^{\kappa a} &= A_3, \\ A_2 e^{-\kappa a} - B_2 e^{\kappa a} &= -\frac{ik}{\kappa} A_3.\end{aligned}\quad (5.118)$$

Из последних двух уравнений следуют соотношения

$$\begin{aligned}A_2 &= \frac{1 - i \frac{k}{\kappa}}{2} e^{\kappa a} A_3, \\ B_2 &= \frac{1 + i \frac{k}{\kappa}}{2} e^{-\kappa a} A_3,\end{aligned}\quad (5.119)$$

подстановка которых в уравнения (5.117) дает

$$\begin{aligned} A_1 \left(\sin kl + \frac{k}{\kappa} \cos kl \right) &= \left(1 + i \frac{k}{\kappa} \right) e^{-\kappa a} A_3, \\ A_1 \left(\sin kl - \frac{k}{\kappa} \cos kl \right) &= \left(1 - i \frac{k}{\kappa} \right) e^{\kappa a} A_3. \end{aligned} \quad (5.120)$$

Условие совместности этой системы, т. е. равенство нулю определителя, приводит к уравнению для определения энергии

$$\frac{1 + i \frac{k}{\kappa}}{1 - i \frac{k}{\kappa}} e^{-2\kappa a} = \frac{\operatorname{tg} kl + \frac{k}{\kappa}}{\operatorname{tg} kl - \frac{k}{\kappa}}. \quad (5.121)$$

Следует заметить, что амплитуда уходящей волны A_3 будет в этом случае много меньше амплитуды стоячей волны в яме A_1

$$|A_3| \sim A_1 e^{-\kappa a}. \quad (5.122)$$

При $a \rightarrow \infty$ решение в области III обращается в нуль ($A_3 = 0$), и тогда из уравнения (5.120) следует уравнение для определения дискретных энергетических уровней в потенциальной яме в области I

$$\operatorname{tg} k_0 l = -k_0 / \kappa_0, \quad (5.123)$$

где индексом нуль обозначены величины k и κ при $a \rightarrow \infty$.

Покажем далее, что с учетом экспоненциально малых членов порядка $e^{-2\kappa a}$ при условии $\kappa a \gg 1$ и $\kappa l \gg 1$ решение уравнения (5.121) будет описывать квазиуровни. Для этого выделим в величине k малую мнимую часть k' , а в действительной части отбросим дополнительные малые добавки, не имеющие принципиального значения:

$$k = k_0 - ik', \quad (5.124)$$

где k_0 связано с дискретным спектром энергии E_0 следующим соотношением:

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_0} = \frac{m_0 v^2}{2}. \quad (5.125)$$

Тогда, подставляя соотношение (5.124) в уравнение (5.121) с учетом равенства (5.123) и условия $\kappa l \gg 1$, в первом порядке по величине $e^{-2\kappa a}$ находим

$$k'l = + \frac{4 \left(\frac{k_0}{\kappa_0} \right)^2}{\left[1 + \left(\frac{k_0}{\kappa_0} \right)^2 \right]^2} e^{-2\kappa a}. \quad (5.126)$$

При этом для энергии получим следующее выражение:

$$E = E_0 - \frac{1}{2} i\hbar\lambda, \quad (5.127)$$

где

$$\lambda = D_0 \frac{v}{2l} \exp \left[-2a \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - E_0)} \right], \quad (5.128)$$

а величина D_0 равна

$$D_0 \simeq \frac{16 \left(\frac{k_0}{\kappa_0} \right)^2}{\left[1 + \left(\frac{k_0}{\kappa_0} \right)^2 \right]^2}. \quad (5.129)$$

Наличие мнимой части в выражении для энергии (5.127) свидетельствует о том, что волновая функция в потенциальной яме будет со временем убывать по экспоненциальному закону. В самом деле, для квадрата модуля волновой функции будем иметь (см. (5.95)):

$$|\psi|^2 = \text{const } e^{-\lambda t}, \quad (5.130)$$

т. е. λ — так называемая *постоянная распада* — будет характеризовать убывание вероятности нахождения частицы внутри потенциальной ямы. Вместе с тем вне ямы, как видно из записи волновой функции ψ_{III} в равенстве (5.116), решение должно возрастать при удалении от ямы $x \rightarrow +\infty$ за счет малой мнимой добавки к волновому числу k' (5.126):

$$|\psi_{III}|^2 = \text{const } e^{2k'x}, \quad (5.131)$$

и поэтому нормировочный интеграл для функции ψ при больших значениях x расходится. Однако этот рост функций ψ вне ямы при $x \rightarrow \infty$ компенсируется ее экспоненциальным убыванием при $t \rightarrow \infty$ согласно равенству (5.130), что обеспечивает выполнение уравнения непрерывности (2.20).

В самом деле, вычислим ток прошедшей волны ψ_{III} согласно (5.54):

$$j = \frac{\hbar}{2m_0} (k + k^*) |\psi_{III}|^2 = \frac{\hbar k_0}{m_0} \rho = \rho v,$$

где $\rho = |\psi_{III}|^2$ — плотность вероятности.

Отсюда и из (5.131) находим

$$\frac{\partial j}{\partial x} = v \frac{\partial \rho}{\partial x} = 2vk'\rho.$$

Далее, согласно (5.130) имеем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\lambda \rho.$$

Таким образом, с учетом (5.126) и (5.128):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = (-\lambda + 2k'v)\rho = 0,$$

т. е. уравнение непрерывности выполняется, как и следовало ожидать.

Соотношение (5.128) для постоянной распада λ позволяет также определить коэффициент прозрачности барьера D . Действительно, между величинами λ и D существует связь, установленная в задаче об альфа-распаде:

$$\lambda = \frac{v}{2l} D, \quad (5.132)$$

где $\frac{v}{2l}$ — число соударений с барьером в единицу времени. Отсюда для D находим выражение

$$D \simeq D_0 \exp\left[-2(a/\hbar) \sqrt{2m_0(V_0 - E_0)}\right]. \quad (5.133)$$

Это значение для D было получено нами ранее иным путем при решении задачи о прохождении через прямоугольный барьер (см. (5.69)).

§ 6. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ТОЛКОВАНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

а) 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

$$m_0 \ddot{\mathbf{r}} = -\text{grad } V(\mathbf{r}), \quad (6.1)$$

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

$$\bar{x} = \int x f d^3x d^3p, \quad \bar{p}_x = \int p_x f d^3x d^3p, \quad (6.2)$$

или средние квадраты этих величин

$$\overline{x^2} = \int x^2 f d^3x d^3p \quad \text{и т. д.,}$$

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 $\psi(\mathbf{r}, t)$, 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 *). Вычисляются же эти средние значения в квантовой механике подобно тому, как это делается в статистической теории, т. е. по формуле:

$$\bar{M} = \int \psi^*(t) M \psi(t) d^3x, \quad (6.3)$$

где M может быть любым оператором (в том числе и числом), а величина $\psi^*(t)\psi(t)$ играет роль функции распределения f .

В настоящее время средние квантовомеханические величины все чаще начинают обозначать с помощью угловых скобок. Эти обозначения мы и примем в дальнейшем.

Тогда формула (6.3) будет иметь следующую запись:

$$\langle M \rangle = \int \psi^*(t) M \psi(t) d^3x. \quad (6.4)$$

Чертой же в дальнейшем мы будем обозначать лишь классические усреднения.

*) Как доказал фон Нейман, в основе статистических закономерностей квантовой механики не могут лежать скрытые параметры. Однако доказательство фон Неймана ограничено рамками самой же квантовой механики, и если последней не придавать значение абсолютной теории, то теорема фон Неймана не может претендовать на общность.

Средние значения координаты и импульса являются числами и будут определяться фактически по одному и тому же закону

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int \psi^*(t) x \psi(t) d^3x, \\ \langle p_x \rangle &= \int \psi^*(t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(t) d^3x,\end{aligned}\quad (6.5)$$

несмотря на то, что x является числом, а $\frac{\partial}{\partial x}$ — оператором 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 соответствовали физически наблюдаемым величинам, они должны быть *вещественными*

$$\langle M \rangle^* = \langle M \rangle, \quad (6.6)$$

т. е.

$$\int \psi^* M \psi d^3x = \left(\int \psi^* M \psi d^3x \right)^*. \quad (6.7)$$

Это условие накладывает определенные требования на операторы M . Для того чтобы их выяснить, необходимо ввести понятие *эрмитово-сопряженного оператора*. С этой целью рассмотрим сходящийся интеграл

$$\int \chi^* M \varphi d^3x, \quad (6.8)$$

где φ и χ — какие-либо произвольные функции, удовлетворяющие некоторым граничным условиям в зависимости от вида оператора M .

Определим эрмитово-сопряженный оператор M^+ следующим уравнением:

$$\int \chi^* M \varphi d^3x = \int (M^+ \chi)^* \varphi d^3x. \quad (6.9)$$

Если оператор M совпадает с эрмитово-сопряженным к нему оператором M^+ ($M = M^+$), то

$$\int \chi^* M \varphi d^3x = \int (M \chi)^* \varphi d^3x. \quad (6.10)$$

В этом случае оператор M называется *самосопряженным* (или *эрмитовым*).

Полагая в этом равенстве $\varphi = \chi = \psi$, приходим к условию (6.7). Таким образом, если оператор является самосопряженным,

$$M = M^+, \quad (6.11)$$

то соответствующие средние значения, как это следует из равенств (6.7) и (6.6), представляют собой вещественные величины.

Покажем, в частности, что оператор p_x удовлетворяет условию (6.7) или (6.11), 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

$$G = \int_{-\infty}^{\infty} uv^{(n)} dx, \quad (6.12)$$

где $v^{(n)} = d^n v / dx^n$. Тогда, если все подстановки пределов типа

$$[uv^{(n-1)}]_{-\infty}^{\infty}, [u^{(1)}v^{(n-2)}]_{-\infty}^{\infty}, \dots, [u^{(n-1)}v]_{-\infty}^{\infty} \quad (6.13)$$

обращаются в нуль, то результат интегрирования G не изменится, если мы в (6.12) n -ю производную от функции v «перебросим» на функцию u и поставим при этом перед интегралом множитель $(-1)^n$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} uv^{(n)} dx = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} u^{(n)}v dx. \quad (6.14)$$

В самом деле, производя в (6.12) n -кратное интегрирование по частям и учитывая нулевые значения подстановок (6.13), приходим к соотношению (6.14). В случае дискретного спектра условия (6.13) 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 (6.13) означает, что на бесконечности нет никаких частиц и никаких токов.

Возвращаясь к доказательству самосопряженности оператора в равенстве (6.14), мы должны положить

$$u = \psi^*(t), \quad v = -i\hbar\psi(t), \quad n = 1.$$

Отсюда автоматически следует, что

$$\langle p_x \rangle = - \int \psi^*(t) i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(t) dx = \int \psi(t) i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi^*(t) dt = \langle p_x \rangle^*,$$

т. е. условие самосопряженности (6.7) для p_x оказывается выполненным. Заметим, что в противоположность оператору $p_x = -i\hbar\partial/\partial x$ вещественный оператор $\partial/\partial x$ не является самосопряженным, и его среднее значение не имеет физического смысла.

Если оператор M имеет только одно собственное значение λ (и одну собственную функцию ψ), то оно, как нетрудно видеть, будет совпадать со средним значением этого оператора. Дей-

ствительно, следуя общему правилу (6.12) определения среднего значения оператора и учитывая, что

$$M\psi = \lambda\psi, \quad (6.15)$$

получаем:

$$\langle M \rangle = \int \psi^* M \psi d^3x = \lambda \int \psi^* \psi d^3x = \lambda.$$

Пусть теперь оператор M уравнения (6.15) имеет несколько собственных значений $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$, соответствующих функциям $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$. В этом случае в квантовой механике принимается, что в результате *точных измерений* физической величины, соответствующей оператору M , должны получаться лишь его *собственные значения* λ_n .

Предположим теперь, что квантовая система находится в некотором состоянии, описываемом волновой функцией ψ . Спрашивается, с какой вероятностью при измерении физической величины M будет обнаружено, что она принимает одно из возможных собственных значений λ_n ?

Чтобы ответить на этот вопрос, мы должны разложить функцию ψ в ряд по собственным функциям ψ_n оператора M :

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n. \quad (6.16)$$

Представление (6.16) аналогично разложению в ряд Фурье, когда функциями ψ_n являются собственные функции оператора импульса. Обычно в квантовой механике предполагается, что набор собственных функций любого оператора таков, что по ним можно провести указанное разложение произвольной непрерывной функции. Это свойство собственных функций, называемое *полнотой*, для довольно широкого класса операторов может быть доказано строго математически. Коэффициенты при ψ_n в разложении (6.16) имеют вполне определенный физический смысл. Именно, в квантовой механике принимается, что квадраты их абсолютных значений, т. е. $|C_n|^2$, пропорциональны вероятностям с которыми получают при измерении собственные значения λ_n .

Можно легко показать, что собственные функции *самосопряженных* операторов, отвечающие различным собственным значениям, должны быть *ортогональными* (для оператора Гамильтона это уже было сделано выше в § 3). Пусть

$$M\psi_n = \lambda_n \psi_n, \quad M\psi_{n'} = \lambda_{n'} \psi_{n'}, \quad (6.17)$$

причем $\lambda_n \neq \lambda_{n'}$. Для самосопряженного оператора $M = M^+$ можно написать (см. (6.9), (6.10)):

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

Отсюда с помощью уравнений (6.17) получаем

$$(\lambda_n - \lambda_{n'}) \int \psi_n^* \psi_{n'} d^3x = 0,$$

и, так как $\lambda_n \neq \lambda_{n'}$, то

$$\int \psi_n^* \psi_{n'} d^3x = 0 \quad \text{при } n \neq n'.$$

Нормируя собственные функции на единицу, запишем условие ортонормированности с помощью символа Кронекера в виде

$$\int \psi_n^* \psi_{n'} d^3x = \delta_{nn'}. \quad (6.18)$$

Это условие дает следующее значение для интеграла от квадрата модуля волновой функции ψ , разложенной согласно (6.16):

$$\int |\psi|^2 d^3x = \sum_n |C_n|^2.$$

Если волновая функция ψ также нормирована на единицу, то отсюда следует

$$\sum_n |C_n|^2 = 1,$$

что соответствует полной вероятности обнаружить систему в состояниях ψ_n . При этом $|C_n|^2$ суть вероятности измерения возможных значений физической величины, равных λ_n .

Если же мы теперь вычислим среднее значение величины M в состоянии ψ , то по общей формуле (6.4) с учетом разложения (6.16) и условия (6.18) получим

$$\langle M \rangle = \int \psi^* M \psi d^3x = \sum_n \lambda_n |C_n|^2. \quad (6.19)$$

Это равенство еще раз оправдывает вероятностную интерпретацию коэффициентов C_n в разложении (6.16).

б) Вывод соотношения неопределенностей. Как мы указали в предыдущем разделе, наблюдаемые физические величины, т. е. величины, которые мы можем измерять, следует математически характеризовать лишь средним значением, вычисляемым по формуле (6.4).

Покажем, что если двум физическим величинам соответствуют некоммутирующие друг с другом операторы, то в рамках квантовой механики они не могут быть одновременно измерены 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 функ-

ция не зависит от времени (стационарный случай). Тогда средние значения координаты и импульса могут быть найдены соответственно из соотношений

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int \psi^* x \psi d^3x, \\ \langle p_x \rangle &= \int \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} d^3x.\end{aligned}\quad (6.20)$$

Прежде всего заметим, что, хотя средняя ошибка, или отклонение от среднего, вычисляемая по формуле

$$\langle \Delta x \rangle = \int \psi^* (x - \langle x \rangle) \psi d^3x = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0, \quad (6.21)$$

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 (дисперсия) может быть вычислена по формуле:

$$\begin{aligned}\langle (\Delta x)^2 \rangle &= \int \psi^* (x - \langle x \rangle)^2 \psi d^3x = \\ &= \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.\end{aligned}\quad (6.22)$$

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:

$$\langle (\Delta p_x)^2 \rangle = \int \psi^* (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \psi d^3x = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2. \quad (6.23)$$

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 выбрать ее так, что она движется вместе с последним ($\langle p_x \rangle = 0$). В этом случае получаем:

$$\begin{aligned}\langle (\Delta x)^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle = \int \psi^* x^2 \psi d^3x, \\ \langle (\Delta p_x)^2 \rangle &= \langle p_x^2 \rangle = \int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \psi d^3x.\end{aligned}\quad (6.24)$$

Рассмотрим следующий интеграл:

$$I(\alpha) = \int \left(\alpha x \psi^* + \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \left(\alpha x \psi + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) d^3x, \quad (6.25)$$

где α — некоторая произвольная вещественная величина, не зависящая от x . Последнее выражение можно представить в виде

$$I(\alpha) = A\alpha^2 - B\alpha + C, \quad (6.26)$$

где

$$\begin{aligned} A &= \int \psi^* x^2 \psi d^3x = \langle x^2 \rangle > 0, \\ B &= - \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} x \psi + x \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) d^3x = \\ &= - \int x \frac{\partial \psi^* \psi}{\partial x} d^3x = \int \psi^* \psi d^3x = 1, \\ C &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} d^3x = \frac{1}{\hbar^2} \int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \psi d^3x = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{\hbar^2} > 0. \end{aligned} \quad (6.27)$$

Так как подынтегральное выражение в (6.25) — положительная величина или ноль, то

$$I(\alpha) \geq 0. \quad (6.28)$$

Условие (6.28) накладывает определенное ограничение на коэффициенты A , B и C . В самом деле, это соотношение будет иметь место для любых вещественных значений α , если оно выполняется при $\alpha = \alpha_0$, отвечающем минимуму функции $I(\alpha)$. Значение α_0 может быть найдено из условия

$$I'(\alpha_0) = 2A\alpha_0 - B = 0, \quad \text{т. е.} \quad \alpha_0 = \frac{B}{2A},$$

а

$$I''(\alpha_0) = 2A > 0.$$

Поэтому минимальное значение $I(\alpha)$ равно

$$I_{\min} = I(\alpha_0) = -\frac{B^2}{4A} + C \geq 0. \quad (6.29)$$

Отсюда следует, что неравенство (6.28) имеет место для любых вещественных значений α , если выполняется условие

$$B^2 \leq 4AC.$$

Подставляя сюда значения для A , B и C из (6.27) и принимая во внимание (6.24), находим соотношение между $\langle (\Delta p_x)^2 \rangle$ и $\langle (\Delta x)^2 \rangle$:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p_x)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (6.30)$$

Это неравенство и представляет собой формулировку *соотношения неопределенностей*.

Если учесть, что $p_x x - x p_x = -i\hbar$ *), то последнее соотношение можно записать в виде

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p_x)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle | p_x x - x p_x |^2 \rangle. \quad (6.31)$$

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 неопределенностей

$$\langle (\Delta M_1)^2 \rangle \langle (\Delta M_2)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle | M_1 M_2 - M_2 M_1 |^2 \rangle, \quad (6.32)$$

где

$$\langle (\Delta M_i)^2 \rangle = \int \psi^* (M_i - \langle M_i \rangle)^2 \psi d^3x, \quad (i = 1, 2). \quad (6.33)$$

Как мы указывали, соотношение неопределенностей 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 выводы теории.

Смысл соотношения неопределенностей заключается в том, что распределения плотности по переменным, которым соответствуют некоммутирующие операторы, принципиально не могут одновременно иметь вид δ -функций (рис. 6.1). Более того, чем ближе к δ -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 δ -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 одновременно точно измерены.

в) Классические и квантовые скобки Пуассона. Как известно, состояние системы в классической механике определяется так называемыми динамическими переменными. Эти величины для системы, заданной функцией Гамильтона $H(x_i, p_i, t)$, зависят,

*) 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:

$$p_x x - x p_x = -i\hbar. \quad (6.30a)$$

как правило, от координат x_i , импульсов p_i и времени t , т. е. $f = f(x_i, p_i, t)$. При этом x_i и p_i подчиняются каноническим уравнениям Гамильтона

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}. \quad (6.34)$$

Изменение величины f со временем в силу уравнений (6.34) определяется равенством

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{H, f\}_{\text{кл}}, \quad (6.35)$$

где выражение

$$\{H, f\}_{\text{кл}} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial x_i} - \frac{\partial H}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \quad (6.36)$$

получило название *классических скобок Пуассона*.

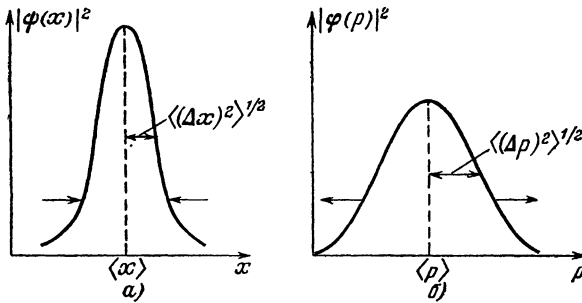


Рис. 6.1. Распределение плотности вероятности в координатном (а) и импульсном (б) пространствах:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle^{1/2} = \frac{\hbar}{2}.$$

Если распределение в координатном пространстве (а) сужается, то распределение в импульсном пространстве (б) расплывается.

Если f не зависит явно от t , то $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ и поэтому ее изменение будет полностью определяться скобками Пуассона

$$\frac{df}{dt} = \{H, f\}_{\text{кл}}. \quad (6.37)$$

При обращении последних в нуль ($\{H, f\}_{\text{кл}} = 0$) величина f не должна зависеть от времени, т. е. будет сохраняться:

$$f = \text{const}. \quad (6.38)$$

Например, если энергия явно от времени не зависит, то $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$ и в силу очевидного равенства $\{H, H\}_{\text{кл}} = 0$ мы найдем, что функция Гамильтона (т. е. в данном случае энергия)

является величиной постоянной ($H = \text{const}$). Заметим также, что, подставляя в (6.37) вместо f координату x_i , а затем p_i , находим равенства (6.34), 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 п. а), 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 (6.3), причем время t входит в нее как параметр. Учитывая эту формулу, найдем полную производную $\langle f \rangle$ по времени

$$\begin{aligned} \frac{d\langle f \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \int \psi^*(t) f \psi(t) d^3x = \int \psi^*(t) \frac{\partial f}{\partial t} \psi(t) d^3x + \\ &+ \int \frac{\partial \psi^*(t)}{\partial t} f \psi(t) d^3x + \int \psi^*(t) f \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} d^3x. \end{aligned} \quad (6.39)$$

Подставляя сюда вместо $\frac{\partial \psi^*(t)}{\partial t}$ и $\frac{\partial \psi(t)}{\partial t}$ соответственно выражения $\frac{i}{\hbar} (H\psi)^*$ и $-\frac{i}{\hbar} H\psi$, приведем (6.39) к виду

$$\begin{aligned} \frac{d\langle f \rangle}{dt} &= \int \psi^*(t) \frac{\partial f}{\partial t} \psi(t) d^3x + \\ &+ \frac{i}{\hbar} \int [(H\psi(t))^* (f\psi(t)) - \psi^*(t) f (H\psi(t))] d^3x, \end{aligned} \quad (6.40)$$

где

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V. \quad (6.41)$$

Пользуясь теперь условием самосопряженности (см. (6.10)) для оператора H , получаем

$$\int (H\psi(t))^* (f\psi(t)) d^3x = \int \psi^*(t) H f \psi(t) d^3x. \quad (6.42)$$

Вследствие этого изменение $\langle f \rangle$ со временем должно определяться формулой

$$\begin{aligned} \frac{d\langle f \rangle}{dt} &= \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle + \frac{i}{\hbar} \int \psi^*(t) (Hf - fH) \psi(t) d^3x = \\ &= \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle + \langle \{H, f\}_{\text{KB}} \rangle. \end{aligned} \quad (6.43)$$

Выражение

$$\{H, f\}_{\text{KB}} = \frac{i}{\hbar} (Hf - fH) = \frac{i}{\hbar} [H, f] \quad (6.44)$$

представляет собой обобщение классических скобок Пуассона (6.36) на квантовый случай и поэтому носит название *квантовых скобок Пуассона*, а связанная с ними величина

$$[H, f] = Hf - fH$$

называется *коммутатором операторов* H и f . Для двух произвольных операторов A и B точно так же имеем

$$[A, B] = AB - BA.$$

Очевидно, в том случае, когда $\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle = 0$ (как правило, оператор f явно не содержит времени), уравнение (6.43) принимает вид

$$\frac{d\langle f \rangle}{dt} = \langle \{H, f\}_{\text{кв}} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, f] \rangle. \quad (6.45)$$

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 это видно из (6.45), сохраняется.

С помощью (6.45) 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

$$\{H, H\}_{\text{кв}} = \frac{i}{\hbar} (HH - HH)$$

обращается в нуль, и поэтому на основании (6.45) имеем:

$$\langle H \rangle = \text{const.}$$

С другой стороны, согласно стационарному уравнению Шредингера $H\psi_n = E_n\psi_n$, и поэтому, когда $\psi = \psi(t) = \sum_n C_n \psi_n(t)$,

$$\langle H \rangle = \int \psi^* H \psi d^3x = \sum_n |C_n|^2 E_n = E, \quad (6.46)$$

т. е. (6.46) представляет собой не что иное, как закон сохранения энергии ($E = \text{const}$) для частицы, движущейся в силовом поле, не зависящем от времени.

Заметим, что равенство нулю коммутатора H с каким-либо оператором означает наличие некоторой симметрии в системе. Покажем это. Энергия системы, находящейся в состоянии ψ , определяется согласно формуле

$$E = \langle H \rangle = \int \psi^* H \psi d^3x.$$

Рассмотрим вместо ψ и ψ^* новые функции

$$\psi' = F\psi \quad \text{и} \quad \psi'^* = \psi^* F^+,$$

где F — некоторый оператор, а F^+ — эрмитово сопряженный оператор. Тогда в состоянии ψ' получим

$$\begin{aligned} E' &= \int \psi'^* H \psi' d^3x / \int \psi'^* \psi' d^3x = \\ &= \int \psi^* F^+ H F \psi d^3x / \int \psi^* F^+ F \psi d^3x. \end{aligned}$$

Энергия E' будет совпадать с E , если

$$F^+ F = I \quad \text{и} \quad F^+ H F = H, \quad (6.47)$$

где I — единичный оператор. Поскольку из первого равенства следует, что обратный оператор $F^{-1} = F^+$ (*унитарное преобразование*), то второе равенство можно переписать в виде

$$H F = F H. \quad (6.48)$$

Таким образом, преобразование волновой функции с помощью унитарного оператора F ($F^+ = F^{-1}$), коммутирующего с гамильтонианом H , не изменяет энергию системы, что и означает наличие симметрии в системе.

Если преобразование $F = F(\alpha)$ является непрерывным и зависит от действительного параметра α , причем $F(0) = I$ — тождественное преобразование, то для малых значений α имеем:

$$\psi' = F\psi \approx \psi + \alpha \frac{i}{\hbar} f\psi,$$

где $(i/\hbar)f$ — оператор бесконечно малого преобразования. В этом случае условия (6.47), (6.48) с линейной точностью по α приводят к равенствам

$$f = f^+ \quad \text{и} \quad Hf = fH,$$

т. е. оператор f должен быть эрмитовым и коммутировать с H .

Примером подобного оператора может служить оператор импульса $p_x = -(i\hbar)\partial/\partial x$, задающий трансляцию вдоль оси x . Действительно,

$$\psi(x + \alpha) \approx \psi(x) + \alpha \frac{\partial \psi}{\partial x} = \psi(x) + \alpha \frac{i}{\hbar} p_x \psi.$$

Аналогично, для бесконечно малого поворота вокруг оси z на угол $\alpha \ll 1$ получим

$$\psi(\varphi + \alpha) \approx \psi(\varphi) + \alpha \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \psi(\varphi) + \alpha \frac{i}{\hbar} L_z \psi,$$

где $L_z = -(i\hbar)\partial/\partial \varphi$ — оператор проекции момента импульса L на ось z (см. ниже).

Коммутативность операторов p_x или L_z с гамильтонианом H означает симметрию системы соответственно относительно трансляций вдоль оси x или вращений вокруг оси z . При этом согласно (6.45) сохраняется импульс p_x или момент импульса L_z .

г) *Теоремы Эренфеста.* Найдем квантовый аналог классических уравнений движения (6.34); для этого используем квантовые скобки Пуассона. Замечая, что x и p_x не содержат времени явно, воспользуемся для определения производных соотношением (6.45), полагая в нем соответственно $\dot{f} = \dot{x}$ и $\dot{f} = \dot{p}_x$. В случае $\dot{f} = \dot{x}$ находим

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \langle \{H, x\}_{\text{кв}} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle Hx - xH \rangle, \quad (6.49)$$

где

$$H = \frac{p_x^2}{2m_0} + V(x).$$

Учитывая при этом коммутативность x и $V(x)$, можно привести (6.49) к виду

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i}{2m_0\hbar} \langle p_x^2 x - x p_x^2 \rangle.$$

Добавляя в правую часть этого выражения величину $(p_x x p_x - p_x x p_x)$, равную нулю, имеем

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i}{2m_0\hbar} \langle p_x (p_x x - x p_x) + (p_x x - x p_x) p_x \rangle. \quad (6.50)$$

Принимая, далее, во внимание формулу (6.30а), получим

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{\langle p_x \rangle}{m_0}. \quad (6.51)$$

Чтобы определить изменение импульса со временем, мы должны в формулу (6.45) вместо оператора f подставить оператор импульса p_x . Тогда, замечая, что $p_x p_x^2 - p_x^2 p_x = 0$, находим

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \langle \{H, p_x\}_{\text{кв}} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle V p_x - p_x V \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle; \quad (6.52)$$

отсюда, используя (6.51), получаем

$$m_0 \frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = \langle F(x) \rangle. \quad (6.53)$$

Уравнения (6.51) и (6.53) 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.

д) *Переход от квантовых уравнений движения к классическим.* Сравним классическое уравнение движения

$$m_0 \ddot{x} = F(x) \quad (6.54)$$

с соответствующей квантовой формулой (6.53).

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 (6.53) имели

$$m_0 \frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle = F(\langle x \rangle), \quad (6.55)$$

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

$$F(x) = F(\langle x \rangle + \Delta x), \quad (6.56)$$

где $\Delta x = x - \langle x \rangle$, и разложим $F(x)$ в ряд Тейлора вблизи точки $x = \langle x \rangle$. Тогда получаем:

$$F(x) = F(\langle x \rangle) + (\Delta x) F'(\langle x \rangle) + \frac{(\Delta x)^2}{2} F''(\langle x \rangle) + \dots \quad (6.57)$$

Производя усреднение этого выражения по формуле (6.3) и принимая во внимание, что $\langle \Delta x \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle = 0$, получаем:

$$\langle F(x) \rangle = F(\langle x \rangle) + \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{2} F''(\langle x \rangle) + \dots \quad (6.58)$$

Поэтому квантовые уравнения движения (6.53) принимают вид

$$m_0 \frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle = F(\langle x \rangle) + \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{2} F''(\langle x \rangle). \quad (6.59)$$

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

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \ll 2 \left| \frac{F(\langle x \rangle)}{F''(\langle x \rangle)} \right|. \quad (6.60)$$

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 $\langle T \rangle$ опре-

деляется выражением

$$\langle T(p_x) \rangle = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m_0} = \frac{\langle p_x \rangle^2}{2m_0} + \frac{\langle (\Delta p_x)^2 \rangle}{2m_0}, \quad (6.61)$$

где $\Delta p_x = p_x - \langle p_x \rangle$, $\langle \Delta p_x \rangle = 0$.

В то же время классическим аналогом кинетической энергии следует считать величину

$$T(\langle p_x \rangle) = \frac{\langle p_x \rangle^2}{2m_0}. \quad (6.62)$$

Отсюда следует условие перехода от квантового выражения кинетической энергии (6.61) к классическому (6.62)

$$\langle (\Delta p_x)^2 \rangle \ll \langle p_x \rangle^2 = 2m_0 T(\langle p_x \rangle). \quad (6.63)$$

Умножая неравенство (6.63) на (6.60), находим общее условие возможности использования классического приближения в микромире

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p_x)^2 \rangle \ll 4m_0 T(\langle p_x \rangle) \left| \frac{F(\langle x \rangle)}{F''(\langle x \rangle)} \right|. \quad (6.64)$$

Если к тому же учесть еще соотношение неопределенностей (6.30), то последнее условие принимает вид

$$m_0 T(\langle p_x \rangle) \left| \frac{F(\langle x \rangle)}{F''(\langle x \rangle)} \right| \gg \frac{\hbar^2}{16}. \quad (6.65)$$

§ 7. 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).

а) *Осциллятор в классической теории и в приближении ВКБ.* Рассмотрим сначала классическую теорию линейного гармонического осциллятора *). Для этого представим себе, что на некоторую материальную точку с массой m_0 действует упругая сила

$$F = -kx, \quad (7.1)$$

где k — коэффициент упругости. Тогда классическое уравнение движения гармонического осциллятора запишется в форме

$$m_0 \ddot{x} = -kx, \quad (7.2)$$

описывающей простейший колебательный процесс.

Решение этого уравнения имеет вид

$$x = a \cos \omega t, \quad (7.3)$$

где $\omega = \frac{2\pi}{\tau} = \sqrt{\frac{k}{m_0}}$ — круговая частота, а a — амплитуда колебаний. Из (7.3), в частности, видно, что ускорение

$$\omega = \ddot{x} = -a\omega^2 \cos \omega t \quad (7.4)$$

отлично от нуля. Следовательно, колебание заряженной частицы должно сопровождаться излучением, интенсивность (средняя энергия, излучаемая в 1 с) которого в соответствии с классической электродинамикой будет с учетом (7.4) определяться выражением

$$W^{\text{кл}} = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{x}^2 = \frac{e^2 a^2 \omega^4}{3c^3}. \quad (7.5)$$

При выводе (7.5) мы учли, что среднее значение $\cos^2 \omega t$ равно

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \cos^2 \omega t \, dt = \frac{1}{2}. \quad (7.6)$$

Выразим теперь интенсивность излучения $W^{\text{кл}}$ через полную энергию $E = T + V$ гармонического осциллятора. Воспользо-

*) В данном параграфе мы рассмотрим случай одномерного движения и в дальнейшем вместо выражения «линейный гармонический осциллятор» будем говорить просто «гармонический осциллятор».

вавшись известными выражениями для потенциальной энергии

$$V(x) = - \int_0^x F(x) dx = \frac{m_0 \omega^2 x^2}{2} = \frac{m_0 \omega^2 a^2}{2} \cos^2 \omega t \quad (7.7)$$

и кинетической энергии:

$$T = \frac{m_0 \dot{x}^2}{2} = \frac{m_0 \omega^2 a^2}{2} \sin^2 \omega t, \quad (7.8)$$

находим

$$E = V(x) + T = \frac{m_0 \omega^2 a^2}{2} = \text{const.} \quad (7.9)$$

Исключая с помощью последнего соотношения величину a^2 из (7.5), имеем

$$W^{\text{кл}} = \frac{2e^2 \omega^2 E}{3m_0 c^3}. \quad (7.10)$$

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.

Согласно квантовой механике энергетические уровни осциллятора должны быть дискретными. Наиболее просто спектр энергии можно определить методом ВКБ' с помощью правила квантования Бора — Зоммерфельда (5.39)

$$\oint p_x dx = 2\pi\hbar(n + 1/2), \quad (7.11)$$

где квантовое число $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, а импульс p_x равен

$$p_x = \sqrt{2m_0(E - V(x))}. \quad (7.12)$$

Учитывая значение $V(x) = m_0 \omega^2 x^2 / 2$, вычислим интеграл

$$\oint p_x dx = 2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m_0 E - m_0^2 \omega^2 x^2} dx = \frac{2\pi E}{\omega_0},$$

где x_1 и x_2 находятся из уравнения $V(x_1) = V(x_2) = E$. Подставляя этот интеграл в условие квантования (7.11), находим спектр энергии осциллятора

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2). \quad (7.13)$$

Заметим, что полученный результат для осциллятора оказывается точным, несмотря на то, что при его выводе использовалась квазиклассическая формула (7.11). Постулат квантования Бора приводит к неточному результату, отличающемуся от (7.13) членом $1/2$.

б) *Собственные функции и собственные значения энергии.* Чтобы определить характер волновой функции ψ в задаче о гармоническом осцилляторе, прежде всего представим графически зависимость потенциальной энергии V от x (рис. 7.1)

$$V = \frac{m_0 \omega^2 x^2}{2}.$$

Из графика видно, что в области потенциальной ямы, где полная энергия E гармонического осциллятора больше V ,

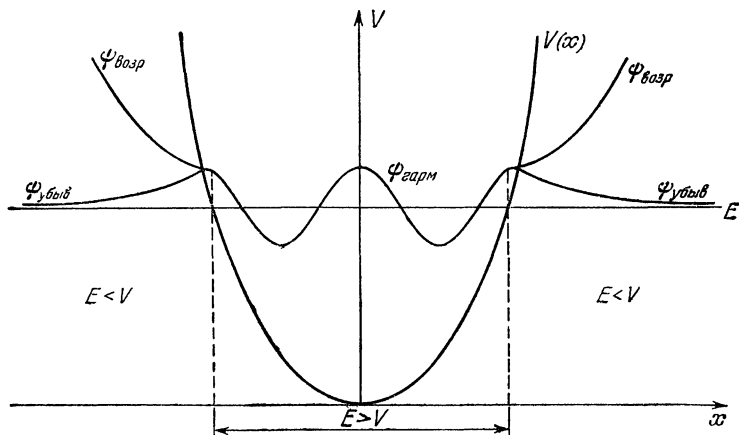


Рис. 7.1. Волновая функция гармонического осциллятора при произвольном значении энергии.

($E > V$), решение для ψ должно иметь характер гармонической функции. В области же потенциального барьера ($E < V$) эти решения должны содержать две части: убывающую и возрастающую (рис. 7.1). 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

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{m_0\omega^2 x^2}{2} \right) \psi = 0. \quad (7.14)$$

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

$$\xi = x \sqrt{\beta} = \frac{x}{x_0}, \quad (7.15)$$

получаем

$$\psi'' + (\lambda - \xi^2) \psi = 0, \quad (7.16)$$

где

$$\psi'' = \frac{d^2\psi}{d\xi^2}. \quad (7.17)$$

Прежде всего найдем асимптотическое поведение волновой функции при $\xi \rightarrow \pm\infty$, когда постоянной величиной λ по сравнению с ξ^2 можно пренебречь. Тогда

$$\psi'' - \xi^2\psi_\infty = 0. \quad (7.18)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде

$$\psi_\infty = e^{\varepsilon\xi^2}. \quad (7.19)$$

Учитывая, что

$$\psi''_\infty = (4\varepsilon^2\xi^2 + 2\varepsilon) e^{\varepsilon\xi^2} \approx 4\varepsilon^2\xi^2 e^{\varepsilon\xi^2},$$

находим:

$$\varepsilon = \pm 1/2 \quad (7.20)$$

и, следовательно,

$$\psi_\infty = C_1 e^{-1/2 \xi^2} + C_2 e^{1/2 \xi^2}. \quad (7.21)$$

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 ψ будет следующим:

$$\psi_\infty = e^{-1/2 \xi^2}. \quad (7.21a)$$

Общее решение для волновой функции будем искать в виде *)

$$\psi = \psi_\infty u = e^{-1/2 \xi^2} u, \quad (7.22)$$

учитывающем особенности поведения на бесконечности. Подставляя последнее выражение в (7.16) и принимая во внимание, что

$$(e^{-1/2 \xi^2} u)'' = [u'' - 2\xi u' + (\xi^2 - 1)u] e^{-1/2 \xi^2},$$

*) Заметим, что само преобразование (7.22) при произвольном значении функции $u(x)$ не может исключить каких-либо решений, и поэтому, чтобы экспоненциально возрастающее решение вновь не могло появиться, на функцию $u(x)$ достаточно наложить еще дополнительное условие, а именно следует потребовать, чтобы она являлась полиномом порядка n (см. ниже).

получаем следующее уравнение для u :

$$u'' - 2\xi u' + (\lambda - 1)u = 0. \quad (7.23)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде ряда

$$u = \sum_{\kappa=0} b_{\kappa} \xi^{\kappa}; \quad (7.24)$$

подставляя последнее выражение для u в уравнение (7.23), находим

$$\sum_{\kappa=0} b_{\kappa} [\kappa(\kappa - 1)\xi^{\kappa-2} - (2\kappa + 1 - \lambda)\xi^{\kappa}] = 0.$$

Производя преобразование индекса суммирования таким образом, чтобы сгруппировать члены с одинаковыми степенями ξ , получаем:

$$\sum_{\kappa=0} \xi^{\kappa} [b_{\kappa+2}(\kappa + 2)(\kappa + 1) - b_{\kappa}(2\kappa + 1 - \lambda)] = 0.$$

Отсюда, приравнявая нулю коэффициенты при ξ^{κ} , найдем рекуррентное соотношение для коэффициентов b_{κ} :

$$b_{\kappa+2} = b_{\kappa} \frac{(2\kappa + 1 - \lambda)}{(\kappa + 2)(\kappa + 1)}. \quad (7.25)$$

Последнее соотношение связывает коэффициент b_{κ} с $b_{\kappa+2}$ и т. д. Аналогично можно найти связь коэффициента $b_{\kappa+1}$ с $b_{\kappa+3}$ и т. д. Поэтому мы получаем два независимых решения, определяемых рядом (7.24). Первое независимое решение связывает между собой коэффициенты, например, при четных степенях ξ , второе — коэффициенты при нечетных степенях ξ или наоборот.

Как видно из соотношения (7.25), 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

$$\lambda = 2n + 1. \quad (7.26)$$

В этом случае $b_n \neq 0$, в то время как

$$b_{n+2} = b_{n+4} = b_{n+6} = \dots = 0. \quad (7.27)$$

Из (7.26) и (7.14) находим дискретный спектр возможных значений энергий

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (7.28)$$

где квантовое число $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

В отличие от теории Бора нулевая энергия ($n = 0$) не обращается в нуль и равна

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (7.28a)$$

Ниже мы покажем, что появление нулевой энергии связано с соотношением неопределенностей, 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 помощи введения условия (7.26) мы оборвать не можем. В этом ряде отношение двух последующих коэффициентов согласно (7.25) при $s \rightarrow \infty$ стремится к пределу

$$\frac{b_{n+3+2s}}{b_{n+1+2s}} = \frac{1}{s} \quad (7.29)$$

и будет таким же, как у функции e^{ξ^2} , разложенной в ряд

$$e^{\xi^2} = \sum_{s=0, 1, \dots} \frac{1}{s!} \xi^{2s}. \quad (7.29a)$$

Поэтому при $\xi \rightarrow \pm \infty$ имеем $u \rightarrow e^{\xi^2}$, т. е. мы вновь получим расходящееся решение $\psi_\infty \rightarrow e^{1/2\xi^2}$, которое следует отбросить*). Первый же ряд (см. (7.24)) должен представлять собой конечный полином порядка n .

Полагая коэффициент при максимальной степени $\kappa_{\text{макс}} = n$ равным**))

$$b_n = 2^n, \quad (7.30)$$

находим:

$$b_{n-2} = -2^{n-2} \frac{n(n-1)}{1!},$$

$$b_{n-4} = 2^{n-4} \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} \text{ и т. д.} \quad (7.31)$$

Ограничиваясь первыми n членами степенного ряда для функции u , получим так называемый полином Эрмита

$$u = H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2\xi)^{n-2} +$$

$$+ \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2\xi)^{n-4} + \dots + \begin{cases} b_1 \xi & \text{при } n \text{ нечетном,} \\ b_0 & \text{при } n \text{ четном.} \end{cases} \quad (7.32)$$

Отсюда, в частности, следует, что

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2,$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi. \quad (7.33)$$

*) Если на параметр λ не наложить условия (7.26), то оба решения при $\xi \rightarrow \pm \infty$ будут расходящимися

**) Заметим, что этот коэффициент всегда можно выбрать произвольно, поскольку нормировочный множитель волновой функции ψ_n еще не определен.

Полином Эрмита $H_n(\xi)$ можно записать в замкнутой форме

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}. \quad (7.34)$$

Примечание. Чтобы это показать, введем функцию $v = e^{-\xi^2}$, удовлетворяющую уравнению

$$v' + 2\xi v = 0$$

Дифференцируя последнее уравнение $n+1$ раз, используя при этом формулу Лейбница:

$$(yz)^{(n)} = y^{(n)}z + ny^{(n-1)}z' + \frac{n(n-1)}{2!} y^{(n-2)}z'' + \dots, \quad (7.34a)$$

находим:

$$v^{(n+2)} + 2\xi v^{(n+1)} + 2(n+1)v^{(n)} = 0.$$

Производя далее замену

$$v^{(n)} = e^{-\xi^2} w,$$

получим, что функция w удовлетворяет уравнению (7.35), т. е. будет пропорциональна полиному Эрмита

$$w = e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} = A_n H_n.$$

Множитель пропорциональности A_n может быть найден путем приравнивания друг другу коэффициентов при ξ^{2n} . В результате оказывается $A_n = (-1)^n$, откуда мы и получаем формулу (7.34).

Из (7.32) видно, что $H_n(\xi)$ подчиняется уравнению (7.23), если в последнем положить $\lambda = 2n + 1$:

$$H_n'' - 2\xi H_n' + 2n H_n = 0. \quad (7.35)$$

Решение уравнения Шредингера для гармонического осциллятора согласно (7.22) и (7.32) имеет вид

$$\psi_n = C_n e^{-1/2\xi^2} H_n(\xi), \quad (7.36)$$

причем ξ связано с координатой x соотношением (7.15). Коэффициент C_n можно определить из условия нормировки. Рассмотрим для этого интеграл

$$I_{nn'} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \psi_{n'} dx = x_0 C_n C_{n'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_{n'}(\xi) d\xi, \quad (7.37)$$

где, не ограничивая общности, можем предположить, что $n \geq n'$. Подставляя сюда полином $H_n(\xi)$ в виде (7.34), получим после n -кратного интегрирования по частям

$$I_{nn'} = (-1)^n x_0 C_n C_{n'} \int_{-\infty}^{\infty} H_{n'} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} d\xi = x_0 C_n C_{n'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_{n'}}{d\xi^n} d\xi. \quad (7.38)$$

Если $n > n'$, то n -кратное дифференцирование полинома H_n степени n' дает нуль $I_{nn'} = 0$. Тем самым доказывается ортогональность функций ψ_n и $\psi_{n'}$ при $n' \neq n$.

В случае $n' = n$, принимая во внимание, что согласно (7.32)

$$\frac{d^n}{d\xi^n} H_n(\xi) = 2^n n!, \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}, \quad (7.39)$$

и требуя, чтобы функции ψ_n были нормированы на единицу ($I_{nn} = 1$), находим

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} x_0}. \quad (7.40)$$

Таким образом, волновые функции

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} x_0} e^{-1/2 \left(\frac{x}{x_0}\right)^2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) \quad (7.41)$$

оказываются ортонормированными, т. е.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_n dx = \delta_{n'n}.$$

Примечание. Как видно из формулы (7.32), квантовое число n , кроме энергии (см. (7.28)), характеризует также четность волновой функции $\psi_n(x)$. Действительно, при четных n полином Эрмита H_n , а вместе с ним и волновая функция $\psi_n(x)$ являются четными, т. е. при замене x на $-x$ не изменяют своего знака

$$\psi_n(-x) = \psi_n(x) \quad (n - \text{четно}). \quad (7.42)$$

При нечетных же n функция $\psi_n(x)$ является нечетной, т. е.

$$\psi_n(-x) = -\psi_n(x) \quad (n - \text{нечетно}). \quad (7.43)$$

Заметим, что если λ в уравнении (7.16) не удовлетворяет условию (7.26), то решение не может быть выражено через полиномы Эрмита. В этом случае, полагая $z = \sqrt{2} \xi$ и $\lambda = 2\nu + 1$, получим линейно независимые решения уравнения (7.16)

$$\psi = C_1 D_\nu(z) + C_2 D_\nu(-z),$$

выраженные через функции параболического цилиндра (функции Вебера — Эрмита) $D_\nu(z)$ и $D_\nu(-z)$. При условии $\nu = n = 0, 1, 2, \dots$ функции $D_\nu(\pm z)$ выражаются через полиномы Эрмита $H_n(z/\sqrt{2})$, и мы вновь получаем решение (7.41).

В области малых квантовых чисел, например, для $n = 0, 1, 2$, имеем

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} \hbar \omega, & \psi_0 &= C_0 e^{-1/2 \xi^2}, \\ E_1 &= \frac{3}{2} \hbar \omega, & \psi_1 &= C_1 \cdot 2\xi e^{-1/2 \xi^2}, \\ E_2 &= \frac{5}{2} \hbar \omega, & \psi_2 &= C_2 \cdot (4\xi^2 - 2) e^{-1/2 \xi^2}. \end{aligned} \quad (7.44)$$

График собственных значений и собственных функций осциллятора представлен на рис. 7.2. Мы видим, что по внешней форме он напоминает аналогичный график, полученный для потенциальной ямы (рис. 4.3). Функция ψ_0 соответствует основному тону, функция ψ_1 — первой гармонике, функция ψ_2 — второй гармонике и т. д.

в) *Когерентные состояния.* Выше мы нашли, что минимальная энергия гармонического осциллятора (7.28а) отлична от нуля, в то время как по классической теории или по теории Бора она равна нулю. Покажем, что наличие основного состояния осциллятора с минимальной энергией $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ связано с соотношением неопределенностей

$$\langle(\Delta x)^2\rangle \langle(\Delta p)^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (7.45)$$

В случае осциллятора для стационарных состояний можно сделать замену $\langle(\Delta x)^2\rangle$ на $\langle x^2\rangle$ и $\langle(\Delta p)^2\rangle$ на $\langle p^2\rangle$. Это следует из того, что волновые функции ψ_n вещественны и являются либо четными, либо нечетными. Поэтому в силу нечетности выражений $\psi_n^* x \psi_n$ и $-i\hbar\psi_n^* d\psi_n/dx$ имеем

$$\langle x \rangle = \int \psi_n^* x \psi_n dx = 0, \quad \langle p \rangle = \int \psi_n^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi_n}{dx} \right) dx = 0.$$

Отсюда

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \langle x^2\rangle - \langle x \rangle^2 = \langle x^2\rangle,$$

$$\langle(\Delta p)^2\rangle = \langle p^2\rangle - \langle p \rangle^2 = \langle p^2\rangle.$$

Подставляя значение для $\langle p^2\rangle$ из (7.45) в выражение для полной энергии

$$E = \langle H \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m_0} + \frac{m_0\omega^2 \langle x^2 \rangle}{2},$$

получаем

$$E \geq \frac{\hbar^2}{8m_0 \langle x^2 \rangle} + \frac{m_0\omega^2 \langle x^2 \rangle}{2}.$$

Приравняв нулю производную E по $\langle x^2 \rangle$, находим минимальное значение E :

$$E \geq E_{\min} = \frac{\hbar\omega}{2} \quad \text{при} \quad \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} x_0^2.$$

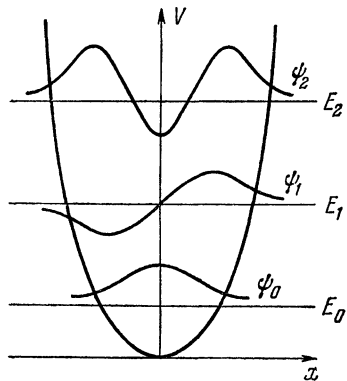


Рис. 7.2. График собственных значений и собственных функций осциллятора для $n=0, 1, 2$.

Таким образом, $E_{\text{мин}}$ совпадает со значением для E_0 , найденным по волновой теории (см. (7.28а)).

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.

Чрезвычайно важным является то, что в основном состоянии осциллятора с минимальной энергией $E_0 = \hbar\omega/2$ при $\langle x^2 \rangle = \frac{x_0^2}{2}$ имеем $\langle p^2 \rangle = 2m_0E_0 - m_0^2\omega^2 \langle x^2 \rangle = \frac{m_0\hbar\omega}{2}$, т. е. в этом случае произведение неопределенностей (7.45) принимает наименьшее значение

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}. \quad (7.46)$$

Распределение по координатам в этом состоянии $n = 0$, как следует из (7.44), является гауссовым:

$$|\psi_0|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi} x_0} e^{-\left(\frac{x}{x_0}\right)^2}.$$

Построим теперь наиболее общую волновую функцию, описывающую состояние частицы, в котором произведение неопределенностей для x и p принимает наименьшее значение (7.46). Для этого вместо функции ψ_0 следует взять функцию ψ_α , которая получается из ψ_0 заменой переменной $x \rightarrow x - x_0\alpha\sqrt{2}$, где α — произвольное комплексное число. В результате для нормированной на единицу функции получим

$$\psi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} x_0}} e^{1/2 (a^2 - a a^*)} e^{-1/2 \left(\frac{x}{x_0} - \sqrt{2} a\right)^2}. \quad (7.47)$$

При этом распределение по координатам имеет гауссов вид

$$|\psi_\alpha|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi} x_0} e^{-\left(\frac{x}{x_0} - \sqrt{2} \operatorname{Re} a\right)^2},$$

где $\text{Re } \alpha$ — действительная часть $\alpha = \text{Re } \alpha + i \text{Im } \alpha$. Из последнего равенства следует, что состояние (7.47) приводит к среднему значению:

$$\langle x \rangle = x_0 \sqrt{2} \text{Re } \alpha,$$

вообще говоря, отличному от нуля. Для среднего значения p в состоянии (7.47) получим

$$\langle p \rangle = \int \psi_\alpha^* \frac{i\hbar}{x_0} \left(\frac{x}{x_0} - \sqrt{2} \alpha \right) \psi_\alpha dx = \sqrt{2} \frac{\hbar}{x_0} \text{Im } \alpha.$$

Легко убедиться в том, что дисперсия координаты в состоянии ψ_α равна

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{1}{2} x_0^2,$$

т. е. она совпадает со своим значением в состоянии ψ_0 . Для среднего значения p^2 находим

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \int \psi_\alpha^* \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi_\alpha dx = \\ &= \int \psi_\alpha^* \frac{2\hbar^2}{x_0^2} \left| \frac{x}{x_0 \sqrt{2}} - \text{Re } \alpha - i \text{Im } \alpha \right|^2 \psi_\alpha dx = \frac{\hbar^2}{x_0^4} \langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle p \rangle^2. \end{aligned}$$

Отсюда следует выражение для дисперсии импульса

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2},$$

и для произведения неопределенностей снова получаем минимальное значение (7.46).

Найденное нами состояние ψ_α (7.47) может быть представлено в виде разложения по полному набору волновых функций осциллятора (7.41)

$$\psi_\alpha(x) = \sum_n C_n \psi_n(x).$$

Для вычисления коэффициентов разложения C_n следует поступить так же, как это было сделано выше при вычислении нормировочного интеграла (7.37), т. е. использовать замкнутый вид (7.34) для полиномов Эрмита H_n

$$C_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_\alpha dx = \frac{(-1)^n x_0}{\sqrt{\sqrt{\pi} x_0 n! 2^n}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\alpha e^{1/2 \xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} d\xi,$$

где $\xi = \frac{x}{x_0}$. Подставляя сюда выражение для ψ_α (7.47) и интегрируя n раз по частям, получим

$$C_n = \alpha^n (n!)^{-1/2} e^{-|\alpha|^2/2}.$$

Таким образом,

$$\psi_{\alpha}(x) = e^{-|\alpha|^{1/2}} \sum_n \frac{\alpha^n}{(n!)^{1/2}} \psi_n(x). \quad (7.48)$$

Отсюда следует, что распределение по квантовым числам n в состоянии (7.48) является распределением Пуассона

$$|C_n|^2 = \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} e^{-|\alpha|^2}$$

со средним значением $\langle n \rangle = |\alpha|^2$. Переходя в (7.48) к зависящим от времени волновым функциям $\psi_n(x, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x)$, получим следующее решение:

$$\psi_{\alpha}(x, t) = e^{-1/2 |\alpha|^2} e^{-i\omega t/2} \sum_n \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{(n!)^{1/2}} \psi_n(x), \quad (7.48a)$$

удовлетворяющее нестационарному уравнению Шредингера для осциллятора. Как видно, отличие $\psi_{\alpha}(x, t)$ от $\psi_{\alpha}(x)$, если не учитывать общего фазового множителя $e^{-i\omega t/2}$, сводится к замене α на $\alpha e^{-i\omega t}$, и поэтому средние x и p в состоянии (7.48a) изменяются во времени как

$$\langle x \rangle = \sqrt{2} x_0 \operatorname{Re}(\alpha e^{i\omega t}), \quad \langle p \rangle = \sqrt{2} \frac{\hbar}{x_0} \operatorname{Im}(\alpha e^{i\omega t}),$$

т. е. по законам классической механики. Суперпозиция стационарных состояний осциллятора типа (7.48a) описывает так называемые *когерентные состояния* и представляет собой нерасплывающиеся волновые пакеты, минимизирующие соотношение неопределенностей. Они были введены впервые Шредингером в 1926 г. как состояния, наиболее близкие к классическим, и в настоящее время широко используются для описания когерентных свойств электромагнитного излучения в квантовой теории поля (Р. Глаубер, 1963).

г) *Элементы теории представлений в квантовой механике.* В рассматриваемой нами теории Шредингера волновая функция ψ 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:

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{m_0\omega^2 x^2}{2}. \quad (7.49)$$

Затем потребуем, чтобы p и x были не обычными величинами, коммутирующими друг с другом (т. е. так называемыми c -числами), а какими-то операторами (т. е. q -числами), закон перестановок между которыми должен иметь вид

$$px - xp = \frac{\hbar}{i}. \quad (7.50)$$

Удовлетворить последнему соотношению мы можем несколькими способами, каждый из которых соответствует одному из представлений в квантовой механике, различающихся по зависимости волновых функций от координат или импульсов. В связи с этим сформулируем основные представления и установим связь между ними.

1) Координатное представление (x -представление) мы получим, полагая импульс оператором (q -число)

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad (7.51)$$

оставляя в то же самое время координату x обычным c -числом.

Тогда величина \hbar/i является собственным значением оператора (7.50) при действии его на волновую функцию $\psi(x)$, зависящую от координаты x :

$$(px - xp) \psi(x) = \frac{\hbar}{i} \psi(x). \quad (7.52)$$

Подставляя (7.51) в уравнение (7.49), мы находим, что гамильтониан становится также оператором:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_0\omega^2}{2} x^2, \quad (7.53)$$

задача о собственных значениях которого приводит к уравнению Шредингера (x -представление) для гармонического осциллятора

$$\left(E - Ax^2 + B \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi(x) = 0, \quad (7.54)$$

где

$$A = \frac{m_0\omega^2}{2}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2m_0}. \quad (7.55)$$

Вводя величину

$$\lambda = \frac{E}{\sqrt{AB}} = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (7.56)$$

и

$$x_0 = \sqrt[4]{\frac{B}{A}} = \sqrt{\frac{\hbar}{m_0\omega}}, \quad (7.57)$$

находим собственные значения (см. (7.26) и (7.28)) для постоянной

$$\lambda_n = 2n + 1. \quad (7.58)$$

Отсюда следует, что

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad (7.59)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Собственные функции определяются равенством (7.41)

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} x_0} e^{-1/2 \left(\frac{x}{x_0}\right)^2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) \quad (7.60)$$

и удовлетворяют условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1. \quad (7.61)$$

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

$$x_{n'n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* x \psi_n dx \quad (7.62)$$

и импульса

$$p_{n'n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_n dx, \quad (7.63)$$

которые, как будет показано ниже, характеризуют процесс излучения.

Для того чтобы раскрыть последние интегралы, воспользуемся следующими соотношениями, которым удовлетворяют волновые функции гармонического осциллятора:

$$x\psi_n = x_0 \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1} \right), \quad (7.64)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_n}{\partial x} = -im_0\omega x_0 \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1} \right). \quad (7.65)$$

Для того чтобы обосновать эти соотношения, найдем производную от полинома Эрмита

$$H'_n = 2n \left[(2\xi)^{n-1} - \frac{(n-1)(n-2)}{1!} (2\xi)^{n-3} + \dots \right] = 2nH_{n-1}. \quad (7.66)$$

Аналогичным путем легко показать, что $H''_n = 2n2(n-1)H_{n-2}$.

Подставляя эти значения для производных в (7.35) и производя замену $n \rightarrow n+1$, находим рекуррентное соотношение между полиномами Эрмита

$$\xi H_n = nH_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1}. \quad (7.67)$$

С помощью равенств (7.66) и (7.67) легко обосновать соотношения (7.64) и (7.65), если при этом учесть еще (7.41).

Подставляя (7.64) и (7.65) соответственно в равенства (7.62) и (7.63) и учитывая условие ортонормированности, находим следующие отличные от нуля значения для матричных элементов координаты:

$$x_{n-1, n} = x_0 \sqrt{\frac{n}{2}}, \quad x_{n+1, n} = x_0 \sqrt{\frac{n+1}{2}}, \quad (7.68)$$

и импульса:

$$p_{n-1, n} = -im_0\omega x_{n-1, n}, \quad p_{n+1, n} = im_0\omega x_{n+1, n}. \quad (7.69)$$

2) Импульсное представление (p -представление) мы получим, если в операторном соотношении (7.50) мы, наоборот, импульс p будем считать обычным c -числом, а координату — оператором (q -числом)

$$x = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p}. \quad (7.69a)$$

Нетрудно убедиться тогда, что при действии этого оператора на волновую функцию, зависящую теперь от импульса p^* , должно соблюдаться равенство

$$(px - xp)\varphi(p) = \frac{\hbar}{i} \varphi(p). \quad (7.70)$$

Построим теорию гармонического осциллятора в импульсном представлении.

Подставляя значение оператора (7.69a) в уравнение (7.49), найдем

$$\left(E - A_1 p^2 + B_1 \frac{d^2}{dp^2} \right) \varphi(p) = 0, \quad (7.71)$$

*) Заметим, что в пространстве импульсов квадрат модуля волновой функции следует интерпретировать как плотность вероятности обнаружить частицу с импульсом, лежащим в пределах p и $p + dp$.

где

$$A_1 = \frac{1}{2m_0}, \quad B_1 = \frac{m_0\omega^2\hbar^2}{2}. \quad (7.72)$$

Отсюда видим, что для гармонического осциллятора при переходе от x -представления к p -представлению волновое уравнение при введении новых масштабов

$$\lambda_1 = \frac{E}{\sqrt{A_1 B_1}} = \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad (7.73)$$

$$p_0 = \sqrt[4]{\frac{B_1}{A_1}} = \sqrt{m_0\omega\hbar} = \frac{\hbar}{x_0}, \quad \eta = \frac{p}{p_0},$$

тождественно переходит само в себя:

$$\varphi'' + (\lambda_1 - \eta^2)\varphi = 0 \quad (7.74)$$

(здесь штрихом обозначена производная по η). Поэтому мы можем воспользоваться решениями (7.28) и (7.41) и написать в p -представлении *)

$$E_n = \frac{\lambda_1 \hbar \omega}{2} = \hbar \omega (n + 1/2), \quad (7.75)$$

$$\varphi_n(p) = \frac{(-i)^n}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} p_0} e^{-1/2 \left(\frac{p}{p_0}\right)^2} H_n\left(\frac{p}{p_0}\right), \quad (7.76)$$

причем волновая функция $\varphi_n(p)$ должна удовлетворять условию ортонормированности

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp \varphi_n^*(p) \varphi_n(p) = \delta_{n'n}. \quad (7.77)$$

Нетрудно проверить, что в этом случае $\varphi(p)$ является фурье-образом функции $\psi(x)$

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \varphi(p) e^{i \frac{p}{\hbar} x} dp, \quad (7.78)$$

$$\varphi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(x) e^{-i \frac{p}{\hbar} x} dx, \quad (7.79)$$

поскольку в этом случае

$$\psi(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx' \psi(x') \int dp e^{i \frac{p}{\hbar} (x-x')}, \quad (7.80)$$

*) Целесообразность введения множителя $(-i)^n$, квадрат модуля которого равняется единице, показана ниже (см. (7.82)).

в чем нетрудно убедиться, если учесть соотношение

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int dp e^{i \frac{p}{\hbar} (x-x')} = \delta(x-x').$$

Наконец, получим формулу (7.76) с помощью фурье-преобразования (7.79). Подставляя сюда значение для $\psi_n(x)$ из (7.41), имеем

$$\begin{aligned} \Phi_n(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} x_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-1/2 \left(\frac{x}{x_0}\right)^2} e^{-i \frac{p}{\hbar} x} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{x_0}}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-1/2 \xi^2} e^{-i \frac{p x_0}{\hbar} \xi} H_n(\xi). \end{aligned} \quad (7.81)$$

Как известно, фурье-образ функции (7.60) переходит сам в себя *) с коэффициентом $\sqrt{2\pi} (-i)^n$:

$$\Phi_n(p) = \frac{(-i)^n}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} p_0} H_n\left(\frac{p}{p_0}\right) e^{-1/2 \left(\frac{p}{p_0}\right)^2}. \quad (7.82)$$

Этим и оправдывается введение множителя $(-i)^n$ в волновую функцию (7.76).

Определив волновую функцию $\Phi_n(p)$ в пространстве импульсов, можем найти по следующим формулам матричные элементы координаты

$$x_{n'n} = \int \Phi_n^* \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p}\right) \Phi_n dp \quad (7.83)$$

и импульса

$$p_{n'n} = \int \Phi_n^* p \Phi_n dp, \quad (7.84)$$

для которых получим те же значения, которые были найдены в координатном представлении (см. (7.68) и (7.69)).

3) Матричное представление. Мы сможем удовлетворить также перестановочным соотношениям квантовой механики (7.50), 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 (7.50), а также гамильтониан для гармонического

*) См.: Лебедев Н. Н. Специальные функции и их приложения. М.—Л., «Наука», 1963, стр. 87.

осциллятора (7.49) мы можем представить в виде

$$(px) - (xp) = \frac{\hbar}{i} I, \quad (7.85)$$

$$(H) = \frac{(p)^2}{2m_0} + \frac{m_0\omega^2}{2} (x)^2, \quad (7.86)$$

где I — единичная матрица.

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 (7.85). Затем с помощью формулы (7.86) найдем спектр энергий.

Оказывается, решением уравнения (7.85) являются матрицы, составленные из матричных элементов координаты и импульса, полученных нами в x -представлении (или p -представлении).

Матричные элементы (7.68) и (7.69) образуют при этом следующие бесконечные околодиагональные матрицы *):

$$(x) = \begin{pmatrix} x_{00} & x_{01} & x_{02} & \dots \\ x_{10} & x_{11} & x_{12} & \dots \\ x_{20} & x_{21} & x_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = x_0 \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1/2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1/2} & 0 & \sqrt{2/2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2/2} & 0 & \sqrt{3/2} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (7.87)$$

$$(p) = \begin{pmatrix} p_{00} & p_{01} & p_{02} & \dots \\ p_{10} & p_{11} & p_{12} & \dots \\ p_{20} & p_{21} & p_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = \\ = m_0\omega x_0 \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{1/2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ i\sqrt{1/2} & 0 & -i\sqrt{2/2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & i\sqrt{2/2} & 0 & -i\sqrt{3/2} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (7.88)$$

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

*) Заметим, что задание совокупности матричных элементов

$$F_{n'n} = \int \psi_n^* F \psi_n d^3x$$

оператора F называется также описанием оператора F в энергетическом представлении (при условии, что ψ_n — собственные функции оператора H).

столбец

$$(px)_{n'n} = \sum_{\kappa=0}^{\infty} p_{n'\kappa} x_{\kappa n}, \quad (7.89)$$

мы находим с помощью (7.87) и (7.88)

$$(px)_{n'n} - (xp)_{n'n} = \sum_{\kappa} (p_{n'\kappa} x_{\kappa n} - x_{n'\kappa} p_{\kappa n}) = \frac{\hbar}{i} \delta_{nn'}, \quad (7.90)$$

т. е. правая часть этого равенства образует единичную матрицу, умноженную на \hbar/i *). Поэтому основное соотношение (7.85) квантовой теории в матричном представлении будет удовлетво- рено.

Вычислим теперь матричный элемент гамильтониана (7.86), который равен

$$H_{n'n} = \sum_{\kappa} \left(\frac{1}{2m_0} p_{n'\kappa} p_{\kappa n} + \frac{m_0 \omega^2}{2} x_{n'\kappa} x_{\kappa n} \right).$$

Подставляя сюда значения для матричных элементов координаты и импульса из равенств (7.87) и (7.88), находим

$$H_{n'n} = \hbar \omega (n + 1/2) \delta_{n'n}.$$

Таким образом, гамильтониан (H) образует диагональную матрицу

$$(H) = \hbar \omega \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 3/2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 5/2 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (7.91)$$

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. Заметим, что при возникновении квантовой механики казалось, что матричный и волновой подходы могут привести к различным результатам, но дальнейшие исследования показали их полную тождественность.

4) Понятие вектора состояния. Существует более общий метод, который позволяет сформулировать основные по-

*) Если быть последовательным, то при решении задачи в матричном представлении, наоборот, из равенства (7.90), учитывая при этом (7.69), следует найти матрицы (7.87) и (7.88).

ложения квантовой механики, не обращаясь к какому-либо конкретному представлению. Он основан на понятии *вектора состояния* квантовой системы, который принадлежит некоторому абстрактному пространству, носящему название *гильбертова пространства*. Такой вектор зависит от полного набора квантовых чисел n , соответствующих собственным значениям коммутирующих между собой операторов, и полностью описывает квантовомеханическое состояние системы.

Следуя Дираку, будем обозначать вектор состояния угловой скобкой

$$|\psi\rangle \text{ — кет-вектор} \quad (7.92)$$

или же $|n\rangle$ — с явным указанием квантовых чисел (под n подразумевается полный набор f квантовых чисел n_1, \dots, n_f).

Введем также сопряженный вектор

$$\langle\psi| \text{ — бра-вектор,} \quad (7.93)$$

однозначно связанный с кет-вектором $|\psi\rangle$ и принадлежащий к некоторому сопряженному пространству*).

Скалярное произведение двух векторов $|\psi\rangle$ и $|\varphi\rangle$ в этих обозначениях имеет вид

$$\langle\psi|\varphi\rangle. \quad (7.94)$$

Как было выяснено выше, волновая функция системы в x -представлении $\psi_n(x)$ является амплитудой плотности вероятности местоположения частицы $|\psi_n(x)|^2$. В обозначениях Дирака такая функция равна

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle \quad (\psi_n^*(x) = \langle n|x\rangle) \quad (7.95)$$

и задает, таким образом, координатное представление вектора состояния $|n\rangle$.

Соответственно для волновой функции в p -представлении получим

$$\varphi_n(p) = \langle p|n\rangle, \quad (7.95a)$$

т. е. импульсное представление вектора $|n\rangle$.

С математической точки зрения величины $\langle x|n\rangle$ являются компонентами вектора $|n\rangle$ в базисе $|x\rangle$, т. е.

$$|n\rangle = \int |x\rangle \langle x|n\rangle dx = \int |x\rangle \psi_n(x) dx. \quad (7.96)$$

*) Названия бра-(bra-) и кет-(ket-) были введены Дираком. Они представляют собой соответственно первый и второй слоги английского слова bracket, что означает скобка.

Векторы этого базиса $|x\rangle$ представляют собой собственные векторы оператора координаты

$$x|x'\rangle = x'|x'\rangle. \quad (7.96a)$$

Выражение $\langle x|n\rangle$ можно рассматривать также как элемент матрицы, строки которой «нумеруются» непрерывно меняющимися индексами x , а столбцы — индексом n .

Интегрируя плотность вероятности

$$|\psi_n(x)|^2 = \langle n|x\rangle\langle x|n\rangle \quad (7.97)$$

по x , получим полную вероятность, значение которой равно

$$\begin{aligned} \int |\psi_n(x)|^2 dx &= \int \psi_n^*(x)\psi_n(x) dx = \\ &= \int \langle n|x\rangle\langle x|n\rangle dx = \langle n|n\rangle = 1. \end{aligned} \quad (7.98)$$

Заметим, что это значение не зависит от представления, так как в p -представлении имеем также

$$\int |\varphi_n(p)|^2 dp = \langle n|n\rangle = 1. \quad (7.99)$$

Очевидно, что условие ортонормированности волновых функций ψ_n и $\psi_{n'}$ запишется теперь в виде

$$\int \psi_{n'}^*(x)\psi_n(x) dx = \int \langle n'|x\rangle\langle x|n\rangle dx = \langle n'|n\rangle = \delta_{n'n}, \quad (7.100)$$

что означает ортонормированность векторов $|n\rangle$ и $|n'\rangle$.

Система векторов $|n\rangle$ по основному предположению квантовой механики должна быть полной. Это означает, что всякое состояние $|\psi\rangle$ может быть представлено в виде суперпозиции состояний $|n\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle. \quad (7.101)$$

Здесь сумма распространяется на все возможные значения, которые могут принимать квантовые числа n .

Таким образом, условие полноты системы состояний $|n\rangle$ представляется равенством

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = I, \quad (7.102)$$

где в правой части стоит единичный оператор. Выбирая x -представление, мы получим

$$\langle x|\psi\rangle = \sum_n \langle x|n\rangle\langle n|\psi\rangle \quad (7.103)$$

или явно для волновой функции (см. также (6.16)):

$$\psi(x) = \sum_n C_n \psi_n(x). \quad (7.104)$$

Матричные элементы $A_{n'n}$ некоторого оператора A , действующего на векторы состояний $|n\rangle$, могут быть в обозначениях Дирака записаны как $\langle n' | A | n \rangle^*$). Как видно, при записи матричных элементов в виде скобок Дирака $\langle n' | A | n \rangle$ используется оператор и векторы состояния в абстрактном смысле, без выбора какого-либо представления.

Для вычисления матричных элементов можно всегда перейти к некоторому конкретному представлению оператора A и векторов $|n\rangle$ и $|n'\rangle$. Например, в x -представлении

$$\langle x' | A | x \rangle = \delta(x' - x) A(x), \quad \langle x | n \rangle, \quad \langle x | n' \rangle$$

получим

$$\begin{aligned} \langle n' | A | n \rangle &= \int \langle n' | x' \rangle \langle x' | A | x \rangle \langle x | n \rangle dx dx' = \\ &= \int \langle n' | x \rangle A(x) \langle x | n \rangle dx = \int \psi_{n'}^*(x) A(x) \psi_n(x) dx = A_{n'n}, \end{aligned} \quad (7.105)$$

что совпадает с данным выше определением матричных элементов (7.62).

Однако, как мы увидим ниже на примере гармонического осциллятора, для расчета матричных элементов не обязательно пользоваться системой волновых функций $\psi_n(x)$ или $\varphi_n(p)$, достаточно знать общие свойства операторов и векторов состояний, не зависящие от выбора конкретного представления.

Если известны матричные элементы двух операторов A и B , то матричный элемент их произведения AB согласно условию полноты системы состояний $|n\rangle$ (7.102) может быть вычислен с помощью соотношения

$$\langle n' | AB | n \rangle = \langle n' | A | B | n \rangle = \sum_{n''} \langle n' | A | n'' \rangle \langle n'' | B | n \rangle, \quad (7.106)$$

что, как указывалось выше (7.89), есть просто правило умножения матриц (A) и (B) для операторов A и B , заданных в матричном представлении.

Покажем теперь, как можно решить задачу о гармоническом осцилляторе, не прибегая к конкретному представлению.

Оператор Гамильтона линейного гармонического осциллятора имеет вид

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{m_0 \omega^2 x^2}{2}. \quad (7.107)$$

*) В частности, для диагонального матричного элемента мы сохраним обозначение $\langle A \rangle \equiv \langle n | A | n \rangle$ (см. (6.4)).

Введем операторы a и a^+ , представляющие собой линейные комбинации p и x :

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} + i \frac{x_0}{\hbar} p \right), \quad a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} - i \frac{x_0}{\hbar} p \right), \quad (7.108)$$

где

$$x_0 = \sqrt{\hbar/m_0\omega}.$$

Поскольку операторы x и p эрмитовы, то оператор a^+ представляет собой эрмитово-сопряженный оператор по отношению к оператору a .

Используя коммутатор

$$px - xp = -i\hbar, \quad (7.109)$$

находим

$$[a, a^+] = aa^+ - a^+a = 1. \quad (7.110)$$

Оператор Гамильтона (7.107) с помощью операторов a и a^+ (7.108), удовлетворяющих условию коммутации (7.110), можно теперь переписать так:

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (aa^+ + a^+a) = \hbar\omega (a^+a + 1/2). \quad (7.111)$$

Имеем, очевидно,

$$Ha^+ = a^+ (H + \hbar\omega) \quad (7.112)$$

и вообще

$$H(a^+)^n = a^+ (H + \hbar\omega) (a^+)^{n-1} = \dots = (a^+)^n (H + n\hbar\omega), \quad (7.113)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$

Предположим, что имеется состояние $|0\rangle$, для которого

$$a|0\rangle = 0, \quad (7.114)$$

тогда

$$H|0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|0\rangle, \quad (7.115)$$

т. е. $|0\rangle$ — собственный вектор H , принадлежащий собственному значению $\hbar\omega/2$.

Рассмотрим вектор состояния

$$(a^+)^n |0\rangle \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (7.116)$$

Тогда и он в силу соотношений (7.113) будет являться собственным вектором H ,

$$H(a^+)^n |0\rangle = \hbar\omega (n + 1/2) (a^+)^n |0\rangle, \quad (7.117)$$

принадлежащим собственному значению $\hbar\omega (n + 1/2)$. Собственные же значения оператора a^+a — целые числа $n \geq 0$, причем оператор a^+a не может иметь других, т. е. отрицательных, соб-

ственных значений λ , поскольку

$$\begin{aligned}\lambda &= \langle \lambda | a^+ a | \lambda \rangle = \int \langle \lambda | a^+ | x \rangle \langle x | a | \lambda \rangle dx = \\ &= \int |\langle x | a | \lambda \rangle|^2 dx \geq 0,\end{aligned}\quad (7.118)$$

если собственные векторы нормированы на единицу: $\langle \lambda | \lambda \rangle = 1$.

Обозначим нормированные на единицу собственные векторы оператора H , принадлежащие собственным значениям $\hbar\omega(n+1/2)$, символом $|n\rangle$ ($\langle n | n \rangle = 1$, $n = 0, 1, 2, \dots$). Ясно, что они только c -числовым коэффициентом отличаются от векторов (7.116):

$$|n\rangle = C(a^+)^n |0\rangle. \quad (7.119)$$

Запишем условие нормировки

$$1 = \langle n | n \rangle = C^* C \langle 0 | \underbrace{a a \dots a}_n \underbrace{a^+ a^+ \dots a^+}_n | 0 \rangle. \quad (7.120)$$

Переставляя все операторы a направо, последовательно коммутируя их с операторами a^+ и используя определение (7.114), получим

$$1 = C^* C n! \langle 0 | 0 \rangle = C^* C n!, \quad (7.121)$$

т. е. для коэффициента C мы можем выбрать вещественное значение $C = 1/\sqrt{n!}$. Следовательно, нормированные собственные векторы оператора H равны:

$$|n\rangle = \frac{(a^+)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle. \quad (7.122)$$

Отсюда находим единственные отличные от нуля матричные элементы

$$\langle n-1 | a | n \rangle = \langle n | a^+ | n-1 \rangle = \sqrt{n}. \quad (7.123)$$

Подставляя сюда в явном виде (7.108) операторы a и a^+ , получим

$$\begin{aligned}\langle n-1 | x | n \rangle &= x_0 \sqrt{\frac{n}{2}}, & \langle n+1 | x | n \rangle &= x_0 \sqrt{\frac{n+1}{2}}, \\ \langle n-1 | p | n \rangle &= -im_0\omega \langle n-1 | x | n \rangle, \\ \langle n+1 | p | n \rangle &= im_0\omega \langle n+1 | x | n \rangle,\end{aligned}\quad (7.124)$$

т. е. те же матричные элементы $x_{n'n}$ и $p_{n'n}$ (см. (7.68) и (7.69)), которые были вычислены на основе x -представления волновых функций осциллятора.

Убедимся теперь, что построенные нами векторы состояний (7.122) дают известные волновые функции осциллятора (7.41) в

x -представлении. Для этого воспользуемся определением основного состояния (7.114). Записывая оператор a в x -представлении

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right), \quad \xi = \frac{x}{x_0},$$

для волновой функции $\psi_0(x) = \langle x|0 \rangle$ получим уравнение *)

$$\left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi_0 = 0.$$

Его решение

$$\psi_0 = C_0 e^{-1/2 \xi^2},$$

нормированное на единицу

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^2 dx = x_0 C_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} (e^{-1/2 \xi^2})^2 d\xi = x_0 C_0^2 \sqrt{\pi} = 1,$$

так что $C_0 = 1/\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}$, совпадает с волновой функцией (7.41) для $n = 0$. Волновые функции возбужденных состояний $\psi_n(x) = \langle x|n \rangle$ получаются из функции основного состояния $\psi_0(x)$ по формуле (7.122), в которой также нужно перейти в координатное представление. Так, например, для первого возбужденного состояния $n = 1$ находим

$$\psi_1 = a^+ \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \frac{1}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} e^{-\xi^2/2} = \frac{2}{\sqrt{2x_0 \sqrt{\pi}}} \xi e^{-\xi^2/2}$$

в полном соответствии с формулой (7.41).

д) *Различные представления по отношению к зависимости вектора состояния от времени.* Воспользуемся обозначениями Дирака, для того чтобы выяснить, как изменяется со временем t матричный элемент $\langle \varphi(t) | A | \psi(t) \rangle$ некоторого оператора A . При этом, так же как и по отношению к зависимости от координат x , возможны несколько представлений, соответствующих различной зависимости векторов состояния и операторов от времени.

1) Представления Шредингера и Гейзенберга. Предположим, что сам оператор A явно не зависит от времени ($\partial A / \partial t = 0$), между тем как волновые функции, а вместе

*) Заметим, что когерентные состояния, которые были введены выше на стр. 112, удовлетворяют задаче на собственные значения

$$a | \alpha \rangle = \alpha | \alpha \rangle,$$

т. е. являются решением уравнения

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} + \frac{i x_0}{\hbar} p \right) \psi_\alpha(x) = \alpha \psi_\alpha(x).$$

с ними и векторы состояния $|\psi(t)\rangle$ и $\langle\varphi(t)|$ изменяются с течением времени согласно уравнению Шредингера для кет-вектора

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (7.125)$$

и для бра-вектора

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\varphi(t)| = \langle\varphi(t)| H^\dagger,$$

и поэтому матричный элемент оказывается, вообще говоря, функцией t .

Учитывая эрмитовость оператора Гамильтона $H^\dagger = H$, последнее уравнение можно переписать в виде

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\varphi(t)| = \langle\varphi(t)| H. \quad (7.126)$$

Принимая во внимание уравнения (7.125) и (7.126), а также тот факт, что оператор A явно от t не зависит ($\partial A/\partial t = 0$), для матричного элемента находим следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle\varphi(t)| A |\psi(t)\rangle &= \\ &= \langle\varphi(t)| A \frac{1}{i\hbar} H |\psi(t)\rangle - \langle\varphi(t)| H A \frac{1}{i\hbar} |\psi(t)\rangle = \\ &= \langle\varphi(t)| \frac{i}{\hbar} [H, A] |\psi(t)\rangle. \end{aligned} \quad (7.127)$$

Выбирая в частном случае $\varphi(t) = \psi(t)$, находим известную уже нам формулу (6.43) для производной по t от среднего значения.

Рассмотрим теперь новые, не зависящие от t состояния $|\psi_H\rangle$ и $\langle\varphi_H|$, причем такие, что старые, зависящие от t состояния получаются из них действием некоторого оператора $U(t)$

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= U(t) |\psi_H\rangle, \\ \langle\varphi(t)| &= \langle\varphi_H| U^\dagger(t). \end{aligned} \quad (7.128)$$

Для этого необходимо, чтобы оператор $U(t)$ удовлетворял уравнению

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t) = H U(t), \quad (7.129)$$

точно такому же, как и для состояний $|\varphi(t)\rangle$ и $|\psi(t)\rangle$. Можно записать формальное решение этого уравнения (при условии, что H не зависит явно от времени)

$$U(t) = e^{-(i/\hbar) H t}, \quad (7.130)$$

которое следует понимать как оператор, представляющий собой разложение экспоненты в ряд

$$U(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} Ht + \frac{1}{2!} \left(\frac{i}{\hbar} Ht \right)^2 - \dots, \quad (7.131)$$

причем константа в решении (7.130) выбрана так, что состояние $|\psi(t)\rangle$ в начальный момент $t = 0$ совпадает с $|\psi_H\rangle$.

Подставляя (7.128) в равенство (7.127) и учитывая уравнение (7.129), получим

$$\frac{d}{dt} \langle \varphi_H | U^\dagger(t) A U(t) | \psi_H \rangle = \langle \varphi_H | U^\dagger \frac{i}{\hbar} [H, A] U | \psi_H \rangle. \quad (7.132)$$

Введем теперь новый оператор $A_H(t)$, связанный со старым оператором A с помощью преобразования

$$A_H(t) = U^\dagger A U = e^{iHt/\hbar} A e^{-\frac{iHt}{\hbar}}. \quad (7.133)$$

Оператор $A_H(t)$, в отличие от A , зависит от времени, и, как видно из равенства (7.132), подчиняется уравнению

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{i}{\hbar} [H, A_H(t)]. \quad (7.134)$$

Это же уравнение может быть, очевидно, получено и в результате формального дифференцирования по t определения (7.133).

Таким образом, матричные элементы точно так же, как и средние значения, могут быть вычислены в двух различных представлениях, отличающихся тем, куда перенесена зависимость от времени. Представление, в котором состояния $|\psi(t)\rangle$ явно зависят от времени и подчиняются уравнению Шредингера (7.128), а операторы A от времени не зависят, называется *представлением Шредингера*. Если зависимость от t переносится на операторы $A_H(t)$ согласно соотношению (7.133), а состояния $|\psi_H\rangle$, полученные из $|\psi(t)\rangle$ с помощью обратного оператора U^{-1} ,

$$|\psi_H\rangle = U^{-1}(t) |\psi(t)\rangle = e^{\frac{iH}{\hbar}t} |\psi(t)\rangle, \quad (7.135)$$

остаются постоянными во времени, то в этом случае мы имеем *представление Гейзенберга*.

В обоих случаях в силу так называемой *унитарности* оператора U , т. е. свойства (см. также § 6, стр. 99)

$$U^\dagger = U^{-1}, \quad (7.136)$$

которое очевидно из определения (7.130) и эрмитовости H , мы получаем одно и то же значение для матричного элемента:

$$\langle \varphi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \varphi_H | U^\dagger U A_H U^\dagger U | \psi_H \rangle = \langle \varphi_H | A_H | \psi_H \rangle. \quad (7.137)$$

2) Представление взаимодействия. В ряде случаев квантовую систему удастся представить в виде совокупности подсистем, так, чтобы эти подсистемы без учета взаимодействия между собой описывались гамильтонианом H_0 , называемым *свободным гамильтонианом*. Тогда полный гамильтониан H с учетом взаимодействия между подсистемами можно записать в виде суммы свободного гамильтониана H_0 и так называемого *гамильтониана взаимодействия* V

$$H = H_0 + V. \quad (7.138)$$

При этом оказывается удобным перейти в новое представление, в котором гамильтониан взаимодействия явно выделен. Для этого свяжем вектор состояния $|\psi(t)\rangle$ представления Шредингера с новым вектором $|\psi_I(t)\rangle$ с помощью унитарного оператора

$$U_0 = e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}}, \quad U_0^\dagger = U_0^{-1} = e^{iH_0 t/\hbar}, \quad (7.139)$$

так что

$$|\psi_I(t)\rangle = U_0^{-1} |\psi(t)\rangle = e^{iH_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle. \quad (7.140)$$

Тогда для того чтобы матричные элементы некоторого оператора A , вычисленные по состояниям $|\psi(t)\rangle$, при переходе к новым состояниям (7.140) остались без изменения

$$\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi_I(t) | A_I(t) | \psi_I(t) \rangle,$$

необходимо преобразовать сам оператор по закону

$$A_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} A e^{-iH_0 t/\hbar}. \quad (7.141)$$

Оператор взаимодействия согласно (7.141) в новом представлении имеет вид

$$V_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} V e^{-iH_0 t/\hbar}. \quad (7.142)$$

Представление векторов состояния и операторов, заданное равенствами (7.140) и (7.141), носит название *представления взаимодействия*.

Подействуем на новый вектор состояния $|\psi_I(t)\rangle$ оператором $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ и воспользуемся уравнением Шредингера для вектора $|\psi(t)\rangle$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle. \quad (7.143)$$

В результате получаем

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = -H_0 e^{iH_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle + e^{iH_0 t/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = e^{iH_0 t/\hbar} V |\psi(t)\rangle.$$

Переходя к оператору $V_I(t)$, заданному равенством (7.142), окончательно запишем уравнение для вектора состояния в представлении взаимодействия

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle, \quad (7.144)$$

в котором свободный гамильтониан H_0 отсутствует.

Наконец, дифференцируя определение (7.141) по времени t , находим уравнение, которому подчиняется произвольный оператор в представлении взаимодействия:

$$\frac{dA_I(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H_0, A_I(t)]. \quad (7.145)$$

Таким образом, в представлении взаимодействия векторы состояния описываются уравнением типа уравнения Шредингера, в котором в качестве гамильтониана стоит только гамильтониан взаимодействия $V_I(t)$, а операторы удовлетворяют уравнениям Гейзенберга со свободным гамильтонианом H_0 .

Преобразования от шредингеровского к гейзенберговскому представлению или представлению взаимодействия, осуществляемые с помощью унитарных операторов (7.130) и (7.139), представляют собой частные случаи общих унитарных преобразований, оставляющих инвариантными матричные элементы. Поскольку реально наблюдаемыми величинами являются именно матричные элементы и средние значения, а не векторы состояний или операторы, то для расчетов можно выбрать то или иное представление в зависимости от особенностей решаемой задачи.

§ 8. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

а) Постановка задачи. В квантовой механике только ограниченное число задач может быть решено точно, как это было сделано, например, для осциллятора. Для нахождения решения волнового уравнения во многих случаях приходится прибегать к различным приближенным методам. Одним из таких методов, получившим наиболее широкое распространение, является метод возмущений. Он применяется тогда, когда потенциальная энергия взаимодействия частицы V может быть разбита на два слагаемых

$$V = V_0 + V'.$$

Потенциальная энергия V_0 выбирается таким образом, чтобы уравнение Шредингера с гамильтонианом $H_0 = T + V_0$ имело бы точное решение, а энергия возмущения V' давала бы небольшие поправки к решению основного уравнения с потенциалом V_0 .

Последовательное вычисление этих поправок (первое, второе, третье и т. д. приближения) дает, как правило, разложение по некоторому малому параметру.

В квантовой механике развиты различные варианты метода возмущений, основными из которых являются следующие:

Метод Шредингера, или *стационарная теория возмущений*, используется в тех случаях, когда энергия возмущения не зависит от времени или же когда время может быть исключено из уравнений с помощью какого-либо преобразования. Этот метод позволяет, например, определить поправки к спектру энергии системы в стационарных задачах.

Нестационарная теория возмущений (метод Дирака), применяемая для приближенного решения задач, в которых возмущение явно зависит от времени, дает возможность вычислять вероятности переходов системы из одного стационарного состояния в другое и находит применение, например, в теории излучения и в теории рассеяния (см. ниже §§ 9 и 15).

б) *Основные уравнения стационарной теории возмущений Шредингера*. Изложим метод теории возмущений, применяющийся в случаях стационарных задач, когда гамильтониан системы не зависит от времени. Пусть гамильтониан рассматриваемой системы имеет вид

$$H = T + V = T + V^0 + V', \quad (8.1)$$

причем здесь энергия возмущения равна V' , а основная часть потенциальной энергии V^0 выбрана таким образом, чтобы уравнение Шредингера

$$(E - H)\psi = 0 \quad (8.2)$$

при отбрасывании возмущения V' ($V' = 0$) имело точное решение, характеризуемое величинами E^0 и ψ^0 . Тогда, обозначая $T + V^0 = H^0$ (нулевое приближение) и принимая во внимание (8.1), приводим (8.2) к виду

$$(E - H^0 - V')\psi = 0. \quad (8.2a)$$

Задача заключается в том, чтобы из этого уравнения найти (хотя бы приближенно) как значения энергии E_n , так и соответствующие им волновые функции ψ_n с учетом энергии V' . Согласно теории возмущений решения для E и ψ ищутся в виде рядов

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^0 + \psi' + \psi'' + \dots, \\ E &= E^0 + E' + E'' + \dots, \end{aligned} \quad (8.3)$$

где ψ' и E' — величины первого порядка малости по отношению к ψ^0 и E^0 , ψ'' и E'' — величины второго порядка малости и т. д.

Как правило, энергию возмущения V' можно представить как произведение энергии, имеющей порядок V^0 , на некоторый малый параметр λ ($\lambda \ll 1$).

Тогда решения (8.3) должны представлять собой разложения по этому малому параметру λ , т. е. E^0 и ψ^0 не должны зависеть от этого параметра, E' и ψ' пропорциональны λ , E'' и ψ'' пропорциональны λ^2 и т. д.

Подставляя (8.3) в (8.2а), получаем

$$(E^0 + E' - H^0 - V')(\psi^0 + \psi') = 0. \quad (8.4)$$

Группируя члены одного порядка малости, находим

$$(E^0 - H^0)\psi^0 + [(E' - V')\psi^0 + (E^0 - H^0)\psi'] + (E' - V')\psi' = 0. \quad (8.4a)$$

в) Первое приближение. Чтобы получить первое приближение теории возмущений, следует отбросить в (8.4а) члены второго порядка малости $(E' - V')\psi'$ и учесть, что для нулевого приближения имеет место уравнение

$$(E^0 - H^0)\psi^0 = 0. \quad (8.5)$$

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

$$(E_n^0 - H^0)\psi_n^0 = 0. \quad (8.6)$$

Принимая это во внимание, переходим к исследованию уравнения первого приближения теории возмущений

$$(E^0 - H^0)\psi' = -(E' - V')\psi^0. \quad (8.7)$$

Предположим, что в отсутствие возмущения 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

$$(E_n^0 - H^0)\psi'_n = -(E'_n - V')\psi_n^0. \quad (8.7a)$$

Замечая, что любую функцию всегда можно представить в виде разложения по полной системе ортонормированных функций с теми же граничными условиями (см. (6.16)) (в данном случае этой системой являются функции $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_n^0$), реше-

ние для ψ'_n будем искать в форме

$$\psi'_n = \sum_{n'} C_{n'} \psi_{n'}^0. \quad (8.8)$$

В (8.8) мы должны определить неизвестные коэффициенты $C_{n'}$ обобщенного ряда Фурье. Подставляя (8.8) в (8.7а), имеем

$$\sum_{n'} C_{n'} (E_n^0 - H^0) \psi_{n'}^0 = - (E'_n - V') \psi_n^0, \quad (8.9)$$

или, принимая во внимание (8.6), находим

$$\sum_{n'} C_{n'} (E_n^0 - E_{n'}^0) \psi_{n'}^0 = - (E'_n - V') \psi_n^0. \quad (8.9a)$$

г) *Невырожденный случай.* Если рассматриваемая система является невырожденной, т. е. если каждому собственному значению энергии E_n^0 соответствует одна и только одна собственная функция ψ_n^0 , то, умножая уравнение (8.9а) слева на ψ_n^{0*} и интегрируя затем по всему пространству, можно привести его к виду

$$\sum_{n'} C_{n'} (E_n^0 - E_{n'}^0) \delta_{nn'} = - E'_n + \int \psi_n^{0*} V' \psi_n^0 d^3x. \quad (8.10)$$

Здесь мы учли ортонормированность собственных функций ψ_n^0

$$\int \psi_n^{0*} \psi_{n'}^0 d^3x = \delta_{nn'}.$$

Поскольку величина, стоящая в левой части (8.10), равна нулю (при $n' = n$ имеем $E_n^0 - E_{n'}^0 = 0$, а при $n' \neq n$ имеем $\delta_{nn'} = 0$), для искомой дополнительной энергии E'_n находим выражение (первое приближение):

$$E'_n = V'_{nn}, \quad (8.11)$$

где матричный элемент

$$V'_{nn} = \int \psi_n^{0*} V' \psi_n^0 d^3x. \quad (8.11a)$$

Таким образом, дополнительная энергия E'_n системы оказывается равной среднему значению энергии возмущения V' .

Следует заметить, что выражение (8.11) для дополнительной энергии E'_n было получено в результате приравнивания нулю левой части уравнения (8.7а) после его умножения на волновую функцию ψ_n^{0*} и интегрирования по всему пространству. Отсюда следует, что правая часть неоднородного уравнения (8.7а), записанного кратко в форме

$$M\psi = f, \quad (8.12)$$

должна быть ортогональной к решению соответствующего однородного уравнения $M\psi^0 = 0$, т. е.

$$\int \psi^{0*} f d^3x = 0. \quad (8.13)$$

Для того чтобы найти коэффициенты $C_{n'}$ в уравнении (8.8), воспользуемся формулой (8.9а), 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 ее слева на ψ_n^{0*} ($n' \neq n$) и принимая во внимание условие ортонормированности, после интегрирования по всему пространству находим:

$$C_{n'} = \frac{V'_{n'n}}{E_n^0 - E_{n'}^0}, \quad (8.14)$$

где

$$V'_{n'n} = \int \psi_n^{0*} V' \psi_n^0 d^3x. \quad (8.15)$$

Таким образом, для ψ_n' имеем

$$\psi_n' = C_n \psi_n^0 + \sum_{n'}' C_{n'} \psi_{n'}^0, \quad (8.16)$$

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

$$\int \psi_n^* \psi_n d^3x = 1 \quad (8.17)$$

полной волновой функции

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n' = C_n^0 \psi_n^0 + \sum_{n'}' C_{n'} \psi_{n'}^0, \quad (8.18)$$

где

$$C_n^0 = 1 + C_n. \quad (8.19)$$

Подставляя (8.18) в (8.17) и оставляя члены не выше первого порядка малости, имеем

$$\begin{aligned} |C_n^0|^2 \int \psi_n^{0*} \psi_n^0 d^3x + \\ + \sum_{n'}' \left\{ C_n^{0*} C_{n'} \int \psi_n^{0*} \psi_{n'}^0 d^3x + C_n^* C_n^0 \int \psi_{n'}^{0*} \psi_n^0 d^3x \right\} = 1. \end{aligned} \quad (8.20)$$

Отсюда, учитывая условие ортонормированности, с точностью до фазового множителя, который нас не интересует, находим

$$C_n^0 = 1, \quad (8.21)$$

т. е.

$$C_n = 0.$$

В результате для волновой функции ψ_n с учетом первого приближения теории возмущений окончательно получаем выражение

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi'_n, \quad (8.22)$$

где

$$\psi'_n = \sum_{n'}' \frac{V'_{n'n}}{E_n^0 - E_{n'}^0} \psi_{n'}^0.$$

Отсюда, а также из (8.11) видно, что как ψ'_n , так и E'_n пропорциональны энергии возмущения в первой степени (т. е. пропорциональны параметру λ).

Заметим, что развитый нами метод теории возмущений может быть оправдан только в том случае, если каждый последующий член разложения (8.3) окажется меньше предыдущего. Для этого, как можно заключить из равенства (8.22), необходимо потребовать, чтобы выполнялось неравенство

$$|V'_{n'n}| \ll |E_n^0 - E_{n'}^0|. \quad (8.22a)$$

Таким образом, необходимым *условием применимости* теории возмущений является малость недиагональных матричных элементов оператора возмущения по сравнению с разностью значений энергии соответствующих невозмущенных состояний.

д) *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 (для упрощения ограничимся двумя функциями):

$$\psi_{n_1}^0 \text{ и } \psi_{n_2}^0.$$

Тогда, очевидно, любая линейная комбинация этих функций

$$\psi_n^0 = C_1^0 \psi_{n_1}^0 + C_2^0 \psi_{n_2}^0 \quad (8.23)$$

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 (8.6) должно быть ортогональ-

ным правой части неоднородного уравнения. Для доказательства этого умножим (8.7а) слева на $\psi_{n_i}^{0*}$ и проинтегрируем по всему пространству. Тогда получаем ($i = 1, 2$)

$$\int \psi_{n_i}^{0*} (E_n^0 - H^0) \psi_n' d^3x = - \int \psi_{n_i}^{0*} (E_n' - V') \psi_n^0 d^3x. \quad (8.24)$$

Применяя теорему о перебросе производной (см. (6.14)), имеем

$$\int \psi_n' (E_n^0 - H^0) \psi_{n_i}^{0*} d^3x = - \int \psi_{n_i}^{0*} (E_n' - V') \psi_n^0 d^3x. \quad (8.25)$$

Отсюда, замечая, что $\psi_{n_i}^{0*}$ является решением уравнения Шредингера $(E_n^0 - H^0) \psi_{n_i}^{0*} = 0$, находим окончательно:

$$\int \psi_{n_i}^{0*} (E_n' - V') d^3x (C_1^0 \psi_{n_i}^0 + C_2^0 \psi_{n_2}^0) = 0. \quad (8.26)$$

Без ограничения общности можно допустить, что все собственные функции $\psi_{n_i}^0$ ортонормированы *). Тогда, учитывая, что

$$\int \psi_{n_i}^{0*} \psi_{n_i'}^0 d^3x = \delta_{n_i n_i'},$$

вместо (8.26) находим уравнение

$$C_i^0 (E_n' - V'_{ii}) = C_{i'}^0 V'_{i'i'} \quad (i' \neq i), \quad (8.27)$$

где

$$V'_{ii} = \int \psi_{n_i}^{0*} V' \psi_{n_i}^0 d^3x, \quad (8.28)$$

$$V'_{i'i'} = \int \psi_{n_i}^{0*} V' \psi_{n_i'}^0 d^3x. \quad (8.29)$$

Поскольку индекс i в (8.27) может принимать значения 1 или 2, для определения искоемых неизвестных величин энергии E_n' и коэффициентов C_i^0 мы получаем систему двух однородных уравнений:

$$\begin{aligned} C_1^0 (E_n' - V'_{11}) - C_2^0 V'_{12} &= 0, \\ -C_1^0 V'_{21} + C_2^0 (E_n' - V'_{22}) &= 0. \end{aligned} \quad (8.30)$$

Поскольку волновая функция $\psi_{n_i}^0$ должна еще удовлетворять условию нормировки

$$\int \psi_{n_i}^{0*} \psi_{n_i}^0 d^3x = 1, \quad (8.30a)$$

*) Если функции $\psi_{n_i}^0$ не являются ортонормированными, то путем линейных преобразований из них всегда возможно построить новые функции, обладающие свойством ортонормированности.

то как поправка E'_n к энергии E_n^0 невозмущенного состояния системы, так и коэффициенты C_i^0 (а тем самым и ψ_n^0) станут при этом однозначно определенными.

В частности, замечая, что система (8.30) имеет нетривиальное решение только в том случае, когда ее определитель равен нулю, для нахождения E'_n получаем уравнение

$$\begin{vmatrix} (E'_n - V'_{11}) & -V'_{12} \\ -V'_{21} & (E'_n - V'_{22}) \end{vmatrix} = 0, \quad (8.31)$$

получившее название векового, унаследовав этот термин из небесной механики. Точно так же это уравнение легко обобщить с двух на случай $j > 2$ вырожденных состояний.

Если это вековое уравнение имеет для определения энергии возмущения E'_n несколько корней (максимальное число их может равняться j), то каждому из них будут соответствовать совершенно определенные коэффициенты C_i^0 . Благодаря этому учет первого приближения для энергии может понизить кратность вырождения или вообще снять вырождение, выделив определенные линейные комбинации в волновой функции (8.23) в нулевом приближении.

е) Второй порядок теории возмущений. Ангармонический осциллятор. Прежде всего найдем поправку к энергии системы во втором приближении теории возмущений.

Ограничиваясь в разложениях волновой функции ψ и энергии E (см. (8.3)) членами до второго порядка малости включительно и подставляя их в уравнение Шредингера (8.2а), получаем для второго приближения

$$(E_n^0 - H^0) \psi_n'' = - (E'_n - V') \psi_n' - E_n'' \psi_n^0. \quad (8.32)$$

Учитывая, что решение ψ_n^{0*} однородного уравнения должно быть ортогональным к правой части и что выражение для ψ_n' задается формулой (8.22), находим

$$\int \psi_n^{0*} \psi_n' d^3x = 0, \quad E_n'' = \int \psi_n^{0*} V' \psi_n' d^3x = \sum_{n'}' \frac{|V'_{n'n}|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0}. \quad (8.33)$$

Здесь значение для $V'_{n'n}$ определяется формулой (8.15). При этом мы воспользовались равенством

$$V'_{nn'} = V_{n'n}^*,$$

имеющим место для эрмитовых операторов.

Заметим, что поправка (8.33) второго приближения к энергии наимизшего 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 начало координат $V'(x) = 0$ (при $x = 0$) и возьмем такой отсчет потенциальной энергии, чтобы в точке равновесия она обращалась 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 $x = 0$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} V''(0) &= -\frac{m_0 \omega^2}{2!} < 0, & \frac{1}{3!} V'''(0) &= \alpha, \\ \frac{1}{4!} V^{IV}(0) &= \beta, \end{aligned}$$

т. е. решая задачу не в нулевом приближении, а с учетом членов высшего порядка, мы будем иметь так называемый *ангармонический осциллятор*, нашедший применение в теории молекул.

Уравнение Шредингера для ангармонического осциллятора принимает вид

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{m_0 \omega^2 x^2}{2} - V' \right) \psi = 0, \quad (8.34)$$

где энергия возмущения $V' = \alpha x^3 + \beta x^4$, а постоянные α и β не зависят от \hbar .

Найдем энергию возмущений с учетом членов порядка \hbar^2 . Как известно, энергия гармонического осциллятора (нулевое приближение) равна

$$E_n^0 = \hbar \omega (n + 1/2). \quad (8.35)$$

Рассматривая энергию V' как энергию возмущения, в первом приближении находим

$$E_n^1 = V'_{nn} = \alpha (x^3)_{nn} + \beta (x^4)_{nn}. \quad (8.36)$$

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. (7.89)). Тогда будем иметь

$$(x^4)_{nn} = \sum_k (x^2)_{nk} (x^2)_{kn} = ((x^2)_{n, n-2})^2 + ((x^2)_{n, n})^2 + ((x^2)_{n, n+2})^2. \quad (8.37)$$

Далее, принимая во внимание значения для матричных элементов $x_{n'n}$ (см. (7.68)), с помощью формулы (7.89) найдем следующие три отличных от нуля значения матричных элементов $(x^2)_{n'n}$:

$$\begin{aligned} (x^2)_{n-2, n} &= \frac{x_0^2}{2} \sqrt{n(n-1)}, \\ (x^2)_{n+2, n} &= \frac{x_0^2}{2} \sqrt{(n+2)(n+1)}, \\ (x^2)_{n, n} &= x_0^2(n + 1/2). \end{aligned} \quad (8.38)$$

Подставляя эти значения $(x^2)_{nk}$ в равенство (8.37), для энергии возмущения (8.36) в первом приближении E'_n получим выражения

$$E'_n = 3/2 \hbar^2 \frac{\beta}{m_0^2 \omega^2} (n^2 + n + 1/2). \quad (8.39)$$

Однако наша задача решена еще не до конца, так как вклад, вносимый первым членом энергии возмущения αx^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 βx^4 , то он пропорционален $x_0^8/\hbar \sim \hbar^3$ и поэтому в рассматриваемом приближении может быть отброшен.

Поправка к энергии во втором приближении теории возмущений может быть вычислена по формуле (8.33)

$$E''_n = \frac{\alpha^2}{\hbar \omega} \sum_{n'} \frac{(x^3)_{nn'} (x^3)_{n'n}}{(n - n')}.$$

Отличными от нуля будут только следующие матричные элементы (см. (7.68) и (8.38)):

$$(x^3)_{n, n-1} = (x^2)_{n, n} (x)_{n, n-1} + (x^2)_{n, n-2} (x)_{n-2, n-1} = 3x_0^3 \sqrt{\left(\frac{n}{2}\right)^3}, \quad (8.40)$$

$$(x^3)_{n, n-3} = (x^2)_{n, n-2} (x)_{n-2, n-3} = x_0^3 \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}},$$

$$(x^3)_{n, n+1} = (x^3)_{n+1, n} = 3x_0^3 \sqrt{\left(\frac{n+1}{2}\right)^3}, \quad (8.41)$$

$$(x^3)_{n, n+3} = (x^3)_{n+3, n} = x_0^3 \sqrt{\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{8}},$$

где

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m_0 \omega}}.$$

Отсюда находим

$$E_n'' = -\frac{15}{4} \hbar^2 \frac{\alpha^2}{m_0^3 \omega^4} \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right). \quad (8.42)$$

Формулы (8.39) и (8.42) дают ангармоническую поправку к энергии осциллятора с учетом членов порядка \hbar^2 .

ж) Нестационарная теория возмущений. Предположим, что оператор возмущения зависит явно от времени: $V' = V'(t)$. В этом случае применяется метод возмущений Дирака, который позволяет, в частности, построить теорию переходных процессов для уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 - V'(t) \right) \psi(t) = 0. \quad (8.43)$$

Допустим, что мы знаем собственные значения и собственные функции невозмущенного ($V' = 0$) стационарного уравнения Шредингера

$$E_n \psi_n = H^0 \psi_n. \quad (8.44)$$

Тогда полное решение невозмущенного уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 \right) \psi^0(t) = 0 \quad (8.45)$$

мы можем представить в виде

$$\psi^0(t) = \sum_n C_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n, \quad (8.46)$$

где C_n — некоторые постоянные коэффициенты, квадрат модуля которых характеризует вероятность нахождения частицы в квантовом состоянии n .

При учете в уравнении (8.43) энергии возмущения V' мы общее решение также ищем в форме (8.46) (ψ_n и E_n — собственные функции и собственные значения стационарной задачи (8.44)), но вводим дополнительное условие, согласно которому коэффициенты C_n должны быть функциями времени. Математически этот метод соответствует решению 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 (8.46) в уравнение (8.43) и считая, что коэффициенты C_n зависят от времени, мы найдем, учитывая еще равенство (8.44):

$$-\sum_{n''} \frac{\hbar}{i} \dot{C}_{n''} \psi_{n''} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n''} t} = \sum_{n''} V'(t) C_{n''} \psi_{n''} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n''} t}. \quad (8.47)$$

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

$$\int \psi_{n'}^* \psi_{n''} d^3x = \delta_{n'n''}, \quad (8.48)$$

получаем систему следующих уравнений для определения коэффициентов $C_{n'}$:

$$-\frac{\hbar}{i} \dot{C}_{n'} = \sum_{n''} C_{n''} e^{it\omega_{n'n''}} V'_{n'n''}(t), \quad (8.49)$$

где частота

$$\omega_{n'n''} = \frac{E_{n'} - E_{n''}}{\hbar}, \quad (8.50)$$

а матричный элемент

$$V'_{n'n''}(t) = \int \psi_{n'}^* V'(t) \psi_{n''} d^3x. \quad (8.51)$$

Заметим, что система уравнений (8.49) является точной, т. е. совершенно эквивалентной начальному уравнению (8.43). Однако в общем случае решить ее точно невозможно, и аппроксимация теории возмущений состоит в том, что решение ищется в виде разложения

$$C_{n'} = C_{n'}^0 + C_{n'}' + C_{n'}'' + \dots, \quad (8.52)$$

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 (8.52) в (8.49) и учитывая лишь члены нулевого и первого приближений, находим следующую систему уравнений для определения коэффициентов $C_{n'}$:

$$\begin{aligned} \dot{C}_{n'}^0 &= 0 && \text{(нулевое приближение),} \\ -\frac{\hbar}{i} \dot{C}_{n'}' &= \sum_{n''} C_{n''}^0 e^{it\omega_{n'n''}} V'_{n'n''}(t) && \text{(первое приближение)} \end{aligned} \quad (8.53)$$

и т. д.

Первое из уравнений (8.53) показывает, что искомые коэффициенты в нулевом приближении не должны зависеть от

времени, т. е.

$$C_{n'}^0 = \text{const.} \quad (8.54)$$

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

$$C_{n'}^0 = \delta_{nn'}. \quad (8.55)$$

Последнее выражение определяет начальные условия нашей задачи. Подставляя (8.55) в (8.53), находим ($n' \neq n$):

$$C_{n'}' = C_{n'}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt e^{it\omega_{n'n}} V_{n'n}'(t). \quad (8.56)$$

Как правило, в квантовой механике вычисляется *вероятность перехода* ω за единицу времени. Учитывая, что вероятность нахождения частицы в состоянии n' равна квадрату модуля амплитуды $|C_{n'}|^2$, для вероятности перехода $n \rightarrow n'$ в единицу времени получаем выражение

$$\omega_{nn'} = \frac{\partial}{\partial t} |C_{n'}|^2. \quad (8.57)$$

Формулы (8.57) и (8.56) и лежат в основе исследований многих квантовомеханических задач первого приближения нестационарной теории возмущений. С помощью этих формул можно, в частности, построить квантовую теорию излучения.

§ 9. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

а) *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 *)

$$W^{\text{кл}} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{\mathbf{r}}^2, \quad (9.1)$$

где $\ddot{\mathbf{r}}$ — ускорение частицы.

Если источником излучения является одномерный гармонический осциллятор

$$x = a \cos \omega t, \quad (9.2)$$

*) Черта 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. (7.5)).

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

$$x = \sum_{\kappa} a_{\kappa} \cos \omega_{\kappa} t, \quad (9.2a)$$

и рассматривать излучение так, как будто оно порождается системой осцилляторов с частотами $\omega_{\kappa} = \kappa\omega$, где $\kappa = 1, 2, 3, \dots$. При этом излучаться будет как основной тон ω ($\kappa = 1$), так и гармоники $\kappa\omega$ ($\kappa = 2, 3, 4, \dots$), причем интенсивность излучения соответствующей гармонике пропорциональна a_{κ}^2 .

Таким образом, согласно классической теории излучение системы полностью определяется ее механическими свойствами: частота излучения определяется либо равной, либо кратной механической частоте колебаний системы, а интенсивность излучения соответствующей гармонике 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

$$W_{\text{спонт}}^n = N_n A_{nn'} \cdot \hbar\omega. \quad (9.3)$$

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,

$$\begin{aligned} W_{\text{исп}}^{\text{вын}} &= N_n B_{nn'} \rho \hbar \omega, \\ W_{\text{полг}}^{\text{вын}} &= N_{n'} B_{n'n} \rho \hbar \omega, \end{aligned} \quad (9.4)$$

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 воздействующим на эти атомы, т. е. когда число переходов сверху вниз и обратно одинаково (рис. 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 — Больцмана

$$N_n = C e^{-E_n/k_B T}, \quad N_{n'} = C e^{-E_{n'}/k_B T},$$

получаем

$$A_{nn'} e^{-E_n/k_B T} + \rho B_{nn'} e^{-E_n/k_B T} = \rho B_{n'n} e^{-E_{n'}/k_B T}.$$

Отсюда, сокращая на множитель $e^{-E_{n'}/k_B T}$ и принимая во внимание, что $E_n - E_{n'} = \hbar \omega$, имеем

$$\rho(\omega) = \frac{\frac{A_{nn'}}{B_{nn'}}}{\frac{B_{n'n}}{B_{nn'}} e^{\hbar \omega/k_B T} - 1}. \quad (9.6)$$

Выражение для коэффициента спонтанного излучения $A_{nn'}$ может быть написано, если исходить из принципа соответствия путем сравнения квантовой формулы с соответствующей формулой классической теории.

Подобное сравнение мы произведем на примере гармонического осциллятора: по классической теории энергия, излучаемая

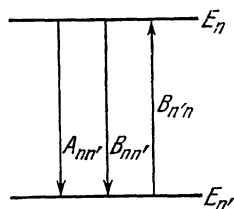


Рис. 9.1. Переходы сверху вниз (спонтанные и вынужденные) и снизу вверх (вынужденные).

гармоническим осциллятором в единицу времени, определяется формулой (7.10):

$$W^{кл} = \frac{2e^2\omega^2 E}{3m_0c^3}. \quad (9.7)$$

По квантовой же теории она определяется выражением (9.3), которое при наличии одного осциллятора ($N_n = 1$) дает

$$W^{кв} = \hbar\omega_{nn'} A_{nn'}. \quad (9.7a)$$

Предположим, что коэффициент спонтанного излучения пропорционален квадрату матричного элемента *)

$$A_{nn'} = C |x_{n'n}|^2.$$

При переходах сверху вниз ($n \rightarrow n'$) отличным от нуля будет только матричный элемент (см. (7.68))

$$x_{n-1, n}^2 = \frac{\hbar n}{2m_0\omega} = \frac{1}{2m_0\omega^2} |E_n - E_0|,$$

причем

$$\omega_{n, n-1} = \frac{E_n - E_{n-1}}{\hbar} = \omega.$$

Отсюда, приравнявая классическое приближение ($\hbar \rightarrow 0$) квантового выражения для энергии излучения (9.7a)**) 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 ***):

$$A_{nn'} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega^3}{\hbar c^3} |r_{n'n}|^2. \quad (9.8)$$

Далее, если считать известной еще формулу Планка (см. (1.14))

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1},$$

*) При этом мы можем исходить из аналогии с классической теорией, где излучение пропорционально квадрату амплитуды колебаний (см. (7.5)).

***) 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 $1/n$.

****) 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

$$B_{nn'} = B_{n'n} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} A_{nn'} = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 e^2}{\hbar^2} |r_{n'n}|^2. \quad (9.8a)$$

Для интенсивности излучения согласно (9.7a) имеем:

$$W_{nn'} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega^4}{c^3} |r_{n'n}|^2. \quad (9.8b)$$

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. § 1). При первом чтении книги, однако, можно ограничиться этими простыми соображениями.

Для того чтобы действовать в рамках последовательной квантовой теории 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. 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 необъясненными, 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.

б) *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

$$\mathbf{A} = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{x}} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) e^{i\mathbf{x}r}, \quad (9.10)$$

наложив на волновую функцию (9.10) условие периодичности

$$e^{i\mathbf{x}(r+L)} = e^{i\mathbf{x}r},$$

причем

$$L_x = L_y = L_z = L$$

(см. также (4.41)).

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

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

Подставляя (9.11) в (9.9) и учитывая, что

$$\nabla^2 e^{i\mathbf{x}r} = -\kappa^2 e^{i\mathbf{x}r},$$

найдем, что амплитуды $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ подчиняются уравнению, которому удовлетворяет также гармонический осциллятор

$$\ddot{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, t) + c^2 \kappa^2 \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (9.12)$$

с решением

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{x}) e^{-i\kappa c t} + \mathbf{B}(\mathbf{x}) e^{i\kappa c t}. \quad (9.13)$$

Для того чтобы вектор-потенциал \mathbf{A} был вещественным, 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 $\mathbf{B}(\boldsymbol{\kappa})$, сделать замену

$$\boldsymbol{\kappa} \rightarrow -\boldsymbol{\kappa}.$$

Учитывая еще равенство (9.14), разложение (9.10) приведем к виду

$$\mathbf{A} = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\boldsymbol{\kappa}} (\mathbf{A}(\boldsymbol{\kappa}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} + i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{A}^*(\boldsymbol{\kappa}) e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} - i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}}). \quad (9.15)$$

Поскольку последнее выражение представляет собой сумму двух комплексно-сопряженных величин, оно является вещественным.

Найдем далее полную энергию поля фотонов, которая, как известно, равна

$$H = \frac{1}{8\pi} \int (\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2) d^3x, \quad (9.16)$$

причем в случае наличия только *поперечных электромагнитных волн*

$$\Phi = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{A} = 0 \quad (9.17)$$

имеем

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathcal{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \quad (9.18)$$

Примечание. Вообще говоря, в переменном во времени электромагнитном поле наряду с вектор-потенциалом \mathbf{A}' должен быть отличным от нуля также и скалярный потенциал Φ' . 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

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \operatorname{grad} \Phi$$

и магнитной

$$\mathcal{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$$

напряженностей как со штрихованными, так и с нештрихованными потенциалами. Точно так же и условие Лоренца $\left(\operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0\right)$ 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

$$\begin{aligned} \frac{1}{L^3} \int d^3x e^{i(\mathbf{x}+\mathbf{x}')r} &= \\ &= \frac{1}{L} \int dx e^{\frac{2\pi i x}{L}(n_1+n'_1)} \frac{1}{L} \int dy e^{\frac{2\pi i y}{L}(n_2+n'_2)} \frac{1}{L} \int dz e^{\frac{2\pi i z}{L}(n_3+n'_3)} = \\ &= \delta_{n_1, -n'_1} \cdot \delta_{n_2, -n'_2} \cdot \delta_{n_3, -n'_3} = \delta_{\mathbf{x}, -\mathbf{x}'}, \quad (9.19) \end{aligned}$$

а также (9.15), найдем гамильтониан

$$H = \frac{1}{8\pi} \sum_{\mathbf{x}} \left\{ \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \frac{\partial \mathbf{A}(-\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right) + ([\mathbf{x}\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)][\mathbf{x}\mathbf{A}(-\mathbf{x}, t)]) \right\}. \quad (9.20)$$

При дальнейших вычислениях учтем, что согласно (9.14) равенство (9.13) мы можем представить в виде

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{c}\mathbf{x}t} + \mathbf{A}^*(-\mathbf{x}) e^{i\mathbf{c}\mathbf{x}t}. \quad (9.21)$$

Кроме того, при вычислении гамильтониана необходимо учесть еще выражение для производной

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -i\mathbf{x} [\mathbf{A}(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{c}\mathbf{x}t} - \mathbf{A}^*(-\mathbf{x}) e^{i\mathbf{c}\mathbf{x}t}], \quad (9.22)$$

а также условие поперечности поля фотонов, которое следует из (9.17)

$$(\mathbf{x}\mathbf{A}(\mathbf{x})) = (\mathbf{x}\mathbf{A}^*(\mathbf{x})) = 0. \quad (9.23)$$

Подставляя последние соотношения в (9.20), легко показать, что гамильтониан не зависит от времени и равен

$$H = \frac{1}{4\pi} \sum_{\mathbf{x}} \sum_{s=1, 2, 3} \mathbf{x}^2 [A_s^*(\mathbf{x}) A_s(\mathbf{x}) + A_s(\mathbf{x}) A_s^*(\mathbf{x})]. \quad (9.24)$$

В последнем члене правой части равенства (9.24) мы сделали замену $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$.

Из условия поперечности (9.23) следует, что нельзя все три составляющие амплитуды вектор-потенциала считать независимыми переменными. 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 вектор-потенциалов через две независимые таким образом, чтобы автоматически выполнялось условие поперечности и сохранялась бы квадратичная форма связи гамильтониана через независимые амплитуды. Для

этого мы полагаем

$$\begin{aligned} A_x(\mathbf{x}) &= \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} a_1 = \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} \left(\frac{\kappa_z \kappa_x}{\kappa \kappa_{12}} b_1 - \frac{\kappa_y}{\kappa_{12}} b_2 \right), \\ A_y(\mathbf{x}) &= \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} a_2 = \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} \left(\frac{\kappa_z \kappa_y}{\kappa \kappa_{12}} b_1 + \frac{\kappa_x}{\kappa_{12}} b_2 \right), \\ A_z(\mathbf{x}) &= \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} a_3 = -\sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} \frac{\kappa_{12}}{\kappa} b_1, \end{aligned} \quad (9.25)$$

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 \mathbf{x} мы ради краткости писать не будем, т. е. $b_1 = b_1(\mathbf{x})$, а*)

$$\begin{aligned} b_1(t) &= b_1 e^{-i\kappa t}, \\ b_1^+(t) &= b_1^+ e^{i\kappa t}. \end{aligned} \quad (9.27)$$

Точно так же мы введем обозначение

$$b'_1 = b_1(\mathbf{x}').$$

Нормировочный коэффициент $\sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}}$ введен для того, чтобы правила перестановок (см. ниже (9.32)) были нормированы на единицу.

Подставляя (9.25) в выражение для гамильтониана (9.24), мы найдем

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mu'=1,2} \sum_{\mathbf{x}'} c \hbar \kappa' (b_{\mu'}^+ b_{\mu'} + b_{\mu'} b_{\mu'}^+). \quad (9.28)$$

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_{μ} 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. В процессах же излучения и поглощения фотонов должно изменяться общее число частиц. Поэтому для описания подобного процесса необходимо создать теорию с воз-

*) В дальнейшем амплитуды b мы представим в виде матрицы, и поэтому сопряженные амплитуды будут не комплексно-сопряженными, а эрмитово-сопряженными величинами, обозначаемыми через b^+ .

можным изменением числа частиц, считая амплитуды b операторами (q -числа). Математически это можно осуществить, проквантовав выражение (9.28). Заметим, что квантование волнового уравнения получило название *вторичного*. В основу вторичного квантования мы положим квантовое уравнение движения (см. (6.45)), с помощью которого можно произвести также и первое квантование. Учитывая зависимость амплитуды $b(t)$ от времени (см. (9.27)), мы будем иметь

$$-ic\kappa b_{\mu} = \frac{i}{\hbar} (Hb_{\mu} - b_{\mu}H). \quad (9.29)$$

Аналогично легко показать, что

$$ic\kappa b_{\mu}^{\dagger} = \frac{i}{\hbar} (Hb_{\mu}^{\dagger} - b_{\mu}^{\dagger}H). \quad (9.30)$$

Подставляя сюда гамильтониан (9.28), преобразуем соотношение (9.29) к виду

$$\begin{aligned} -c\kappa b_{\mu} = \sum_{\mu'=1,2} \sum_{\kappa'} \frac{c\kappa'}{2} [b_{\mu'}^{\dagger} (b_{\mu'} b_{\mu} - b_{\mu} b_{\mu'}) + (b_{\mu'}^{\dagger} b_{\mu} - b_{\mu} b_{\mu'}^{\dagger}) b_{\mu'} + \\ + b_{\mu'} (b_{\mu'}^{\dagger} b_{\mu} - b_{\mu} b_{\mu'}^{\dagger}) + (b_{\mu'} b_{\mu} - b_{\mu} b_{\mu'}) b_{\mu'}^{\dagger}]. \end{aligned} \quad (9.31)$$

Мы удовлетворим последнему равенству, если положим

$$[b_{\mu}, b_{\mu'}^{\dagger}] = b_{\mu} b_{\mu'}^{\dagger} - b_{\mu'}^{\dagger} b_{\mu} = \delta_{\mu\mu'} \delta_{\mu\mu'}, \quad (9.32)$$

$$[b_{\mu}, b_{\mu'}] = b_{\mu} b_{\mu'} - b_{\mu'} b_{\mu} = 0. \quad (9.33)$$

Из (9.30) следует еще

$$[b_{\mu}^{\dagger}, b_{\mu'}^{\dagger}] = 0. \quad (9.34)$$

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

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\kappa'} c\hbar\kappa' (C'^{\dagger} C' - C' C'^{\dagger}), \quad (9.35)$$

как, например, для частиц, подчиняющихся уравнению Дирака (см. § 18), то тогда квантовое уравнение движения (9.29) привело бы к так называемым ферми-дираковским перестановочным соотношениям

$$\begin{aligned} C'^{\dagger} C + C C'^{\dagger} &= \delta_{\mu\mu'}, \\ C' C + C C' &= C'^{\dagger} C^{\dagger} + C^{\dagger} C'^{\dagger} = 0. \end{aligned} \quad (9.36)$$

В частности, из (9.32) следует, что некоммутирующими друг с другом будут только амплитуды, соответствующие одному и

тому же импульсу и поляризации *):

$$b_{\mu}b_{\mu}^{+} - b_{\mu}^{+}b_{\mu} = 1, \quad (9.37)$$

поэтому амплитуды b_{μ} 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 удовлетворим равенству (9.37), положив операторы b и b^{+} равными следующим эрмитово сопряженным бесконечным матрицам **):

$$b = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (9.38)$$

$$b^{+} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (9.39)$$

Отсюда следует, что

$$bb^{+} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 4 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (9.40)$$

$$b^{+}b = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (9.41)$$

или

$$bb^{+} - b^{+}b = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (9.42)$$

*) Если бы в равенстве (9.25) мы не ввели нормировочного коэффициента $\sqrt{\frac{2\pi c\hbar}{x}}$, то в правой части равенства (9.37) стоял бы квадрат этого коэффициента.

***) Ради простоты индекс поляризации μ у амплитуд b мы опускаем. Заметим, что матрицы вида (9.38), (9.39) фактически были уже введены нами ранее при рассмотрении гармонического осциллятора (ср. с (7.123)).

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 *):

$$f(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad f(1) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad f(2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (9.43)$$

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

$$b^+f(0) = f(1), \quad b^+f(1) = \sqrt{2}f(2), \quad \dots$$

$$\dots, \quad b^+f(N) = \sqrt{N+1}f(N+1), \quad (9.44)$$

т. е. оператор b является *оператором поглощения* (или *уничтожения*) ($N \rightarrow N-1$), а оператор b^+ — *оператором испускания* (или *рождения*) ($N \rightarrow N+1$) фотонов.

Из последних равенств следует:

$$\begin{aligned} b^+bf(N) &= Nf(N), \\ bb^+f(N) &= (N+1)f(N), \end{aligned} \quad (9.45)$$

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^+).

*) Каждая амплитуда, зависящая от заданных значений μ и κ , должна действовать на свою матрицу от числа частиц $f(N)$. Общая функция от числа частиц должна быть равной произведению всех этих матриц:

$$f(N, N', N'' \dots) = f(N)f(N')f(N'') \dots$$

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*.

Примечание. Для того чтобы удовлетворить перестановочным соотношениям вида (9.36), из которых следует единственная, отличная от нуля, антикоммутирующая 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

$$C = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad C^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (9.47)$$

$$f(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad f(1) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Тогда автоматически будут удовлетворены перестановочные соотношения (9.46). Кроме того,

$$Cf(0) = 0, \quad Cf(1) = f(0),$$

$$C^+f(0) = f(1), \quad C^+f(1) = 0.$$

Отсюда видно, что C^+ является оператором рождения, а C — оператором уничтожения, причем, в отличие от статистики Бозе — Эйнштейна, в каждом квантовом состоянии может находиться *не более одной частицы (статистика Ферми — Дирака)*, т. е. действие квадратов амплитуд на функцию от числа частиц определяется другим по сравнению с (9.45) выражением

$$C^+Cf(N) = Nf(N), \quad CC^+f(N) = (1 - N)f(N). \quad (9.48)$$

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_μ , 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 ($\kappa = \kappa'$),

$$[a_s, a_{s'}^+] = \delta_{ss'} - \kappa_s^0 \kappa_{s'}^0, \quad (9.50)$$

где κ^0 — единичный вектор в направлении импульса фотона. Для того чтобы удовлетворить последнему соотношению, мы

должны положить (см. также (9.45) *)

$$\begin{aligned} a_s a_{s'}^{\dagger} &= (1 + N) (\delta_{ss'} - \kappa_s^0 \kappa_{s'}^0), \\ a_{s'}^{\dagger} a_s &= N (\delta_{ss'} - \kappa_s^0 \kappa_{s'}^0), \end{aligned} \quad (9.51)$$

где N — общее число частиц, обладающих импульсом $\hbar \mathbf{k}$, усредненное по двум возможным состояниям поляризации. В частности, если в состоянии \mathbf{k} частицы отсутствуют, то $N = 0$.

Из (9.51) и (9.24) получаем

$$H = \sum_{\mathbf{k}} 2c\hbar \mathbf{k} \left(N(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right). \quad (9.52)$$

Коэффициент 2 соответствует двум возможным поляризациям. Кроме того, в случае отсутствия частиц ($N(\mathbf{k}) = 0$) остается нулевая энергия, равная

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} 2c\hbar \mathbf{k} \frac{1}{2}. \quad (9.53)$$

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).

в) Вывод коэффициентов Эйнштейна по квантовой теории излучения. Для описания движения электронов в поле фотонов, реально существующих (обуславливающих вынужденные переходы), а также виртуальных, т. е. еще не появившихся (обуславливающих спонтанные переходы), воспользуемся нестационарным уравнением Шредингера, которое при наличии не только электрического, но и магнитного поля принимает вид (см. (2.33))

$$\left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - V - \frac{1}{2m_0} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \right) \psi = 0. \quad (9.54)$$

Отбрасывая величины второго порядка малости, пропорциональные \mathbf{A}^2 , и учитывая условие поперечности электромагнитных волн поля фотонов ($\text{div } \mathbf{A} = 0$), а также соотношение

$$(\mathbf{p}\mathbf{A})\psi = (\mathbf{A}\mathbf{p})\psi + \psi \frac{\hbar}{i} \text{div } \mathbf{A},$$

*) Заметим, что при конкретных исследованиях проблемы излучения необходимо знать лишь формулу (9.51), а весь матричный аппарат был введен только для ее обоснования.

что приводит к коммутативности (в скалярном произведении) оператора \mathbf{p} с вектор-потенциалом \mathbf{A}

$$(\mathbf{p}\mathbf{A}) = (\mathbf{A}\mathbf{p}), \quad (9.55)$$

мы можем уравнение (9.54) привести к виду

$$\left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 - V'(t)\right) \psi = 0. \quad (9.56)$$

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 V' , которую мы будем рассматривать как *энергию возмущения* (см. § 8, п. ж), явно зависит от времени:

$$V'(t) = -\frac{e}{cm_0} (\mathbf{A}(t) \mathbf{p}). \quad (9.57)$$

При определении энергии возмущения в формулу (9.57) мы подставим вместо вектор-потенциала (см. (9.15) и (9.25)) выражение

$$\mathbf{A} = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{x}} \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} [\mathbf{a}(\mathbf{x}) e^{-i\omega t + i\mathbf{x}\mathbf{r}} + \mathbf{a}^+(\mathbf{x}) e^{i\omega t - i\mathbf{x}\mathbf{r}}], \quad (9.58)$$

при условии, что амплитуды $a_s(\mathbf{x})$ подчинены перестановочным соотношениям (9.50), а частота $\omega = c\kappa$.

Тогда для коэффициентов $C_{n'}(t)$ согласно (8.56) найдем

$$C_{n'}(t) = \frac{ie}{cm_0 L^{3/2} \hbar} \sum_{\mathbf{x}} \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} \left[\int d^3x \psi_n^* e^{i\mathbf{x}\mathbf{r}} (\mathbf{a}(\mathbf{x}) \mathbf{p}) \psi_n \times \right. \\ \left. \times \frac{e^{i(\omega_{n'} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{n'} - \omega)} - \int d^3x \psi_n^* e^{-i\mathbf{x}\mathbf{r}} (\mathbf{a}^+(\mathbf{x}) \mathbf{p}) \psi_n \frac{e^{-i(\omega_{nn'} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{nn'} - \omega)} \right]. \quad (9.59)$$

Если мы хотим исследовать излучение фотонов, то в последней формуле следует оставить член, пропорциональный $\mathbf{a}^+(\mathbf{x})$ (оператор испускания). Тогда имеем:

$$C_{n'}(t) = \frac{-e}{m_0 L^{3/2}} \sum_{\mathbf{x}} \sqrt{\frac{2\pi}{\omega \hbar}} \frac{e^{-i(\omega_{nn'} - \omega)t} - 1}{(\omega_{nn'} - \omega)} \int d^3x \psi_n^* e^{-i\mathbf{x}\mathbf{r}} (\mathbf{a}^+(\mathbf{x}) \mathbf{p}) \psi_n. \quad (9.60)$$

Отсюда для суммарной вероятности перехода (спонтанный плюс вынужденный переход)

$$\omega_{nn'} = A_{nn'} + \rho(\omega) B_{nn'} = \frac{\partial}{\partial t} C_{n'}^+(t) C_{n'}(t) \quad (9.61)$$

получаем

$$\omega_{nn'} = \frac{e^2}{L^3 m_0^2} \sum_x \frac{4\pi}{\hbar\omega} \frac{\sin t(\omega - \omega_{nn'})}{\omega - \omega_{nn'}} (\mathbf{aP}_{n'n}^*) (\mathbf{a}^+ \mathbf{P}_{n'n}), \quad (9.62)$$

где матричный элемент

$$\mathbf{P}_{n'n} = \int d^3x \psi_n^* e^{-i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p} \psi_n. \quad (9.63)$$

Сделаем далее переход от ряда к интегралу при помощи соотношения *)

$$\frac{1}{L^3} \sum_x \rightarrow \frac{1}{8\pi^3} \int d^3\kappa, \quad (9.64)$$

а также учтем, что при достаточно больших значениях времени мы можем положить

$$\frac{1}{\pi} \frac{\sin(\omega - \omega_{nn'})t}{\omega - \omega_{nn'}} = \delta(\omega - \omega_{nn'}). \quad (9.65)$$

Примечание. Равенство (9.65) означает, что при $t \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin(\omega - \omega_{nn'})t}{\omega - \omega_{nn'}} f(\omega) d\omega = f(\omega_{nn'}). \quad (9.66)$$

Для доказательства последнего соотношения в левой части равенства (9.66) 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 (9.66), а вместе с тем и (9.65). Вообще говоря, сама функция, стоящая в левой части равенства (9.65), 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

*) Для обоснования (9.64) следует воспользоваться равенством (9.11), из которого следует, что $\Delta x_x = \Delta x_y = \Delta x_z = \frac{2\pi}{L}$. Отсюда при переходе к пределу $L \rightarrow \infty$ получаем (9.64).

в области $|\Delta\omega|\Delta t \sim 1$, что эквивалентно разбросу энергии

$$|\Delta E|\Delta t \sim \hbar. \quad (9.67)$$

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 § 1).

Формула (9.65) для достаточно больших времен $t \rightarrow \infty$ приводит к постулату частот Бора или к квантовой формулировке закона сохранения энергии

$$\omega = \omega_{nn'}, \quad (9.68)$$

где

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}. \quad (9.69)$$

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

$$(\mathbf{a}\mathbf{P}_{n'n}^*)(\mathbf{a}^+\mathbf{P}_{n'n}) = S(1 + N(\omega_{nn'})), \quad (9.70)$$

где

$$S = (\mathbf{P}_{n'n}^*\mathbf{P}_{n'n}) - (\boldsymbol{\kappa}^0\mathbf{P}_{n'n}^*)(\boldsymbol{\kappa}^0\mathbf{P}_{n'n}). \quad (9.71)$$

Перейдем далее к сферическим координатам волнового вектора $\boldsymbol{\kappa}$ ($\boldsymbol{\kappa} = \frac{\omega}{c}$, θ , φ), когда

$$d^3\boldsymbol{\kappa} = \frac{\omega^2 d\omega d\Omega}{c^3}, \quad (9.72)$$

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 θ и φ ($N = N(\omega)$), найдем после интегрирования с помощью δ -функции следующее значение для вероятности перехода сверху вниз (с излучением света) *):

$$\omega_{nn'} = \frac{e^2\omega_{nn'}}{2\pi m_0^2 c^3 \hbar} (1 + N(\omega_{nn'})) \oint d\Omega S. \quad (9.73)$$

Напомним теперь равенство (9.61)

$$\omega_{nn'} = A_{nn'} + \rho B_{nn'}. \quad (9.74)$$

Сопоставляя две последние формулы, мы видим, что вероятность спонтанного перехода ($N = 0$) определяется выражением

$$A_{nn'} = \frac{e^2\omega_{nn'}}{2\pi m_0^2 c^3 \hbar} \oint d\Omega S. \quad (9.75)$$

*) Заметим, что после интегрирования с помощью δ -функции в выражении для S следует положить $c\boldsymbol{\kappa} = \omega_{nn'}\boldsymbol{\kappa}^0$.

Для вероятности же вынужденного перехода имеем

$$B_{nn'} = \frac{N}{\rho} A_{nn'}. \quad (9.76)$$

Для того чтобы число частиц N выразить через плотность ρ , будем исходить из следующих соображений.

Плотность энергии электромагнитного поля равна

$$u_{\text{изл}} = \int_0^{\infty} \rho(\omega) d\omega. \quad (9.77)$$

С числом же частиц $N(\omega)$ ее можно связать при помощи формулы (изотропное излучение)

$$u_{\text{изл}} = \sum_{\kappa} \frac{c\hbar\kappa 2N(\omega)}{L^3} = \frac{2c\hbar 4\pi}{8\pi^3} \int_0^{\infty} \kappa^3 d\kappa N(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^3 d\omega N(\omega). \quad (9.78)$$

Из последних формул находим

$$\frac{N}{\rho} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3}. \quad (9.79)$$

Отсюда, учитывая еще (9.76), имеем

$$B_{nn'} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} A_{nn'}. \quad (9.80)$$

Определим, далее, вероятность перехода с нижнего уровня n' на верхний n , т. е. найдем вероятность перехода с поглощением света.

Для этого в формуле (9.59) мы должны поменять местами уровни n (в данном случае конечный) и n' (в данном случае начальный), а также оставить члены, пропорциональные амплитуде $a(\kappa)$ (оператор поглощения).

Тогда имеем

$$C_n(t) = \frac{e}{m_0 L^{3/2}} \sum_{\kappa} \sqrt{\frac{2\pi}{\omega\hbar}} \frac{e^{i(\omega_{nn'} - \omega)t} - 1}{\omega_{nn'} - \omega} \int d^3x \psi_n^* e^{i\kappa r} (a\rho) \psi_{n'}. \quad (9.81)$$

Сопоставляя формулы (9.81) и (9.60), 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 (9.73), в котором вместо множителя $(1 + N(\omega_{nn'}))$ будет стоять множитель $N(\omega_{nn'})$, т. е.

$$\omega_{n'n} = \rho B_{n'n} = \frac{e^2 \omega_{nn'}}{2\pi m_0^2 c^3 \hbar} N(\omega_{nn'}) \oint d\Omega S. \quad (9.82)$$

Отсутствие единицы говорит о том, что поглощение может быть только вынужденным (спонтанное поглощение, как и следовало ожидать, должно отсутствовать).

Сравнивая формулу (9.82) с формулой (9.73), имеем

$$B_{n'n} = B_{nn'}, \quad (9.83)$$

т. е. вероятности вынужденных переходов сверху вниз и снизу вверх оказываются равными и пропорциональными соответствующей вероятности спонтанного перехода (см. (9.80)).

Подставляя соотношения (9.80) и (9.83) в формулу (9.6), дадим квантовомеханическое обоснование формуле Планка

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}. \quad (9.84)$$

характеризующей распределение спектральной плотности равновесного излучения.

Напомним, что первоначально формула Планка была получена из принципа соответствия (см. § 1) путем обобщения соответствующей классической теории на квантовый случай.

г) *Дипольное, магнитное (дипольное) и квадрупольное излучения.* Исследуем спонтанное излучение в приближении, более точном, чем дипольное. Полагая в формуле (9.73) $N = 0$, найдем для вероятности перехода следующее выражение:

$$\omega_{nn'} = A_{nn'} = \frac{e^2 \omega_{nn'}}{2\pi m_0^2 c^3 \hbar} \oint d\Omega S, \quad (9.85)$$

где S определяется формулой (9.71), а для матричного элемента $P_{n'n}$ мы имеем выражение (9.63).

Определив вероятность спонтанного перехода, можно легко вычислить также и соответствующую интенсивность излучения

$$W_{nn'} = \hbar \omega_{nn'} A_{nn'}, \quad (9.86)$$

а также и вероятности вынужденных переходов по формулам (9.80) и (9.83).

При вычислении матричного элемента (9.63) следует учитывать, что величина $(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}) \sim r/\lambda$ является малой. В самом деле, длина волны излучаемого света $\lambda \sim 10^{-5}$ см, а размеры атома $r \sim 10^{-8}$ см. Поэтому $r/\lambda \sim 10^{-3} \ll 1$.

В дальнейшем наряду с дипольным членом, не зависящим от $(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})$, мы учтем еще члены, пропорциональные $(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})$, которые позволяют определить так называемые *квадрупольное* и *магнитное (дипольное) излучения*.

Тогда, полагая

$$e^{-i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}} \approx 1 - i(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}), \quad (9.87)$$

найдем для матричного элемента (9.63) значение

$$\mathbf{P}_{n'n} \approx \mathbf{p}_{n'n} - i((\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})\mathbf{p})_{n'n} \quad (9.88)$$

где $\mathbf{p}_{n'n} = \int \psi_{n'}^* \mathbf{p} \psi_n d^3x$ — матричный элемент оператора импульса. Воспользуемся далее следующим тождеством:

$$\begin{aligned} \omega_{n'n} (f(\mathbf{r}))_{n'n} &= \frac{1}{\hbar} (\mathbf{H}f(\mathbf{r}) - f(\mathbf{r})\mathbf{H})_{n'n} = \\ &= \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{i} (\nabla f \mathbf{p}) - \frac{\hbar}{2} \nabla^2 f \right)_{n'n}, \end{aligned} \quad (9.89)$$

которое легко получить, если подставить сюда выражение для гамильтониана

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}). \quad (9.90)$$

Заметим, что в (9.89) оператор ∇ действует только на функцию $f(\mathbf{r})$.

Полагая в формуле (9.89) функцию f равной x , найдем, что

$$-\omega_{nn'} x_{n'n} = \frac{1}{m_0 i} (p_x)_{n'n}$$

или в векторной форме

$$\mathbf{p}_{n'n} = -im_0 \omega_{nn'} \mathbf{r}_{n'n}. \quad (9.91)$$

Полагая далее $f = x(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})$, получаем

$$-\omega_{nn'} (x(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}))_{n'n} = \frac{1}{m_0 i} ((\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}) p_x + x(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{p}) - i\hbar \kappa_x)_{n'n}.$$

Заметим, что последний член правой части равенства в силу ортогональности собственных функций ($n' \neq n$) равен нулю:

$$(x)_{n'n} = x_x \delta_{n'n} = 0.$$

Поэтому в векторной форме последнее соотношение можно записать в виде

$$-\omega_{nn'} (\mathbf{r}(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}))_{n'n} = \frac{1}{im_0} ((\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})\mathbf{p} + \mathbf{r}(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{p}))_{n'n}. \quad (9.92)$$

Учитывая (9.92), второй член правой части равенства (9.88) можно представить следующим образом:

$$(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})\mathbf{p} = \frac{1}{2} (\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})\mathbf{p} + \frac{1}{2} (\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})\mathbf{p} = \frac{1}{2} (\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})\mathbf{p} - \frac{1}{2} \mathbf{r}(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{p}) - \frac{im_0\omega_{nn'}}{2} \mathbf{r}(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}).$$

Отсюда для матричного элемента (9.88) в нашем приближении находим следующее выражение:

$$P_{n'n} = -im_0\omega_{nn'}\mathbf{r}_{n'n} + \frac{i}{2} ([\boldsymbol{\kappa}[\mathbf{r}\mathbf{p}]]_{n'n} - \frac{m_0\omega_{nn'}}{2} (\mathbf{r}(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}))_{n'n}). \quad (9.93)$$

Первый член в правой части равенства (9.93) 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 (9.93) в формулу (9.71), получим

$$S = m_0^2\omega_{nn'}^2 [(\mathbf{r}_{n'n}^* \mathbf{r}_{n'n}) - (\boldsymbol{\kappa}^0 \mathbf{r}_{n'n}^*) (\boldsymbol{\kappa}^0 \mathbf{r}_{n'n})].$$

Последнее равенство легко проинтегрировать по углам с помощью соотношений

$$\oint d\Omega = 4\pi, \quad (9.94)$$

$$\oint (\boldsymbol{\kappa}^0 \mathbf{A}) (\boldsymbol{\kappa}^0 \mathbf{B}) d\Omega = \frac{4\pi}{3} (\mathbf{A}\mathbf{B}).$$

Тогда находим значение для вероятности дипольного перехода

$$A_{nn'}^{\text{дип}} = \frac{4}{3} \frac{e^2\omega_{nn'}^3}{\hbar c^3} |\mathbf{r}_{n'n}|^2, \quad (9.95)$$

где

$$|\mathbf{r}_{n'n}|^2 = |x_{n'n}|^2 + |y_{n'n}|^2 + |z_{n'n}|^2. \quad (9.96)$$

Если ввести матричный элемент дипольного момента

$$\mathbf{d}_{n'n} = e\mathbf{r}_{n'n}, \quad (9.97)$$

то выражение (9.95) можно представить в виде

$$A_{nn'}^{\text{дип}} = \frac{4}{3} \frac{\omega_{nn'}^3}{\hbar c^3} |\mathbf{d}_{n'n}|^2. \quad (9.98)$$

Вычислим далее вероятность переходов, обусловленных магнитным излучением.

Подставляя второй член выражения (9.93) в формулу (9.71) и вводя оператор

$$\mu = \frac{e}{2m_0c} [\mathbf{r} \mathbf{p}], \quad (9.99)$$

который в классическом приближении играет роль магнитного момента (более подробно см. § 16), найдем

$$S = \frac{m_0^2 \omega_{nn'}^2}{e^2} [(\mu_{n'n}^* \mu_{n'n}) - (\kappa^0 \mu_{n'n}^*) (\kappa^0 \mu_{n'n})]. \quad (9.100)$$

Учитывая при интегрировании по углам равенство (9.94), для вероятности магнитных переходов получаем следующее выражение:

$$A_{nn'}^{\text{магн}} = \frac{4\omega_{nn'}^3}{3\hbar c^3} |\mu_{n'n}|^2. \quad (9.101)$$

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 (9.93) в формулу (9.71), будем иметь:

$$S = \frac{m_0^2 \omega_{nn'}^4}{4c^2} [(x_s (\kappa^0 \mathbf{r}))_{n'n}^* (x_s (\kappa^0 \mathbf{r}))_{n'n} - ((\kappa^0 \mathbf{r}) (\kappa^0 \mathbf{r}))_{n'n}^* ((\kappa^0 \mathbf{r}) (\kappa^0 \mathbf{r}))_{n'n}], \quad (9.102)$$

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 (9.94), следует учесть еще выражение

$$\oint (\kappa^0 \mathbf{A}) (\kappa^0 \mathbf{B}) (\kappa^0 \mathbf{C}) (\kappa^0 \mathbf{D}) d\Omega = \\ = \frac{4\pi}{15} [(AB)(CD) + (AC)(BD) + (AD)(BC)]. \quad (9.103)$$

Тогда с помощью равенства (9.85) для вероятности квадрупольного перехода находим

$$A_{nn'}^{\text{квадр}} = \frac{e^2 \omega_{nn'}^5}{30c^5 \hbar} [3(x_s x_{s'})_{n'n}^* (x_s x_{s'})_{n'n} - (r^2)_{n'n}^* (r^2)_{n'n}]. \quad (9.104)$$

Вводя далее квадрупольный момент (тензор)

$$Q_{ss'} = e(3x_s x_{s'} - r^2 \delta_{ss'}),$$

мы окончательно получаем

$$A_{nn'}^{\text{кв.адр}} = \frac{\omega_{nn'}^5}{90c^5\hbar} (Q_{ss'})_{n'n}^* (Q_{ss'})_{n'n}. \quad (9.105)$$

д) *Излучение гармонического осциллятора.* Рассмотрим на примере гармонического осциллятора вопросы, связанные со спонтанным излучением.

Как было показано в § 7 (см. формулы (7.68), (7.69)), отличными от нуля будут только следующие матричные элементы координаты:

$$\begin{aligned} x_{n-1, n} &= x_0 \sqrt{\frac{n}{2}}, \\ x_{n+1, n} &= x_0 \sqrt{\frac{n+1}{2}}, \end{aligned} \quad (9.106)$$

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

$$\Delta n = n - n' = \pm 1. \quad (9.107)$$

В частности, спонтанный переход возможен по схеме $n \rightarrow n - 1$ (рис. 9.1). Соответствующая частота излучения

$$\omega_{n, n-1} = \frac{E_n - E_{n-1}}{\hbar} = \omega \quad (9.108)$$

равна механической частоте колебаний. Здесь мы учли, что, согласно (7.28), $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$.

Для интенсивности излучения найдем согласно (9.86) и (9.95) выражение

$$W_{n, n-1}^{\text{дип}} = 2/3 \frac{e^2\omega^2}{m_0c^3} n\hbar\omega = 2/3 \frac{e^2\omega^2}{m_0c^3} (E_n - E_0), \quad (9.109)$$

где

$$E_0 = 1/2\hbar\omega.$$

Полагая $\hbar \rightarrow 0$, мы получим для энергии излучения гармонического осциллятора известное классическое выражение (см. (7.10))

$$W^{\text{дип}} = 2/3 \frac{e^2\omega^2}{m_0c^3} E. \quad (9.110)$$

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

$$Q_{yy} = Q_{zz} = -e(x^2), \quad Q_{xx} = 2e(x^2). \quad (9.111)$$

С помощью формул (9.86) и (9.105) находим следующее выражение для интенсивности квадрупольного излучения:

$$W_{nn'}^{\text{квадр}} = \frac{e^2 \omega^6}{15c^5} (x^2)_{n'n}^2. \quad (9.112)$$

Принимая во внимание значения для матричных элементов $(x^2)_{n'n}$ (см. (8.38)),

$$\begin{aligned} (x^2)_{n-2, n} &= \frac{x_0^2}{2} \sqrt{n(n-1)}, \\ (x^2)_{n+2, n} &= \frac{x_0^2}{2} \sqrt{(n+2)(n+1)}, \\ (x^2)_{n, n} &= x_0^2 \left(n + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \quad (9.113)$$

правила отбора для квадрупольного излучения осциллятора можно записать в виде

$$\Delta n = n - n' = 0, \pm 2. \quad (9.114)$$

В частности, в случае спонтанного излучения, когда $n \rightarrow n - 2$, должен излучаться не основной тон (как для дипольных переходов), а первая гармоника

$$\omega_{n, n-2} = \frac{E_n - E_{n-2}}{\hbar} = 2\omega. \quad (9.115)$$

Учитывая формулы (9.115) и (9.113), найдем

$$W_{n, n-2}^{\text{квадр}} = \frac{16e^2}{15c^5} \frac{\hbar^2 \omega^4}{m_0^2} n(n-1). \quad (9.116)$$

Производя замену в классическом приближении $\hbar\omega n \rightarrow E$, получим

$$W^{\text{квадр}} = \frac{16e^2}{15c^5} \frac{E^2 \omega^2}{m_0^2}. \quad (9.117)$$

Сопоставляя формулы для дипольного и квадрупольного излучений, мы видим, что дипольные переходы происходят при $\Delta n = \pm 1$, а квадрупольные при $\Delta n = 0, \pm 2$. Так как квантовое число характеризует четность волновой функции (см. (7.42)), 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 интенсивностей излучения. Из формул (9.117) и (9.110) находим

$$\frac{W_{\text{квадр}}}{W_{\text{дип}}} = \frac{8}{5} \frac{E}{m_0 c^2} \sim \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2, \quad (9.118)$$

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.

Таким образом, выпишем окончательно *правила отбора* для дипольных переходов при излучении осциллятора

$$\Delta n = \pm 1 \quad (9.119)$$

и для квадрупольных переходов *)

$$\Delta n = 0, \pm 2. \quad (9.120)$$

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.

е) *Понятие о квантовых усилителях и генераторах.* Вынужденное, или индуцированное, излучение за последнее время нашло весьма большое применение благодаря созданию советскими учеными Басовым и Прохоровым *квантовых усилителей и генераторов*.

Для простоты рассмотрим систему с двумя энергетическими уровнями E_1 и $E_2 > E_1$.

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 ρB_{21} , где ρ — спектральная плотность внешнего излучения) должны совпадать с направлением распространения, фазой и

*) 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 излучениям.

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. (9.118)) понижается примерно в 10^7 раз по сравнению с дипольным.

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 *)

$$\omega_{21} = A_{21} + \rho B_{21}, \quad (9.121)$$

причем частота внешнего излучения ω должна лежать в пределах ширины линии резонансного перехода с частотой

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} > 0. \quad (9.122)$$

Ради простоты мы ограничимся рассмотрением только резонансных переходов ($\omega = \omega_{21}$). В этом случае система может под действием внешнего излучения также переходить с нижнего на более высокий энергетический уровень, поглощая при этом соответствующий квант энергии.

Вероятность такого процесса равна

$$\omega_{12} = \rho B_{12}. \quad (9.123)$$

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 *населенностей уровней*.

Тогда интенсивность (мощность) индуцированного излучения будет равна

$$\rho_{21} = \hbar \omega_{21} N_2 B_{21} \rho. \quad (9.124)$$

Точно так же для индуцированного поглощения имеем

$$\rho_{12} = \hbar \omega_{12} N_1 B_{12} \rho = - \hbar \omega_{21} N_1 B_{12} \rho. \quad (9.125)$$

Принимая во внимание, что согласно формуле (9.83)

$$B_{12} = B_{21},$$

для суммарной мощности индуцированных излучения и поглощения находим значение

$$\rho = \rho_{21} + \rho_{12} = \hbar \omega_{21} \rho B_{21} (N_2 - N_1). \quad (9.126)$$

В случае термодинамического равновесия температура T вполне определяет населенность уровней, т. е. распределение атомов по энергетическим состояниям

$$N_2 = C e^{-\frac{E_2}{k_B T}}, \quad N_1 = C e^{-\frac{E_1}{k_B T}}, \quad (9.127)$$

*) Поскольку нас интересует качественная сторона вопроса, мы ограничимся рассмотрением изотропного излучения. Обобщение теории на распространение лучей с заданным направлением можно найти в специальной литературе.

что всегда дает

$$N_1 > N_2. \quad (9.128)$$

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, что 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

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}}, \quad (9.129)$$

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 для промежутков времени, малых по сравнению с временем релаксации (состояние не является термодинамически равновесным)*). В противоположность этому в случае термодинамического равновесия температура характеризует распределение населенностей 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 $\tau_{сп}$ электрона на верхнем уровне, обусловленное спонтанным переходом, может быть найдено из соотношения**)

$$\frac{1}{\tau_{сп}} = A_{21}^{дип} \sim \frac{e_0^2}{\hbar c} \cdot \frac{ca^2}{\lambda^3} = \frac{1}{137} \frac{ca^2}{\lambda^3}, \quad (9.130)$$

*) См., например, *Файн В. М.* Квантовая радиофизика: т. 1, Фотон и нелинейные среды. — М.: Советское радио, 1972.

**) Для получения формулы (9.130) воспользуемся выражением (9.110), характеризующим интенсивность дипольного спонтанного излучения гармонического осциллятора (вероятность перехода в других системах имеет тот же порядок).

Полагая в (9.110) $E = \frac{m_0 a^2 \omega^2}{2}$ и деля все равенство на $\hbar \omega$, получим соотношение (9.130).

где $\frac{e_0^2}{c\hbar} \approx \frac{1}{137}$ 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 ($\tau_{\text{сп}} \sim 10^7$ с), поскольку оно пропорционально λ^3 , в то время как $\tau_{\text{инд}}$ согласно (9.80)

$$\frac{1}{\tau_{\text{инд}}} = \rho B_{21} \sim \frac{\rho c a^2}{137\hbar} \quad (9.131)$$

не будет зависеть от λ , и при сравнительно большом значении ρ его можно сделать много меньше $\tau_{\text{сп}}$. 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 (9.130)) находим для времени жизни: $\tau_{\text{сп}} \sim 10^{-7}$ с. 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 (9.130) и (9.118):

$$\frac{1}{\tau_{\text{сп}}} = A_{21}^{\text{квадр}} \sim \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \frac{c a^2}{137\lambda^3}. \quad (9.132)$$

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.

ж) 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, характеризующихся согласно классическим представлениям показателем преломления

$$n = \sqrt{\epsilon},$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость (магнитная проницаемость μ 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 \mathcal{E} электромагнитного поля, вектором индукции \mathcal{D} и вектором поляризации \mathcal{P} :

$$\mathcal{D} = \epsilon \mathcal{E} = \mathcal{E} + 4\pi \mathcal{P}. \quad (9.133)$$

Отсюда, учитывая, что $\epsilon = n^2$, находим

$$\mathcal{P} = \frac{n^2 - 1}{4\pi} \mathcal{E}. \quad (9.134)$$

Таким образом, для определения n нам необходимо, исходя из микроскопических представлений о строении вещества, установить связь между \mathcal{P} и \mathcal{E} *).

Перейдем теперь к построению квантовой теории дисперсии. При этом предположим, что все электроны атомов 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

$$F_x = -e_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t, \quad F_y = F_z = 0,$$

для энергии возмущения получаем выражение **)

$$V' = e_0 x \mathcal{E}_0 \cos \omega t. \quad (9.135)$$

В связи с этим уравнение Шредингера для электрона запишется в форме

$$\left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0 - V' \right) \psi_k(t) = 0, \quad (9.136)$$

где H^0 — гамильтониан в отсутствие возмущения.

*) Согласно определению поляризация \mathcal{P} складывается из электрических моментов атомов в единице объема.

**) Отсутствие зависимости от координат r соответствует условию, что на расстояниях порядка размеров атома электрическое поле можно считать неизменяющимся.

Допустим, что при $V' = 0$ уравнение (9.136) имеет точное решение

$$\psi_{\kappa}^0(t) = \psi_{\kappa}^0 e^{-(i/\hbar) E_{\kappa} t} = \psi_{\kappa}^0 e^{-i\omega_{\kappa} t}, \quad (9.137)$$

где ψ_{κ}^0 и E_{κ} удовлетворяют уравнению

$$(E_{\kappa} - H^0) \psi_{\kappa}^0 = 0. \quad (9.138)$$

Тогда в соответствии с теорией возмущений решение ищем в виде

$$\psi_{\kappa}(t) = \psi_{\kappa}^0(t) + \psi'_{\kappa}(t). \quad (9.139)$$

Учитывая далее равенство

$$\left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0\right) \psi_{\kappa}^0(t) = 0, \quad (9.140)$$

для определения $\psi'_{\kappa}(t)$ (первое приближение) получаем уравнение

$$\left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0\right) \psi'_{\kappa}(t) = V' \psi_{\kappa}^0(t). \quad (9.141)$$

Подставляя сюда V' из (9.135), находим

$$\left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - H^0\right) \psi'_{\kappa}(t) = 1/2 e_0 x \mathcal{E}_0 \psi_{\kappa}^0 \{e^{-it(\omega_{\kappa} - \omega)} + e^{-it(\omega_{\kappa} + \omega)}\}. \quad (9.142)$$

Чтобы в этом уравнении исключить время t , ищем решение $\psi'_{\kappa}(t)$ в форме

$$\psi'_{\kappa}(t) = u e^{-it(\omega_{\kappa} - \omega)} + v e^{-it(\omega_{\kappa} + \omega)}. \quad (9.143)$$

Тогда для определения функций u и v получаем уравнения

$$\{\hbar(\omega_{\kappa} - \omega) - H^0\} u = 1/2 e_0 x \mathcal{E}_0 \psi_{\kappa}^0, \quad (9.144)$$

$$\{\hbar(\omega_{\kappa} + \omega) - H^0\} v = 1/2 e_0 x \mathcal{E}_0 \psi_{\kappa}^0. \quad (9.145)$$

Заметим, что два последних уравнения имеют совершенно одинаковую структуру. Поэтому нам достаточно найти лишь функцию u . Тогда для вычисления функции v необходимо заметить ω на $-\omega$.

Поскольку в уравнении (9.144) 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. (8.8))

$$u = \sum_{\kappa''} C_{\kappa''} \psi_{\kappa''}^0, \quad (9.146)$$

где $\psi_{\kappa''}^0$ удовлетворяет уравнению

$$(E_{\kappa''} - H^0) \psi_{\kappa''}^0 = 0. \quad (9.147)$$

Из последних равенств находим

$$\hbar \sum_{\kappa''} C_{\kappa''} (\omega_{\kappa\kappa''} - \omega) \psi_{\kappa''}^0 = \frac{e_0 x \mathcal{E}_0}{2} \psi_{\kappa}^0. \quad (9.148)$$

Здесь частота излучения

$$\omega_{\kappa\kappa''} = \frac{E_{\kappa} - E_{\kappa''}}{\hbar}. \quad (9.149)$$

Умножая (9.148) слева на $\psi_{\kappa'}^{0*}$ и интегрируя затем по всему пространству с учетом ортонормированности собственных функций, для коэффициентов $C_{\kappa'}$ получаем выражение

$$C_{\kappa'} = - \frac{e_0 \mathcal{E}_0}{2\hbar} \frac{x_{\kappa'\kappa}}{\omega_{\kappa'\kappa} + \omega}. \quad (9.150)$$

Подставляя (9.150) в (9.146), находим искомую функцию

$$u = \sum_{\kappa'} \left(- \frac{e_0 \mathcal{E}_0}{2\hbar} \right) \frac{x_{\kappa'\kappa}}{\omega_{\kappa'\kappa} + \omega} \psi_{\kappa'}^0, \quad (9.151)$$

где матричный элемент $x_{\kappa'\kappa}$ равен

$$x_{\kappa'\kappa} = \int \psi_{\kappa'}^{0*} x \psi_{\kappa}^0 d^3x. \quad (9.152)$$

Заменяя в (9.151) ω на $-\omega$, получаем

$$v = \sum_{\kappa'} \left(- \frac{e_0 \mathcal{E}_0}{2\hbar} \right) \frac{x_{\kappa'\kappa}}{\omega_{\kappa'\kappa} - \omega} \psi_{\kappa'}^0. \quad (9.153)$$

Общая же волновая функция $\psi_{\kappa}(t)$ согласно (9.139) и (9.143) запишется в виде

$$\psi_{\kappa}(t) = e^{-i\omega_{\kappa}t} \left\{ \psi_{\kappa}^0 - \frac{e_0 \mathcal{E}_0}{\hbar} \sum_{\kappa'} \frac{x_{\kappa'\kappa} \psi_{\kappa'}^0}{\omega_{\kappa'\kappa}^2 - \omega^2} [\omega_{\kappa'\kappa} \cos \omega t - i \omega \sin \omega t] \right\}. \quad (9.154)$$

Определив волновую функцию $\psi_{\kappa}(t)$ электрона во внешнем поле, мы легко сможем найти вектор поляризации среды \mathcal{P} . В самом деле, по классической теории

$$\mathcal{P}_x = \mathcal{P} = N p = - N e_0 x,$$

где N — число атомов в единице объема.

Чтобы это выражение обобщить на квантовый случай, вместо p следует взять его среднее значение. Тогда

$$\mathcal{P} = N \langle p \rangle = - N e_0 \int \psi_{\kappa}^*(t) x \psi_{\kappa}(t) d^3x. \quad (9.155)$$

Подставляя сюда $\psi_{\kappa}(t)$ из (9.154) и оставляя только члены первого порядка малости относительно \mathcal{E}_0 , находим

$$\mathcal{P} = \frac{2Ne_0^2}{\hbar} \sum_{\kappa'} \frac{\omega_{\kappa'\kappa} |x_{\kappa'\kappa}|^2}{\omega_{\kappa'\kappa}^2 - \omega^2} \mathcal{E}_0 \cos \omega t. \quad (9.156)$$

При выводе этого соотношения мы учли, что

$$\int \psi_{\kappa}^{0*} x \psi_{\kappa}^0 d^3x = \int |\psi_{\kappa}^0|^2 x d^3x = 0,$$

поскольку подынтегральная функция является нечетной функцией.

Сравнивая (9.156) с (9.134), получаем *дисперсионную формулу*

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \frac{2Ne_0^2}{\hbar} \sum_{\kappa'} \frac{\omega_{\kappa'\kappa} |x_{\kappa'\kappa}|^2}{\omega_{\kappa'\kappa}^2 - \omega^2}. \quad (9.157)$$

Вводя новую переменную

$$f_{\kappa'\kappa} = \frac{2m_0}{\hbar} \omega_{\kappa'\kappa} |x_{\kappa'\kappa}|^2, \quad (9.158)$$

получившую название *силы осциллятора*, преобразуем равенство (9.157) к виду

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \frac{Ne_0^2}{m_0} \sum_{\kappa'} \frac{f_{\kappa'\kappa}}{\omega_{\kappa'\kappa}^2 - \omega^2}. \quad (9.159)$$

Заметим, что если бы с самого начала была учтена квантовый путем сила радиационного трения, то для частот ω , близких к $\omega_{\kappa'\kappa}$, мы имели бы (аналогично классическому случаю) в области аномальной дисперсии конечное значение для n^2 (рис. 9.2, а — штриховая линия).

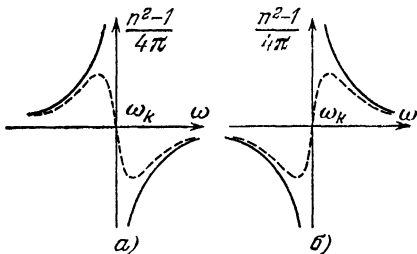


Рис. 9.2. Кривые дисперсии. а) положительная дисперсия ($\omega_{\kappa} = \omega_{\kappa'\kappa}$); б) отрицательная дисперсия ($\omega_{\kappa} = \omega_{\kappa\kappa'}$).

Формула (9.159) напоминает по своей структуре классическое выражение. Однако по сути дела квантовые результаты принципиально отличаются от классических. В самом деле, согласно квантовой те-

ории 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 (9.159) существенную роль играет сила осцил-

лятора $f_{\kappa'\kappa}$, определяемая матричным элементом $x_{\kappa'\kappa}$ (см. (9.158)), характеризующим правила отбора, т. е. разрешенные переходы.

Д. С. Рождественский, используя так называемый *метод кривок*, 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* (рис. 9.2, б), не имеющая классического аналога.

Действительно, если рассеяние света происходит на возбужденных атомах, то следует учитывать состояния с $E_{\kappa} > E_{\kappa'}$, для которых

$$f_{\kappa'\kappa} \sim \omega_{\kappa'\kappa} = \frac{E_{\kappa'} - E_{\kappa}}{\hbar} < 0.$$

Для этих состояний дисперсионная формула (9.159) принимает вид

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = - \frac{Ne_0^2}{m_0} \sum_{\kappa'} \frac{|f_{\kappa'\kappa}|}{\omega_{\kappa'\kappa}^2 - \omega^2}, \quad (9.160)$$

а кривая дисперсии изображается штриховой линией на рис. 9.2, б.

Экспериментально явление отрицательной дисперсии было обнаружено Ладенбургом. Таким образом, и этот вывод квантовой теории также получил свое подтверждение.

Найдем значение силы осциллятора $f_{\kappa'\kappa}$, а следовательно, и дисперсионную формулу в случае гармонического осциллятора. Замечая, что при этом отличными от нуля будут только матричные элементы (см. (9.106))

$$x_{\kappa+1, \kappa} = \sqrt{\frac{\hbar(k+1)}{2m_0\omega_0}} \quad \text{и} \quad x_{\kappa-1, \kappa} = \sqrt{\frac{\hbar\kappa}{2m_0\omega_0}}, \quad (9.161)$$

которым соответствуют квантовые частоты излучения, «случайно» совпадающие с соответствующими механическими частотами колебаний

$$\omega_{\kappa+1, \kappa} = \omega_0 \quad \text{и} \quad \omega_{\kappa-1, \kappa} = -\omega_0, \quad (9.162)$$

находим

$$f_{\kappa+1, \kappa} = (\kappa + 1), \quad f_{\kappa-1, \kappa} = -\kappa, \quad (9.163)$$

т. е.

$$\sum_{\kappa'} f_{\kappa'\kappa} = 1. \quad (9.164)$$

Поэтому дисперсионная формула (9.159) запишется в виде

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \frac{Ne_0^2}{m_0} \frac{\kappa + 1}{\omega_0^2 - \omega^2} - \frac{Ne_0^2}{m_0} \frac{\kappa}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{Ne_0^2}{m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (9.165)$$

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 $|\omega_{\kappa+1, \kappa}|^2 = |\omega_{\kappa-1, \kappa}|^2$, совпадает с соответствующей областью положительной дисперсии, которая ее и перекрывает.

з) *Комбинационное рассеяние света.* Проанализируем явление дисперсии с точки зрения энергетической схемы.

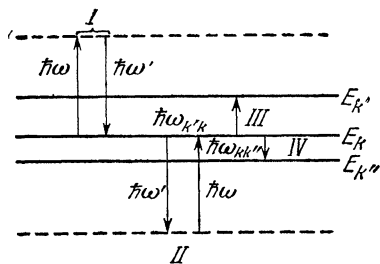


Рис. 9.3. Энергетическая схема рассеяния фотона; $\hbar\omega$ — энергия падающего фотона; $\hbar\omega'$ — энергия рассеянного фотона; I, II — упругое рассеяние фотона ($\hbar\omega \neq \hbar\omega_{\kappa'\kappa}$ и $\hbar\omega \neq \hbar\omega_{\kappa\kappa''}$); III, IV — вынужденные переходы ($\hbar\omega \sim \hbar\omega_{\kappa'\kappa}$ или $\hbar\omega_{\kappa\kappa''}$).

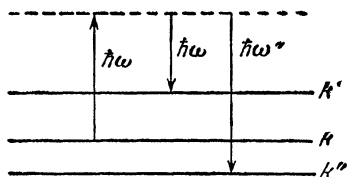


Рис. 9.4. Комбинационное рассеяние света; $\hbar\omega$ — энергия падающего фотона; $\hbar\omega'$ и $\hbar\omega''$ — энергии рассеянных фотонов, отвечающие «стоксовым» и «антистоксовым» линиям.

Предположим, что на атом, обладающий всего лишь тремя уровнями $E_{\kappa''} < E_{\kappa} < E_{\kappa'}$ (рис. 9.3), 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 κ , перейдет в некоторое промежуточное состояние, которое, вообще говоря, может быть и запрещенным *) (I на рис. 9.3)), а затем испускание рассеянного фотона; 2) сначала атом испустит фотон (II на рис. 9.3), а потом только произойдет поглощение падающего фотона. Если электрон после этих двух процессов возвратится в свое прежнее состояние, то согласно закону сохране-

*) Точнее, в промежуточных состояниях закон сохранения энергии может нарушаться. Только в окончательном результате этот закон должен выполняться.

ния энергии частота ω' рассеянного фотона равна частоте падающего фотона ω *).

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 (рис. 9.4). Тогда частота рассеянного света (ω' или ω'') не будет равна частоте ω падающего света. В таких случаях говорят о так называемом *комбинационном рассеянии*, или *раман-эффekte*. Экспериментально комбинационное рассеяние света впервые было обнаружено в жидкостях индийскими физиками Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном, а в твердых телах — советскими физиками Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом (1928).

Как видно из рис. 9.4, частота рассеянного фотона в раман-эффekte может быть как меньше, так и больше частоты падающего.

В первом случае линии

$$\omega' = \omega - \omega_{k'k} < \omega, \quad (9.166)$$

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 *антискстовые линии* (смещение происходит в сторону «фиолетовой» части спектра)

$$\omega'' = \omega + \omega_{kk''} > \omega, \quad (9.166a)$$

причем они могут появиться только в том случае, когда свет рассеивается на возбужденных атомах (рис. 9.5).

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. ниже § 11) 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.

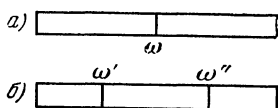


Рис. 9.5. Наложение молекулярных частот на частоту падающего света: а) спектральная линия ω без учета молекулярных колебаний; б) смещение спектральной линии, обусловленное молекулярными колебаниями: $\omega' = \omega - \omega_{k'k}$, $\omega'' = \omega + \omega_{kk''}$.

*) В случае резонанса ($\omega \approx \omega_{k'k}$) наряду с рассеянием фотоны могут также поглощаться, а электроны в атоме совершать вынужденные переходы. Вероятность вынужденных переходов определяется коэффициентом Эйнштейна $B_{k'k}$ (III на рис. 9.3). Наличие внешнего поля может также усилить переходы сверху вниз. Тогда наряду со спонтанным появляется еще и вынужденное излучение, пропорциональное коэффициенту $B_{kk''}$ (IV на рис. 9.3).

§ 10. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЫ В ЦЕНТРАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ

Движение частицы в центрально-симметричном поле представляет собой наряду с гармоническим осциллятором одну из фундаментальных задач квантовой механики. Эта задача легла в основу построения квантовой теории атома водорода, многоэлектронных атомов, молекул, теории рассеяния. Дело заключается в том, что зависимость волновой функции частицы от сферических углов в центрально-симметричном поле не связана с конкретным выбором вида потенциальной энергии. Поэтому угловая часть волновой функции (шаровые функции) относится к любому центрально-симметричному полю.

а) Уравнение Шредингера в криволинейных ортогональных координатах. Потенциальная энергия частицы $V(r)$ в центрально-симметричном поле зависит только от расстояния частицы r до некоторой фиксированной точки пространства, называемой *силовым центром*. Поместим начало координат в силовом центре и введем сферические координаты r, ϑ, φ , связанные с декартовыми x, y, z (рис. 10.1) соотношениями

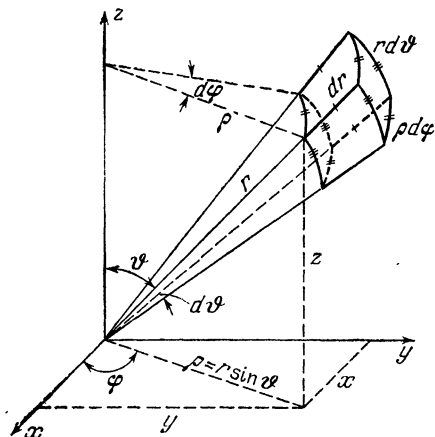


Рис. 10.1. Ортогональная система в сферических координатах.

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \\ y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta$$

$$(0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \\ 0 \leq \vartheta \leq \pi). \quad (10.1)$$

Уравнение Шредингера для частицы, движущейся в центрально-симметричном поле $V(r)$, в сферических координатах всегда можно решить методом разделения переменных.

В важном частном случае, когда центральное поле является кулоновским и описывает, например, взаимодействие ядра с зарядом Ze_0 и электрона с зарядом $e = -e_0$,

$$V(r) = -\frac{Ze_0^2}{r}, \quad (10.2)$$

задача допускает решение методом разделения переменных также и в параболических координатах ξ , η , φ :

$$\begin{aligned}x &= \sqrt{\xi\eta} \cos \varphi, & y &= \sqrt{\xi\eta} \sin \varphi, & z &= 1/2(\xi - \eta), \\r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = 1/2(\xi + \eta),\end{aligned}\quad (10.3)$$

т. е.

$$\begin{aligned}\xi &= r + z, & \eta &= r - z, & \varphi &= \arctg \frac{y}{x} \\(0 \leq \xi < \infty, & 0 \leq \eta < \infty, & 0 \leq \varphi \leq 2\pi).\end{aligned}\quad (10.4)$$

Рассмотрим вначале общую запись уравнения Шредингера в произвольных ортогональных системах координат (q_1, q_2, q_3) , когда направление, связанное с дифференциальным изменением одной из координат, перпендикулярно к соответствующим направлениям двух других координат. При этом радиус-вектор \mathbf{r} является функцией этих координат, т. е. $\mathbf{r}(q_1, q_2, q_3)$.

Если запишем радиус-вектор через декартовы координаты

$$\mathbf{r} = j_1x + j_2y + j_3z \quad (10.5)$$

и учтем, что направление ортов декартовых координат j_n ($n = 1, 2, 3$) остается неизменным, легко получить

$$\frac{d\mathbf{r}}{dq_j} = j_1 \frac{\partial x}{\partial q_j} + j_2 \frac{\partial y}{\partial q_j} + j_3 \frac{\partial z}{\partial q_j}, \quad (10.6)$$

т. е.

$$\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial q_j} \right| = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial q_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_j} \right)^2} = H_j. \quad (10.7)$$

Отсюда для дифференциала длины l_j находим

$$dl_j = H_j dq_j, \quad (10.8)$$

т. е. составляющая градиента на направление l_j будет равна

$$\frac{\partial \psi}{\partial l_j} = \frac{\partial \psi}{H_j \partial q_j}. \quad (10.9)$$

Тогда элемент объема в ортогональной системе координат можно записать в виде

$$d^3x = dl_1 dl_2 dl_3 = H_1 H_2 H_3 dq_1 dq_2 dq_3. \quad (10.10)$$

Чтобы получить выражение для оператора Лапласа, запишем в координатах q_1, q_2, q_3 выражение для дивергенции произ-

вольного вектора \mathbf{B}

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{B} &= \lim_{S \rightarrow 0} \frac{\oint (\mathbf{B} d\mathbf{S})}{d^3x} = \\ &= \frac{\frac{\partial}{\partial q_1} B_1 dq_1 dS_1 + \frac{\partial}{\partial q_2} B_2 dq_2 dS_2 + \frac{\partial}{\partial q_3} B_3 dq_3 dS_3}{H_1 H_2 H_3 dq_1 dq_2 dq_3}, \end{aligned} \quad (10.11)$$

где

$$\begin{aligned} dS_1 &= dl_2 dl_3 = H_2 H_3 dq_2 dq_3, \\ dS_2 &= dl_3 dl_1 = H_3 H_1 dq_3 dq_1, \\ dS_3 &= dl_1 dl_2 = H_1 H_2 dq_1 dq_2. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Полагая в (10.11) $\mathbf{B} = \operatorname{grad} \psi$, найдем для оператора Лапласа

$$\nabla^2 \psi = \operatorname{div} \operatorname{grad} \psi \quad (10.13)$$

следующее значение:

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{H_1 H_2 H_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_1} \frac{H_2 H_3}{H_1} \frac{\partial \psi}{\partial q_1} + \frac{\partial}{\partial q_2} \frac{H_3 H_1}{H_2} \frac{\partial \psi}{\partial q_2} + \frac{\partial}{\partial q_3} \frac{H_1 H_2}{H_3} \frac{\partial \psi}{\partial q_3} \right\}. \quad (10.14)$$

В частности, в декартовой системе координат $q_1 = x$, $q_2 = y$, $q_3 = z$, когда $H_1 = H_2 = H_3 = 1$, имеем

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Для сферических координат (см. рис. 10.1)

$$q_1 = r, \quad q_2 = \vartheta, \quad q_3 = \varphi$$

согласно (10.1) и (10.8) получаем

$$H_r = 1, \quad H_\vartheta = r, \quad H_\varphi = r \sin \vartheta.$$

Из рис. 10.1 видно, что направления изменения координат перпендикулярны друг другу, т. е. система является ортогональной

$$dl_1 = H_1 dr, \quad dl_2 = H_2 d\vartheta, \quad dl_3 = H_3 d\varphi.$$

На основании полученных формул находим выражение для элементов объема и лапласиана (т. е. оператора Лапласа) в сферических координатах:

$$d^3x = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 = \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \end{aligned} \quad (10.15)$$

Точно так же в *параболических* (ортогональных) *координатах*

$$q_1 = \xi, \quad q_2 = \eta, \quad q_3 = \varphi,$$

$$H_\xi = \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta}{\xi}}, \quad H_\eta = \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{\xi}{\eta}}, \quad H_\varphi = \sqrt{\xi\eta}$$

получим

$$d^3x = \frac{1}{4} (\xi + \eta) d\xi d\eta d\varphi,$$

$$\nabla^2 = \nabla_{\xi, \eta}^2 + \nabla_\varphi^2 = \frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi\eta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (10.16)$$

б) *Шаровые функции.* Для центрально-симметричного поля уравнение Шредингера

$$\nabla^2 \psi + k^2(r) \psi = 0 \quad (10.17)$$

будем решать в сферических координатах. В (10.17) следует положить

$$k^2(r) = \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V(r)), \quad (10.18)$$

а лапласиан определяется формулой (10.15).

Уравнение Шредингера следует решать по методу разделения переменных, полагая

$$\psi = R(r) Y(\vartheta, \varphi). \quad (10.19)$$

Умножая исходное уравнение на $\left(\frac{r^2}{RY}\right)$, получаем

$$\frac{r^2 \nabla_r^2 R}{R} + r^2 k^2 = - \frac{\nabla_{\vartheta, \varphi}^2 Y}{Y}. \quad (10.20)$$

Так как слева здесь стоит величина, зависящая только от r , справа — только от углов ϑ и φ , это равенство может иметь место лишь в том случае, когда и левая, и правая части равны по отдельности некоторой величине λ , называемой *постоянной разделения*.

Таким образом, для радиальной и угловой частей волновой функции находим соответственно уравнения

$$\nabla_r^2 R + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right) R = 0, \quad (10.21)$$

$$\nabla_{\vartheta, \varphi}^2 Y + \lambda Y = 0. \quad (10.22)$$

Важно подчеркнуть, что последнее уравнение для угловой части не содержит переменной r и не зависит от конкретного вида потенциальной энергии V . Поэтому, как мы уже отмечали в начале параграфа, его решение должно быть справедливым для любых центральных сил.

Полагая далее

$$Y = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi), \quad (10.23)$$

произведем разделение шаровой функции $Y(\vartheta, \varphi)$ по сферическим углам, причем для функций $\Theta(\vartheta)$ и $\Phi(\varphi)$ находим, соответственно, уравнения

$$\nabla_{\vartheta}^2 \Theta + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta = 0, \quad (10.24)$$

$$\nabla_{\varphi}^2 \Phi + m^2 \Phi = 0. \quad (10.25)$$

Здесь m^2 является постоянной разделения; кроме того, мы ввели обозначения

$$\nabla_{\vartheta}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \right), \quad (10.26)$$

$$\nabla_{\varphi}^2 = \frac{d^2}{d\varphi^2}, \quad (10.27)$$

в которых частные производные заменены полными, поскольку каждая из функций Θ и Φ зависит только от одной переменной.

Таким образом, для определения собственных значений энергии E_i и соответствующих им собственных функций ψ_i мы получили три уравнения: (10.21), (10.24), (10.25), причем если последнее из них содержит только один параметр m^2 , то второе и первое (см. ниже (10.40)) — по два.

Поскольку при решении одного уравнения можно найти собственные значения только для одного параметра, решение всей задачи мы должны начинать с решения уравнения (10.25), а затем, зная m^2 , переходить к решению уравнения (10.24) и, наконец, к решению уравнения (10.21) 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:

$$\int_0^{\infty} R^* R r^2 dr = 1, \quad (10.28)$$

$$\int_0^{\pi} \Theta^* \Theta \sin \vartheta d\vartheta = 1, \quad (10.29)$$

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = 1. \quad (10.30)$$

Частное решение для азимутальной функции (см. уравнение (10.25)) может быть представлено двойким способом:

либо

$$\Phi = Ce^{im\varphi}, \quad (10.31)$$

либо

$$\Phi = A \cos(m\varphi + \varphi_0). \quad (10.32)$$

Эти два частных решения имеют различную физическую интерпретацию. В самом деле, решение (10.31) соответствует бегущей по окружности волне и отвечает, например, равномерному вращению электронов, в то время как решение (10.32) связано со стоячими волнами и соответствует, например, колебаниям электрона по некоторой дуге. Чтобы функция Φ описывала вращение электрона вокруг ядра, она должна быть выбрана в виде бегущих волн (10.31). Так как второе решение, пропорциональное $e^{-im\varphi}$, может быть получено путем замены m на $-m$, то, не ограничивая общности, решение следует вообще выбрать в виде

$$\Phi = Ce^{im\varphi}, \quad (10.33)$$

причем величина m может пробегать как положительные, так и отрицательные значения.

Учитывая, что волновая функция должна удовлетворять требованию однозначности (см. § 3), на функцию $\Phi(\varphi)$ необходимо наложить условие периодичности

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi), \quad (10.34)$$

из которого следует, что

$$e^{2i\pi m} = 1.$$

Отсюда для величины m , получившей название *магнитного квантового числа*, имеем

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (10.35)$$

Из условия нормировки (10.30) находим $C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$. Непосредственным вычислением легко показать, что функции

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (10.36)$$

будут удовлетворять условию ортонормированности

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m'}^* \Phi_m d\varphi = \delta_{mm'}.$$

Поскольку собственные значения m известны, а также найдена волновая функция, зависящая от азимутального угла φ , можно приступить к решению уравнения (10.24).

Вводя новую переменную

$$x = \cos \vartheta \quad (10.37)$$

и обозначая производные по x штрихами, вместо (10.24) получаем уравнение

$$[(1 - x^2) \Theta']' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) \Theta = 0. \quad (10.38)$$

Нетрудно видеть, что последнее уравнение имеет особые точки при $x = \pm 1$. В этих точках один из коэффициентов при Θ обращается в бесконечность. Чтобы исключить указанную расходимость, будем искать решение Θ в виде

$$\Theta = (1 - x^2)^{s/2} u. \quad (10.39)$$

Подставляя (10.39) в (10.38) и сокращая все равенство на $(1 - x^2)^{s/2}$, получаем

$$(1 - x^2) u'' - 2x(s + 1) u' + \left[\lambda - s^2 - s + \frac{s^2 - m^2}{1 - x^2} \right] u = 0. \quad (10.40)$$

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 (10.38) зависит лишь от m^2 . Следовательно, эти решения могут отличаться друг от друга только постоянным множителем

$$\Theta(|m|) = A\Theta(-|m|). \quad (10.41)$$

Учитывая последние соотношения, будем искать решение уравнения (10.40) при

$$s = m \geq 0. \quad (10.42)$$

В силу же соотношения (10.41) оно автоматически распространяется также и на отрицательные значения m .

При условии (10.42) уравнение (10.40) принимает вид

$$(1 - x^2) u'' - 2x(m + 1) u' + (\lambda - m(m + 1)) u = 0. \quad (10.43)$$

Поскольку последнее уравнение не имеет особенностей, его решение может быть представлено в виде ряда

$$u = \sum_{\kappa=0} a_{\kappa} x^{\kappa}, \quad (10.44)$$

в результате подстановки которого в уравнение (10.43) получаем

$$\sum_{\kappa=0} \{ \kappa(\kappa - 1) a_{\kappa} x^{\kappa-2} + [\lambda - (\kappa + m)(\kappa + m + 1)] a_{\kappa} x^{\kappa} \} = 0.$$

Группируя члены с одинаковыми степенями x , приходим к равенству

$$\sum_{\kappa=0} \{(\kappa+2)(\kappa+1)a_{\kappa+2} + [\lambda - (\kappa+m)(\kappa+m+1)]a_{\kappa}\} x^{\kappa} = 0,$$

из которого следует рекуррентное соотношение

$$(\kappa+2)(\kappa+1)a_{\kappa+2} = -[\lambda - (\kappa+m)(\kappa+m+1)]a_{\kappa}, \quad (10.45)$$

связывающее между собой все коэффициенты ряда (10.44). Ввиду того, что коэффициенты a_{κ} связаны лишь с $a_{\kappa+2}$, 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 (10.44) был ограничен некоторой максимальной степенью $\kappa = q$, т. е. был бы полиномом порядка q , мы должны ввести условие

$$a_{q+2} = 0, \quad a_q \neq 0.$$

Отсюда на основании (10.45) получаем

$$\lambda = (q+m)(q+m+1), \quad (10.46)$$

где

$$q = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (10.47)$$

т. е. равно той степени, на которой мы обрываем ряд. Вводя орбитальное квантовое число l

$$l = q + m, \quad (10.48)$$

находим, что оно может принимать, так же как и числа q и m , лишь положительные целые значения, включая нуль, т. е.

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (10.49)$$

причем в силу (10.48)

$$l \geq m. \quad (10.50)$$

Принимая во внимание, что согласно (10.48) и 10.46)

$$\lambda = l(l+1), \quad (10.51)$$

уравнение (10.40) можно привести к виду

$$(1-x^2)u'' - 2x(m+1)u' + [l(l+1) - m(m+1)]u = 0, \quad (10.52)$$

где

$$u = a_{l-m}x^{l-m} + a_{l-m-2}x^{l-m-2} + \dots + \begin{cases} a_0 \\ a_1x \end{cases}. \quad (10.53)$$

Мы не будем выражать коэффициенты a_{κ} через $a_{\kappa+2}$ с помощью рекуррентного соотношения (10.45), а представим сразу последнее решение в свернутой форме.

Для этого введем функцию

$$v = (x^2 - 1)^l, \quad (10.54)$$

подчиняющуюся уравнению

$$(1 - x^2)v' + 2xlv = 0, \quad (10.55)$$

которое нетрудно получить, взяв первую производную от v по x . Дифференцируя (10.55) с помощью правила Лейбница (см. (7.34а)) $(l + m + 1)$ раз и полагая

$$v^{(l+m)} \equiv \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l = u_1, \quad (10.56)$$

для функции u_1 получаем уравнение

$$(1 - x^2)u_1'' - 2x(m + 1)u_1' + [l(l + 1) - m(m + 1)]u_1 = 0, \quad (10.57)$$

точно совпадающее с дифференциальным уравнением (10.52) для функции u . Следовательно, функции u и u_1 должны быть пропорциональными друг другу

$$u = \text{const } u_1. \quad (10.58)$$

Поскольку нормировочный коэффициент функции Θ 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

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (x^2 - 1)^l}{dx^l}. \quad (10.59)$$

Таким образом, будем иметь

$$u = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l.$$

Отсюда с помощью (10.39) находим значение для функции Θ

$$\Theta_l^m = C_l^m P_l^m(x). \quad (10.60)$$

Здесь P_l^m — присоединенный полином Лежандра, определяемый выражением

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left[\frac{(x^2 - 1)^l}{2^l l!} \right], \quad (10.61)$$

а C_l^m — нормировочный коэффициент.

Второе решение (10.38) при $\lambda = l(l + 1)$ будет пропорционально функции

$$Q_l^m = (-1)^m (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} Q_l(x), \quad (10.61a)$$

где функция Лежандра второго рода

$$Q_l(x) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \frac{P_l(y) dy}{x-y} = \frac{1}{2} P_l(x) \ln \frac{1+x}{1-x} - W_{l-1}(x), \quad (10.61б)$$

а $W_{l-1}(x)$ является неким полиномом степени $l-1$ (причем $W_{-1}(x) = 0$), не содержащим никаких расходящихся. Поскольку первый член правой части равенства (10.61а) дает для функции $Q_l^m(x)$ расходящуюся в особых точках ($x = \pm 1$), то это решение следует в случае уравнения Шредингера вообще отбросить.

Хотя выражение (10.61) было получено для положительных значений m , в силу известного соотношения

$$P_l^m(x) = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} P_l^{-m}(x) \quad (10.62)$$

оно автоматически распространяется также и на отрицательные значения m .

Для доказательства выражения (10.62) преобразуем его с помощью равенства (10.61) к форме

$$(l-|m|)! (x^2-1)^{|m|} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l = (l+|m|)! \frac{d^{l-|m|}}{dx^{l-|m|}} (x^2-1)^l. \quad (10.63)$$

Поскольку же P_l^m и P_l^{-m} должны быть связаны между собой линейным соотношением (см. (10.41)), нам достаточно показать, что коэффициенты при старшей степени x в обеих частях равенства (10.63) совпадают друг с другом, т. е.

$$(l-|m|)! x^{2|m|} \frac{d^{l+|m|} x^{2l}}{dx^{l+|m|}} = (l+|m|)! \frac{d^{l-|m|}}{dx^{l-|m|}} x^{2l};$$

в этом нетрудно убедиться, учитывая, что

$$\frac{d^\kappa x^n}{dx^\kappa} = \begin{cases} \frac{n!}{(n-\kappa)!} x^{n-\kappa} & \text{при } \kappa \leq n, \\ 0 & \text{при } \kappa > n. \end{cases}$$

Из равенств (10.61) и (10.62) можно окончательно установить область изменения квантового числа m :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l; \quad (10.64)$$

это следует из того факта, что при $|m| > l$ решение P_l^m обращается в нуль.

Коэффициент C_l^m в (10.60) может быть найден из условия нормировки

$$\int_0^\pi \Theta_l^m \Theta_l^m \sin \vartheta d\vartheta = \int_{-1}^1 \Theta_l^m(x) \Theta_l^m(x) dx = 1.$$

Подставляя сюда решение (10.60) и учитывая (10.62), 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

$$\frac{1}{(2^l l!)^2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} |C_l^m|^2 \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^l \frac{d^{2l}}{dx^{2l}} (x^2-1)^l dx = 1.$$

Принимая во внимание равенство (см. также (10.63))

$$\frac{d^{2l}}{dx^{2l}} x^n = \begin{cases} 2l! & (n=2l), \\ 0 & (n < 2l), \end{cases}$$

а также учитывая, что

$$\int_{-1}^{+1} (1-x^2)^l dx = \frac{(l!)^2 2^{2l+1}}{(2l+1)!},$$

находим

$$C_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}}. \quad (10.65)$$

Тогда

$$\Theta_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(x). \quad (10.66)$$

Для шаровой функции $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$, удовлетворяющей уравнению (10.22), на основании (10.23), (10.36) и (10.66) имеем

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \Theta_l^m \Phi_m = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad (10.67)$$

причем условие ортонормированности для шаровых функций принимает вид

$$\oint (Y_l^{m'})^* Y_l^m d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (10.68)$$

Чтобы доказать условие ортонормированности (10.68), следует подставить в это равенство для шаровых функций их выражение (10.67). Тогда, интегрируя по углу φ , 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 ϑ в полиномах Лежандра следует положить $m' = m$. Тогда, не ограничивая общности, можно выбрать $l' < l$. Случай $l' = l$ мы только что рассмотрели при определении нормировочного 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 (10.68) обратится в нуль.

С помощью соотношения (10.62) мы можем выражение для шаровой функции (10.67) представить в виде

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = a_m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad (10.67a)$$

где

$$a_m = \begin{cases} 1 & \text{при } m \geq 0, \\ (-1)^m & \text{при } m < 0. \end{cases} \quad (10.67б)$$

Заметим, что многие авторы вообще полагают коэффициент $a_m = 1$.

В том случае, когда можно ограничиться нахождением шаровых функций, удовлетворяющих только условию ортонормированности (10.68), 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 (11.17), (11.18)), например, при нахождении правил отбора для ротатора (см. § 11) или в релятивистской теории центральных сил (см. § 19), следует брать значение для коэффициента a_m в виде (10.67б).

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 (10.61), в этом случае

$$P_l^m(x) \rightarrow P_l^m(-x) = (-1)^{l+m} P_l^m(x),$$

а

$$e^{im\varphi} \rightarrow e^{im\varphi} e^{i\pi m} = (-1)^m e^{im\varphi}.$$

Поэтому шаровая функция при инверсии пространства будет преобразовываться по закону

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} C_l^m P_l^m(x) e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^l Y_l^m(\vartheta, \varphi).$$

Отсюда видно, что орбитальное квантовое число l характеризует четность шаровой функции. При *четных* l шаровая функция будет *четной* (при инверсии пространства она не изменяет своего

знака), а при *нечетных* l — *нечетной* (при инверсии пространства она изменяет свой знак на противоположный).

в) *Физический смысл квантовых чисел m и l . Момент количества движения.* Выше мы нашли, что квантовое число l характеризует собственное значение $\lambda = l(l+1)$ оператора $-\nabla_{\theta, \varphi}^2$ (см. (10.22) и (10.51)), входящего в квантовое операторное выражение функции Гамильтона (т. е. в гамильтониан):

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_0} + V(r) = -\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_0} - \frac{\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2}{2m_0 r^2} + V(r). \quad (10.69)$$

Сравнивая последний гамильтониан с классической функцией Гамильтона

$$H = \frac{m_0 v^2}{2} + V(r) = \frac{p_r^2}{2m_0} + \frac{L^2}{2m_0 r^2} + V(r), \quad (10.70)$$

где $p_r = m_0 \dot{r}$, а $L = m_0 r^2 \dot{\phi}$, мы видим, что оператору $(-\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2)$ 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

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r}\mathbf{p}]. \quad (10.71)$$

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

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{M}, \quad (10.72)$$

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 (10.71) классический импульс \mathbf{p} заменить оператором импульса $\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$. Тогда будем иметь

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r}\mathbf{p}] = \frac{\hbar}{i} [\mathbf{r}\nabla], \quad (10.73)$$

ИЛИ

$$\begin{aligned}L_x &= yp_z - zp_y, \\L_y &= zp_x - xp_z, \\L_z &= xp_y - yp_x.\end{aligned}\tag{10.74}$$

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

$$L_x L_y - L_y L_x = (yp_z - zp_y)(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)(yp_z - zp_y).$$

Пользуясь далее перестановочными соотношениями между импульсом и соответствующей координатой (см. (6.30a)), находим

$$L_x L_y - L_y L_x = -i\hbar (yp_x - xp_y) = i\hbar L_z.\tag{10.75}$$

Аналогично можно показать, что

$$\begin{aligned}L_y L_z - L_z L_y &= i\hbar L_x, \\L_z L_x - L_x L_z &= i\hbar L_y.\end{aligned}\tag{10.76}$$

Чтобы выразить в сферических координатах оператор квадрата момента количества движения

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2,\tag{10.77}$$

вычислим сначала в сферических координатах составляющие L_x , L_y и L_z . Принимая во внимание соотношения (10.1) между декартовыми и сферическими координатами, имеем

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi}{\partial \theta} &= \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \theta} = \\&= r \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x} + r \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial y} - r \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial z} = \\&= \frac{xz}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{yz}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial y} - \rho \frac{\partial \psi}{\partial z},\end{aligned}\tag{10.78}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} &= \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} = \\&= -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial y} = -y \frac{\partial \psi}{\partial x} + x \frac{\partial \psi}{\partial y}.\end{aligned}\tag{10.79}$$

Умножая (10.78) на $\frac{x}{\rho}$, а (10.79) на $\left(-\frac{yz}{\rho^2}\right)$ и учитывая, что $\rho^2 = x^2 + y^2$, после сложения этих двух равенств придем к соотношению

$$z \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial z} = \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}.\tag{10.80}$$

Если же равенства (10.78) и (10.79) умножить соответственно на $\left(-\frac{y}{\rho}\right)$ и $\left(-\frac{xz}{\rho^2}\right)$, то аналогичным способом получим

$$y \frac{\partial \psi}{\partial z} - z \frac{\partial \psi}{\partial y} = - \left\{ \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right\}. \quad (10.81)$$

Отсюда, учитывая равенства (10.79) и (10.74), находим, что

$$L_x = -\frac{\hbar}{i} \left\{ \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}, \quad (10.82)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left\{ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}, \quad (10.83)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (10.84)$$

Вводя переменную $\mu = \cos \vartheta$, выражения (10.82) и (10.83) можно представить в виде

$$L_x \pm iL_y = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(i \frac{\mu}{\sqrt{1-\mu^2}} \frac{\partial}{\partial \mu} \mp \sqrt{1-\mu^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \right). \quad (10.85)$$

Чтобы определить действие этих операторов на шаровые функции, воспользуемся тем обстоятельством, что одну и ту же шаровую функцию можно представить двойким образом: либо в виде (10.67а), либо в виде

$$Y_l^m = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^{-m}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (10.86)$$

Действуя оператором L_z непосредственно на шаровую функцию, находим

$$L_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m. \quad (10.87)$$

Отсюда следует, что квантовое число m характеризует проекцию момента количества движения на ось z .

При определении же действия оператора $L_x + iL_y$ на шаровую функцию подставим вместо Y_l^m ее выражение (10.67), а при действии оператора $L_x - iL_y$ — эквивалентное выражение (10.86). Тогда из равенства

$$\begin{aligned} e^{\pm i\varphi} \left(i \frac{\mu}{\sqrt{1-\mu^2}} \frac{\partial}{\partial \mu} \mp \sqrt{1-\mu^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \right) e^{im\varphi} (1-\mu^2)^{\pm m/2} f(\mu) = \\ = \mp e^{i\varphi(m \pm 1)} (1-\mu^2)^{\frac{1 \pm m}{2}} \frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu} \end{aligned} \quad *)$$

*) В этом равенстве следует положить

$$f(\mu) = \frac{d^{l \pm m}}{d\mu^{l \pm m}} (\mu^2 - 1)^l. \quad (10.88)$$

следует, что

$$(L_x \pm iL_y) Y_l^m = -\hbar \sqrt{(l+1 \pm m)(l \mp m)} Y_l^{m \pm 1}. \quad (10.89)$$

С помощью последних соотношений находим

$$\begin{aligned} L^2 Y_l^m &= \left[\frac{1}{2} (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (L_x - iL_y)(L_x + iL_y) + L_z^2 \right] Y_l^m = \\ &= -\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m. \quad (10.90) \end{aligned}$$

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 (11.38)).

г) *Анализ полученных результатов.* Как видно из формул (10.90) и (10.87), для квадрата момента количества движения и его проекции на ось z имеем соответственно значения

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l=0, 1, 2, 3, \dots, \quad (10.91)$$

$$L_z = \hbar m, \quad -l \leq m \leq l. \quad (10.92)$$

Отсюда видно, что L^2 при $l=0$ обращается в нуль, в то время как по классической теории эта величина не может вообще обращаться в нуль*). Таким образом, состояние с $l=0$ не имеет классического аналога. Из $L^2=0$, в частности, следует, что механический момент атома, находящегося в наименьшем состоянии, обращается в нуль. Экспериментальные данные из области спектроскопии атомов целиком подтверждают этот квантовомеханический результат.

Далее, по классической теории следовало бы ожидать, что

$$L^2 = L_{z\text{макс}}^2 = \hbar^2 l^2, \quad (10.93)$$

в то время как по квантовой теории

$$L^2 = \hbar^2 l^2 + \hbar^2 l = L_{z\text{макс}}^2 + \hbar^2 l. \quad (10.94)$$

*) Обращение в нуль классического момента $L = [rp]$ означало бы одно из двух: либо скорость равна нулю ($p=0$), либо происходит движение через центр. Эти особые случаи мы здесь не рассматриваем.

Появление дополнительного орбитального момента $\hbar^2 l$ связано с некоммутативностью операторов проекции момента L_x , L_y и L_z друг с другом, вследствие чего их все одновременно невозможно задать точно. Действительно, когда $L_z = L_{z \text{ макс}} = \hbar l$, средние значения проекций $\langle L_x \rangle$ и $\langle L_y \rangle$ равны нулю, в то же время квадратичные отклонения $\langle (\Delta L_x)^2 \rangle = \langle L_x^2 \rangle$ и $\langle (\Delta L_y)^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle$ не обращаются в нуль и принимают некоторое минимальное значение, в связи с чем

$$\langle L^2 \rangle = L_{z \text{ макс}}^2 + \langle (\Delta L_x)^2 \rangle_{\text{мин}} + \langle (\Delta L_y)^2 \rangle_{\text{мин}}. \quad (10.95)$$

Минимальное значение $\langle (\Delta L_x)^2 \rangle$ и $\langle (\Delta L_y)^2 \rangle$ может быть получено с помощью соотношения неопределенностей (см. (6.32)):

$$\begin{aligned} \langle (\Delta L_x)^2 \rangle_{\text{мин}} \langle (\Delta L_y)^2 \rangle_{\text{мин}} &= \frac{1}{4} |L_x L_y - L_y L_x|^2 = \\ &= \frac{1}{4} \hbar^2 L_{z \text{ макс}}^2 = \frac{1}{4} \hbar^4 l^2. \end{aligned} \quad (10.96)$$

В силу симметрии задачи относительно осей x и y можно положить $\langle \Delta L_x^2 \rangle_{\text{мин}} = \langle \Delta L_y^2 \rangle_{\text{мин}}$, откуда получаем

$$\langle \Delta L_x^2 \rangle_{\text{мин}} = \langle \Delta L_y^2 \rangle_{\text{мин}} = \hbar^2 \frac{l}{2}; \quad (10.97)$$

сумма же $\langle \Delta L_x^2 \rangle_{\text{мин}}$ и $\langle \Delta L_y^2 \rangle_{\text{мин}}$ как раз и равна дополнительному моменту $\hbar^2 l$. В результате приходим к соотношению (10.94).

Таким образом, природа этого дополнительного члена та же, что и природа нулевой энергии гармонического осциллятора, т. е. связана с соотношением неопределенностей.

§ 11. РЕШЕНИЕ ПРОСТЕЙШИХ ЗАДАЧ В СФЕРИЧЕСКИХ КООРДИНАТАХ

а) Ротатор. Ротатор представляет собою частицу, свободно движущуюся по сфере заданного радиуса $r = a = \text{const}$.

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

$$V(a) = 0.$$

Поскольку задача о ротаторе является задачей на центральные силы, угловая часть описывается шаровыми функциями, а для определения радиальной функции согласно (10.21) имеем

$$\nabla_r^2 R(r) + \left[\frac{2m_0 E}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0. \quad (11.1)$$

Здесь мы положили потенциальную энергию равной нулю и подставили согласно (10.51) $\lambda = l(l+1)$. Поскольку для ротатора $r = a = \text{const}$, то функция $R(r) = R(a) = \text{const}$, т. е. $\nabla_r^2 R(a) = 0$. Отсюда для энергии E_l найдем значение

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 a^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}, \quad (11.2)$$

где $J = m_0 a^2$ — момент инерции.

Модель ротатора, в частности, с успехом используется для описания движения двухатомных молекул*), а также для описания вращательного движения ядер.

Согласно (11.2) энергия ротатора E_l зависит от орбитального квантового числа l , магнитное же квантовое число, характеризующее проекцию момента \mathbf{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. (10.67)) зависят еще и от m . Поскольку m может изменяться от $-l$ до $+l$ (см. (10.64)), каждому значению энергии E_l будет соответствовать $(2l+1)$ взаимно ортогональных собственных функций, описывающих состояния ротатора, отличающиеся лишь ориентацией момента \mathbf{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*.

Напомним, что 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 систему, 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.

*) 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.

Состояние, соответствующее $l = 0$, называют s -состоянием, состояние 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 ротатора. Поскольку в s -состоянии $l = m = 0$, согласно (10.67) собственная функция Y_0^0 , соответствующая нулевому собственному значению энергии $E_0 = 0$, будет равна

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (11.3)$$

Отсюда для плотности вероятности $|Y_0^0|^2$ найдем

$$|Y_0^0|^2 = \frac{1}{4\pi}. \quad (11.4)$$

В p -состоянии $l = 1$, а квантовое число m может принимать три значения: $-1, 0, +1$. Следовательно, собственному значению энергии $E_1 = \hbar^2/J$ соответствуют три собственные функции:

$$Y_1^{-1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin \vartheta, \quad (11.5)$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta, \quad (11.6)$$

$$Y_1^1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \vartheta. \quad (11.7)$$

Плотности вероятности определяются при этом формулами

$$|Y_1^{-1}|^2 = |Y_1^1|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \vartheta, \quad (11.8)$$

$$|Y_1^0|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \vartheta. \quad (11.9)$$

Величина $|Y_l^m|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ представляет собой вероятность обнаружить частицу на сфере постоянного радиуса в области углов φ и $\varphi + d\varphi$, ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Поскольку квадрат модуля $|Y_l^m|^2$ не зависит от угла φ , вероятность обнаружить частицу в одном и том же интервале углов $d\varphi$ становится одинаковой. В силу этого произведение

$$|Y_l^m|^2 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$$

соответствует плотности вероятности обнаружить частицу между углами ϑ и $\vartheta + d\vartheta$.

Графически распределения плотности вероятности (11.4), (11.8) и (11.9) представлены на рис. 11.1, причем, учитывая независимость модуля $|Y_l^m|^2$ от угла φ , изображение дано только в плоскости yz .

Чтобы получить полную картину, график нужно вращать вокруг оси z . Как видно из (11.4) и рис. 11.1, *а*, направление момента L относительно оси z для ротатора в s -состоянии не зависит от угла ϑ . Это и понятно, так как момент $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ в этом случае равен нулю. Покоящаяся же материальная точка

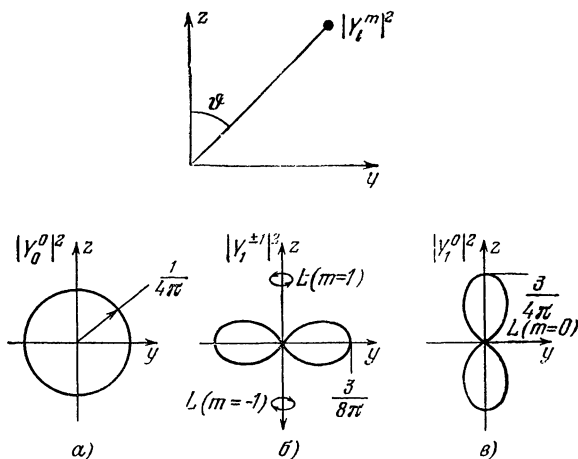


Рис. 11.1. Распределение плотности вероятности для ротатора.

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 (11.8) и рис. 11.1, *б* 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. (11.9) и рис. 11.1, *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.

б) Правила отбора. Для того чтобы найти правила отбора, необходимо вычислить матричные элементы

$$\langle l' m' | r | l m \rangle = \oint (Y_{l'}^{m'})^* r Y_l^m d\Omega. \quad (11.10)$$

Если при каком-либо изменении квантовых чисел матричный элемент равен нулю, то такие переходы запрещены (излучения не будет) *). Зная правила отбора, можно сразу найти как частоту, так и интенсивность излучения (см. (9.86)).

Введем в (11.10) вместо координат x , y и z (т. е. вместо r) следующие переменные:

$$z = a \cos \vartheta, \quad (11.11)$$

$$x + iy = a \sin \vartheta e^{i\varphi}, \quad (11.12)$$

$$x - iy = a \sin \vartheta e^{-i\varphi}. \quad (11.13)$$

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 $x + iy$ и $x - iy$; при этом в совокупности все три составляющие должны описывать полное движение материальной точки по сфере.

Определение правил отбора в новых переменных сведется к вычислению следующих матричных элементов:

$$\langle l' m' | z | l m \rangle = \oint (Y_l^{m'})^* \cos \vartheta Y_l^m d\Omega, \quad (11.14)$$

$$\langle l' m' | x + iy | l m \rangle = \oint (Y_l^{m'})^* \sin \vartheta e^{i\varphi} Y_l^m d\Omega, \quad (11.15)$$

$$\langle l' m' | x - iy | l m \rangle = \oint (Y_l^{m'})^* \sin \vartheta e^{-i\varphi} Y_l^m d\Omega, \quad (11.16)$$

где ради простоты мы положили $a = 1$.

Учитывая рекуррентные соотношения между шаровыми функциями

$$\cos \vartheta Y_l^m = A Y_{l+1}^m + B Y_{l-1}^m, \quad (11.17)$$

$$\sin \vartheta e^{\pm i\varphi} Y_l^m = A_{\pm} Y_{l+1}^{m \pm 1} + B_{\pm} Y_{l-1}^{m \pm 1}, \quad (11.18)$$

а также условие ортонормированности для шаровых функций (10.68), имеем

$$\langle l' m' | z | l m \rangle = \delta_{m' m} (A \delta_{l', l+1} + B \delta_{l', l-1}), \quad (11.19)$$

$$\langle l' m' | x + iy | l m \rangle = \delta_{m', m+1} (A_+ \delta_{l', l+1} + B_+ \delta_{l', l-1}), \quad (11.20)$$

$$\langle l' m' | x - iy | l m \rangle = \delta_{m', m-1} (A_- \delta_{l', l+1} + B_- \delta_{l', l-1}). \quad (11.21)$$

Примечание. Коэффициенты A и B могут быть найдены сравнительно просто. Для этого в формулу (11.17) следует подставить разложения

*) Точнее, для запрещенных переходов возможно менее вероятное мультипольное (например, квадрупольное) излучение (см. § 9).

(10.67), положив в них

$$P_l^m = \frac{(2l)!}{2^l l! (l-m)!} (1-x^2)^{m/2} \left\{ x^{l-m} - \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)} x^{l-m-2} + \dots \right\}.$$

Тогда, сокращая все равенство на $e^{im\varphi} (1-x^2)^{m/2}$ и приравнявая 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

$$A(l, m) = \sqrt{\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)}}, \quad (11.17a)$$

$$B(l, m) = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}.$$

Аналогичным путем находим

$$A_{\pm}(l, m) = \pm \sqrt{\frac{(l+2 \pm m)(l+1 \pm m)}{(2l+1)(2l+3)}}, \quad (11.18a)$$

$$B_{\pm}(l, m) = \mp \sqrt{\frac{(l \mp m)(l-1 \mp m)}{(2l+1)(2l-1)}}.$$

Из этих формул легко найти численные значения для отличных от нуля матричных элементов ($a = 1$)

$$\langle l+1, m | z | lm \rangle = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+3)(2l+1)}}, \quad (11.19a)$$

$$\langle l-1, m | z | lm \rangle = \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l+1)(2l-1)}},$$

$$\langle l+1, m \pm 1 | x \pm iy | l, m \rangle = \pm \sqrt{\frac{(l+2 \pm m)(l+1 \pm m)}{(2l+3)(2l+1)}}, \quad (11.20a)$$

$$\langle l-1, m \pm 1 | x \pm iy | l, m \rangle = \mp \sqrt{\frac{(l \mp m)(l-1 \mp m)}{(2l+1)(2l-1)}},$$

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

$$\Delta m = m - m' = 0, \quad \Delta l = l - l' = \pm 1; \quad (11.22)$$

б) соответствующие правому вращению ($x + iy$)

$$\Delta m = -1, \quad \Delta l = \pm 1; \quad (11.23)$$

в) соответствующие левому вращению ($x - iy$)

$$\Delta m = +1, \quad \Delta l = \pm 1. \quad (11.24)$$

Таким образом, разрешенными будут только те переходы, для которых изменения магнитного квантового числа m и орби-

тального квантового числа l равны

$$\Delta m = 0, \pm 1, \quad (11.25)$$

$$\Delta l = \pm 1. \quad (11.26)$$

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)

$$\omega_{ll'} = 2\pi\nu_{ll'} = \frac{E_l - E_{l'}}{\hbar}. \quad (11.27)$$

Подставляя сюда выражение для энергии E_l (см. (11.2)) и учитывая, что в данном случае момент инерции ротатора остается неизменным, формулу (11.27) можно привести к виду

$$\omega_{ll'} = \frac{\hbar}{2J} [l(l+1) - l'(l'+1)]. \quad (11.28)$$

Отсюда на основании (11.26) получаем

$$\omega_{l, l-1} = \frac{\hbar}{J} l, \quad (11.29)$$

$$\omega_{l, l+1} = -\frac{\hbar}{J} (l+1), \quad (11.30)$$

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, его частота определяется выражением (11.29).

Из этой формулы видно, что чисто ротационный спектр представляет собой набор равноотстоящих (рис. 11.2) друг от друга линий. Эти линии расположены в далекой инфракрасной области (с длиной волны порядка 100—300 мкм), 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 ли-

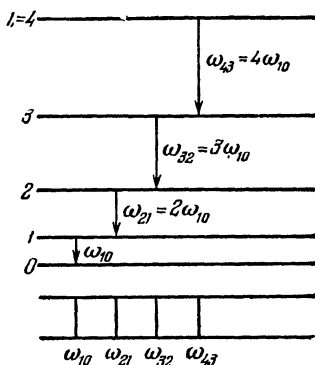


Рис. 11.2. Спектр ротатора.

нии атомов. Более подробно мы разберем это в § 26, специально посвященном молекуле.

в) *Вырождение по магнитному квантовому числу.* На примере ротатора рассмотрим еще вопрос о квантовом вырождении. Полученные нами волновые функции ротатора, равные шаровым функциям Y_l^m , согласно (10.87) и (10.90) являются собственными для оператора Гамильтона

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vartheta, \varphi}^2}{2m_0 a^2} = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vartheta, \varphi}^2}{2J},$$

а вместе с тем и для квадрата момента $L^2 = -\hbar^2 \nabla_{\vartheta, \varphi}^2$ 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

$$HY_l^m(\vartheta, \varphi) = \frac{L^2}{2m_0 a^2} Y_l^m(\vartheta, \varphi) = E_l Y_l^m(\vartheta, \varphi), \quad (11.31)$$

$$L_z Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\vartheta, \varphi). \quad (11.32)$$

Исходя из общего выражения для волновой функции

$$\psi(t) = \sum_{l, m} C_{lm} Y_l^m e^{-i \frac{E_l}{\hbar} t} \quad (11.33)$$

(энергия зависит только от орбитального квантового числа l), нетрудно показать, что средние значения рассматриваемых операторов не зависят от времени:

$$\langle H \rangle = \oint \psi^*(t) H \psi(t) d^3x = \sum_{l, m} E_l C_{l, m}^* C_{l, m}, \quad (11.34)$$

$$\langle L_z \rangle = \oint \psi^*(t) L_z \psi(t) d^3x = \sum_{l, m} \hbar m C_{lm}^* C_{lm}. \quad (11.35)$$

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 (11.17)

$$\langle z \rangle = a \sum_{l, m} \{BC_{l-1, m}^* C_{l, m} e^{-i\omega_l t} + AC_{l+1, m}^* C_{l, m} e^{i\omega_{l+1} t}\}, \quad (11.36)$$

где коэффициенты $A(l, m)$ и $B(l, m)$ определены формулами (11.17а).

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 (10.89) для среднего значения этих операторов нетрудно получить выражение

$$\langle L_x \rangle \pm i \langle L_y \rangle = - \sum_{l, m} \hbar \sqrt{(l-1 \pm m)(l \mp m)} C_{l, m \pm 1}^* C_{l, m}, \quad (11.37)$$

которое не зависит от времени, так как хотя среднее значение этих операторов пропорционально сумме квадратичных комбинаций амплитуд $C_{l, m \pm 1}^* C_{l, m}$, относящихся к различным состояниям, но эти состояния обладают одним и тем же значением энергии, поскольку уровни являются вырожденными. Очевидно, что если бы не было вырождения энергетических уровней, т. е. энергия зависела бы не только от l , но и от магнитного квантового числа m , то в полной аналогии с (11.36) средние значения операторов $L_x \pm iL_y$, для которых Y_l^m не является собственной, также были бы функциями времени*). 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.

г) *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. (10.21))

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u = 0, \quad (11.39)$$

*) Мы можем подобрать решение, являющееся собственной функцией операторов H и L_x . Например, полагая $l = 1$ и $L_x \psi = 0$, имеем

$$\psi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^1 - Y_1^{-1}). \quad (11.38)$$

Хотя это решение удовлетворяет уравнению Шредингера, но при действии оператора L_z оно не будет иметь собственного значения, поскольку решение (11.38) представляет собой линейную комбинацию решений, имеющих различные значения квантовых чисел m .

где

$$k = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}} > 0, \quad u = rR_l.$$

Вводя новую функцию $\chi = \sqrt{r} R_l = \frac{u}{\sqrt{r}}$, преобразуем (11.39)

к виду

$$\chi'' + \frac{1}{r} \chi' + \left(k^2 - \frac{(l + 1/2)^2}{r^2} \right) \chi = 0. \quad (11.40)$$

Последнее уравнение представляет собой уравнение Бесселя полуцелого порядка $\pm(l + 1/2)$ от вещественного аргумента. Учитывая, что волновая функция должна оставаться конечной в точке $r \rightarrow 0$, мы должны оставить в решении только функцию Бесселя положительного порядка, когда *)

$$R_l = \frac{C_l}{\sqrt{kr}} J_{l+1/2}(kr). \quad (11.41)$$

Отсюда следует, что общее решение волнового уравнения для свободной частицы в сферических координатах с заданной энергией может быть представлено в виде (см. (10.19))

$$\psi(\vartheta, \varphi, r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_l^m Y_l^m(\vartheta, \varphi) \frac{1}{\sqrt{kr}} J_{l+1/2}(kr). \quad (11.42)$$

Коэффициенты C_l^m могут быть найдены из дополнительных условий, а функция Y_l^m является шаровой функцией (см. (10.67)).

С помощью последней формулы мы сможем произвести разложение плоской волны $\psi = e^{ikz}$, которая также удовлетворяет уравнению Шредингера для свободного движения

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0, \quad (11.43)$$

по сферическим волнам.

Представляя плоскую волну в виде

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \vartheta} = e^{iyx}, \quad (11.44)$$

где $y = kr$, $x = \cos \vartheta$, мы должны для шаровой функции положить $m = 0$ (поскольку e^{ikz} не зависит от угла φ) и искать решение в виде разложения только по полиномам Лежандра

$$e^{iyx} = \sum_{l=0}^{\infty} B_l(y) P_l(x). \quad (11.45)$$

*) Решение (11.41) при $r \rightarrow 0$ имеет вид $R_l \rightarrow r^l$. Функция Бесселя отрицательного порядка $-(l + 1/2)$ дает в нуле расходящийся результат $R_l' \sim r^{-l-1}$ и поэтому должна быть отброшена.

Учитывая условие ортонормированности для полиномов Лежандра

$$\int_{-1}^{+1} dx P_l(x) P_{l'}(x) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (11.46)$$

которое легко получить из равенств (10.67) и (10.68), полагая в последних $m = 0$, находим

$$B_l(y) = 1/2 (2l+1) \int_{-1}^1 e^{iyx} P_l(x) dx. \quad (11.47)$$

Подставляя сюда для полиномов Лежандра выражение (10.59) и перебрасывая l раз производную с функции $(x^2 - 1)^l$ на функцию e^{iyx} , имеем

$$B_l(y) = \frac{1}{2^{l+1} l!} (2l+1) i^l y^l \int_{-1}^1 (1-x^2)^l e^{iyx} dx. \quad (11.48)$$

Далее, воспользовавшись известным из теории бесселевых функций равенством *)

$$\int_{-1}^1 (1-x^2)^l e^{ixy} dx = \sqrt{\pi} l! \left(\frac{2}{y}\right)^{l+1/2} J_{l+1/2}(y), \quad (11.49)$$

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

$$e^{ikr \cos \vartheta} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{J_{l+1/2}(kr)}{\sqrt{kr}} P_l(\cos \vartheta). \quad (11.50)$$

Как известно, при $r \rightarrow \infty$ мы можем воспользоваться асимптотическим выражением для функции Бесселя

$$J_{l+1/2}(kr) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(kr - 1/2\pi l)}{\sqrt{kr}}, \quad (11.51)$$

*) См., например: Кузьмин Р. О. Бесселевы функции. — 2-е изд. перераб. и дополн. — М. — Л.: ОНТИ, 1935, с. 65, см. также Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. — М.: Наука, 1974, т. II, с. 92.

и поэтому асимптотическое поведение плоской волны будет определяться равенством

$$e^{ikr \cos \vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)}{kr} P_l(\cos \vartheta). \quad (11.52)$$

д) *Асимптотическое решение в случае короткодействующих сил.* В общем виде уравнение Шредингера для любых центральных сил согласно (10.21) имеет вид *)

$$\frac{d^2 u'}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{2m_0}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) u' = 0, \quad (11.53)$$

где $u' = rR'_l$.

В случае $V = 0$ (свободное движение — это простейший случай короткодействующей силы) решение определяется равенством (11.41), которое, учитывая асимптотическую формулу (11.51) в случае больших $r \rightarrow \infty$, дает

$$R_l(kr) = \frac{C_l}{k} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)}{r}. \quad (11.54)$$

Поскольку решение (11.54) принадлежит непрерывному спектру, коэффициент C_l может быть найден из нормировки на δ -функцию

$$\int_0^{\infty} r^2 R_l(kr) R_l(k'r) dr = \delta(k - k'). \quad (11.55)$$

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

$$C_l = k. \quad (11.56)$$

Поэтому нормированное радиальное решение для случая свободного движения для достаточно больших значений r принимает вид

$$R_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right)}{r}. \quad (11.57)$$

*) Через R_l мы будем обозначать радиальную функцию свободного движения.

Зная решение для свободного движения, мы сможем найти также асимптотическое решение для других короткодействующих сил при условии, что $V(r)$ при $r \rightarrow 0$ возрастает слабее, чем r^{-2} , а при $r \rightarrow \infty$ убывает, 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 (11.53) члены, пропорциональные $V(r)$ и $\frac{l(l+1)}{r^2}$, мы имеем *)

$$R'_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right)}{r}. \quad (11.58)$$

Единственной неопределенной величиной является фаза δ_l , которая должна быть пропорциональна короткодействующему потенциалу V , так как при $V = 0$ она обращается в нуль (свободное движение).

Наша задача заключается в том, чтобы найти δ_l пока что в линейном приближении по V .

Для этого мы умножим уравнение (11.39) на u' , а уравнение (11.53) на u , и вычтем одно уравнение из другого. Тогда будем иметь

$$\frac{d}{dr} \left(u' \frac{du}{dr} - u \frac{du'}{dr} \right) = - \frac{2m_0}{\hbar^2} uu'V. \quad (11.59)$$

Интегрируя последнее выражение от 0 до достаточно больших значений r , мы имеем право в левую часть (11.59), зависящую после подстановки пределов только от конечного значения r , подставить асимптотические решения (11.57) и (11.58). 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 (11.41) и полагая $C_l = k$ (см.

*) Условия нормировки в этом случае будут такими же, как и для свободного движения. Поэтому нормировочный коэффициент мы оставляем таким же, как и в формуле (11.57).

(11.56)), получаем

$$\delta_l = -\frac{\pi m_0}{\hbar^2} \int_0^{\infty} V r J_{l+1/2}^2(kr) dr. \quad (11.60)$$

Формулы (11.58) и (11.60) и определяют асимптотическое поведение радиальной части волновой функции при малых значениях δ_l ($\delta_l \ll 1$).

§ 12. 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 о гармоническом осцилляторе и ротаторе допускает точное решение.

а) Радиальное уравнение. Энергия взаимодействия электрона с ядром равна

$$V = -\frac{Ze_0^2}{r}, \quad (12.1)$$

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*), и естественно поместить туда начало координат. Тогда угловую часть Y_l^m волновой функции ψ можно считать известной (см. (10.67)), а для нахождения уровней энергии и радиальной части $R(r)$ воспользоваться уравнением (10.21), которое в нашем случае принимает вид

$$\nabla_r^2 R + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} \right) R = 0. \quad (12.2)$$

*) Строго говоря, неподвижным может оставаться только центр тяжести системы. Однако, учитывая, что масса самого легкого атома — водорода — примерно в 1840 раз больше массы 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.

Введем эффективную потенциальную энергию электрона

$$V_{\text{эфф}} = -\frac{Ze_0^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2}, \quad (12.3)$$

первый член которой обусловлен кулоновским взаимодействием, а второй — центробежными силами.

Попытаемся дать интерпретацию выражения (12.3) с точки зрения классической теории. Будем исходить из классического соотношения (см. также (10.70))

$$\frac{p_r^2}{2m_0} = E - \left(-\frac{Ze_0^2}{r} + \frac{p_\varphi^2}{2m_0 r^2} \right). \quad (12.3a)$$

Учитывая, далее, что для центральных сил $p_\varphi = \text{const}$, можем написать:

$$V_{\text{эфф}} = -\frac{Ze_0^2}{r} + \frac{p_\varphi^2}{2m_0 r^2}.$$

Для того чтобы обобщить это выражение на квантовый случай, следует вместо p_φ^2 подставить его квантовое значение $p_\varphi^2 = \hbar^2 l(l+1)$. Точно так же в формуле (12.2) выражение $\frac{1}{2m_0} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_r \right)^2$ можно согласно классической теории трактовать как $\frac{p_r^2}{2m_0}$.

Графически $V_{\text{эфф}}$ представлена на рис. 12.1. 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.

При $E > 0$ барьер справа ($r \rightarrow \infty$) будет отсутствовать, и положение электрона перестает быть ограниченным со стороны больших r (классический аналог — гиперболические орбиты).

Так как в атоме положение электрона должно быть ограничено некоторым значением $r_{\text{макс}}$ (эллиптические орбиты), то при построении теории атома следует считать $E < 0$. Тогда уравнение (12.2) принимает вид

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(-A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0, \quad (12.4)$$

где

$$\frac{m_0 Ze_0^2}{\hbar^2} = B > 0 \quad \text{и} \quad -\frac{2m_0 E}{\hbar^2} = A > 0. \quad (12.5)$$

Вводя новую переменную

$$\rho = 2\sqrt{A}r, \quad (12.6)$$

получаем уравнение

$$R'' + \frac{2}{\rho} R' + \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{A}\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} R = 0, \quad (12.7)$$

где $R' = (dR/d\rho)$.

Исходя из графика для $V_{\text{эфф}}$, можно судить об общем характере решения. Ясно, что внутри ямы $r_{\text{мин}} < r < r_{\text{макс}}$ оно будет иметь колебательный характер, а вне ее ($r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$)

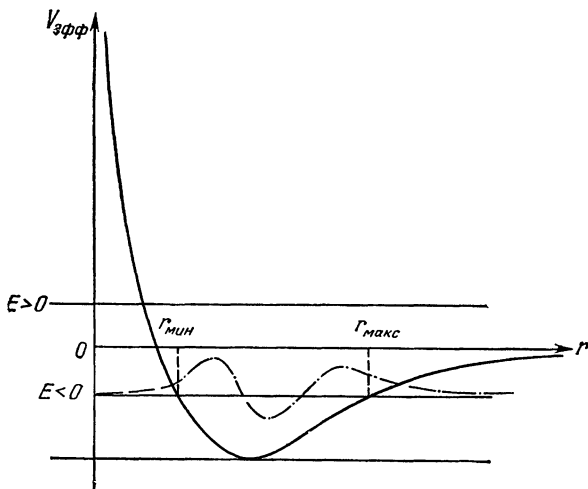


Рис. 12.1. График зависимости эффективной потенциальной энергии (сплошная кривая) от расстояния (см. формулу (12.3)). Штрихпунктирной кривой показан ход волновой функции.

возникнут как неограниченно возрастающие, так и убывающие решения. Необходимо подобрать такие условия, которые позволят 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 (12.7) из уравнения

$$R''_{\infty} - \frac{1}{4}R_{\infty} = 0, \quad (12.8)$$

т. е.

$$R_{\infty} = C_1 e^{-1/2\rho} + C_2 e^{1/2\rho}. \quad (12.9)$$

Чтобы исключить экспоненциально возрастающее решение, следует положить $C_2 = 0$. Коэффициент же C_1 может быть вклю-

чен в общий нормировочный множитель волновой функции, и поэтому его можно приравнять единице. Тогда

$$R_{\infty} = e^{-1/2\rho}. \quad (12.10)$$

Для определения асимптотического решения при $\rho \rightarrow 0$ на основании (12.7) будем иметь уравнение *)

$$R_0'' + \frac{2}{\rho} R_0' - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R_0 = 0, \quad (12.11)$$

откуда, полагая $R_0 = \rho^q$, находим: $q(q+1) - l(l+1) = 0$, т. е. $q_1 = l$, $q_2 = -(l+1)$. Следовательно,

$$R_0 = C_1 \rho^l + C_2 \rho^{-l-1}. \quad (12.12)$$

Полагая $C_2 = 0$ (при этом неограниченно возрастающее решение при $\rho = 0$ исключается), а $C_1 = 1$, получаем

$$R_0 = \rho^l. \quad (12.13)$$

Общее решение уравнения (12.7), которое можно также записать в виде

$$\frac{d^2 \rho R}{d\rho^2} + \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{B}{\rho \sqrt{A}} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} \rho R = 0, \quad (12.7a)$$

выберем в форме

$$R = R_{\infty} R_0 u. \quad (12.14)$$

В этом случае

$$\rho R = \rho^{l+1} e^{-1/2\rho} u = v u,$$

и для определения неизвестной функции u получаем уравнение

$$u'' + 2u' \frac{v'}{v} + \left\{ \frac{v''}{v} - \frac{1}{4} + \frac{B}{\rho \sqrt{A}} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} u = 0. \quad (12.76)$$

Замечая, что

$$\ln v = -\frac{1}{2}\rho + (l+1) \ln \rho,$$

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

$$v'' = -\frac{l+1}{\rho^2} v + \left(-\frac{1}{2} + \frac{l+1}{\rho} \right)^2 v,$$

*) При $\rho \rightarrow 0$ члены $-1/4$ и $\frac{B}{\sqrt{A} \rho}$ по порядку будут много меньше члена $\frac{l(l+1)}{\rho^2}$, и поэтому могут быть отброшены

а

$$\frac{v''}{v} = \frac{1}{4} - \frac{l+1}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}.$$

Пользуясь найденными формулами, преобразуем (12.76) к виду

$$\rho u'' + [2(l+1) - \rho]u' + \left[\frac{B}{\sqrt{A}} - l - 1 \right]u = 0. \quad (12.15)$$

б) *Круговые орбиты.* Разберем вначале частный случай, когда коэффициент перед функцией u в уравнении (12.15) обращается в нуль:

$$\frac{B}{\sqrt{A}} - l - 1 = 0, \quad (12.16)$$

и поэтому уравнение имеет решение $u = \text{const} = C$. Отсюда следует, что отношение B/\sqrt{A} равно целому положительному числу $n = 1, 2, 3, \dots$:

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = n = l + 1 = 1, 2, 3, \dots, \quad (12.17)$$

которое носит название *главного квантового числа*. Решая последнее уравнение (12.17) с помощью определения (12.5), находим спектр энергии водородоподобного атома

$$E_n = -\frac{Z^2 e_0^4 m_0}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2}, \quad (12.18)$$

где постоянная Ридберга

$$R = \frac{e_0^4 m_0}{2\hbar^3}.$$

Радиальная функция (12.14) при условии (12.16) имеет особенно простой вид

$$R_{nl} = C\rho^l e^{-1/2\rho}, \quad (12.19)$$

где C — нормировочная константа. Для ее определения необходимо вычислить интеграл

$$\int_0^\infty r^2 R_{nl}^2 dr = 1, \quad (12.20)$$

который в силу условия нормировки должен равняться единице. Величина

$$D(r) = r^2 R^2(r), \quad (12.21)$$

стоящая под знаком интеграла (12.20), характеризует распределение плотности вероятности по радиусу. Принимая во внима-

ние вид функции (12.19) и соотношения (12.16), (12.17), для плотности $D(r)$ найдем следующее значение:

$$D(r) = \text{const } \rho^{2n} e^{-\rho}. \quad (12.22)$$

Эта функция имеет только один максимум (рис. 12.2), и поэтому условие (12.16) соответствует движению по круговым ор-

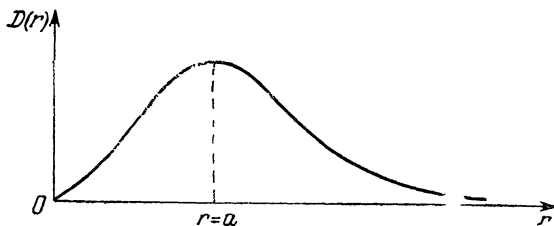


Рис. 12.2. Распределение радиальной плотности вероятности в случае круговых орбит.

битам. Определяя то значение r , при котором функция $D(r)$ достигает максимального значения

$$\left(\frac{dD(r)}{dr} \right)_{r=r_n} = 0,$$

находим $\rho_n = 2n$, т. е. радиусы круговых орбит равны

$$r_n = \frac{\rho_n}{2\sqrt{A}} = \frac{n^2}{Z} a_0. \quad (12.23)$$

Здесь величина

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e_0^2} \approx 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см} \quad (12.24)$$

является радиусом первой боровской орбиты. Она соответствует наименьшему, т. е. основному состоянию атома водорода ($Z = 1$) при $n = 1$. С учетом значения боровского радиуса a_0 связь (12.6) r и ρ можно записать теперь в виде $r = \rho a_0 / 2Z$. Тогда, вычисляя нормировочный интеграл (12.20) для функции (12.19) с помощью соотношения

$$\int_0^{\infty} \rho^{2n} e^{-\rho} d\rho = (2n)!,$$

получим нормировочный коэффициент

$$C = \sqrt{\frac{8Z^3}{n^3 a_0^3 (2n)!}}. \quad (12.25)$$

Таким образом, радиальная функция R_{nl} в случае круговых орбит оказывается равной

$$R_{n, n-1} = \sqrt{\frac{8Z^3}{n^3 a_0^3 (2n)!}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{n-1} e^{-\frac{Zr}{na_0}}. \quad (12.26)$$

Отсюда, в частности, для основного состояния $n=1$ ($l=n-1=0$, $m=0$), когда угловая часть Y_l^m волновой функции $\psi_{nlm} = R_{nl} Y_l^m$ представляет собой константу $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$, получим

$$\psi_{100} = R_{10} Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}. \quad (12.27)$$

Заметим, однако, что состояние ψ_{100} не имеет классического аналога.

в) *Эллиптические орбиты.* Найдем теперь радиальную функцию (12.14) в случае, когда коэффициент перед u в уравнении (12.15) отличен от нуля: $B/\sqrt{A} - l - 1 \neq 0$. Как будет видно из дальнейшего, этот случай в классическом приближении соответствует движению по эллиптическим орбитам. Заметим, что уравнение (12.15) является частным случаем дифференциального уравнения с произвольными комплексными параметрами α и β

$$x \frac{d^2 F}{dx^2} + (\beta - x) \frac{dF}{dx} - \alpha F = 0, \quad (12.28)$$

где переменная x может быть также комплексной. Уравнению (12.28) удовлетворяет вырожденная гипергеометрическая функция $F = \Phi(\alpha, \beta, x)^*$

$$\Phi(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha}{\beta} \frac{x}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)} \frac{x^2}{2!} + \dots \quad (12.29)$$

Как видно, эта функция принимает конечное значение в нуле $x=0$, т. е. $\Phi(\alpha, \beta, 0) = 1$. При $|x| \rightarrow \infty$ функция Φ имеет асимптотический вид (**)

$$\begin{aligned} \Phi(\alpha, \beta, x) \simeq & \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta-\alpha)} (-x)^{-\alpha} \left[1 + \frac{\alpha}{x} (\beta - \alpha - 1) + \dots \right] + \\ & + \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha)} e^x x^{\alpha-\beta} \left[1 + \frac{(\alpha-\beta)(\alpha-1)}{x} + \dots \right], \end{aligned} \quad (12.30)$$

где $\Gamma(\alpha)$ — гамма-функция, а выражения в квадратных скобках представляют собой асимптотические ряды по обратным степеням x .

*) См. Градштейн И. М., Рыжик И. С. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. 4-е изд. перераб. — М.: Физматгиз, 1962.

**) См. Джеффрис Г., Свирлс Б. Методы математической физики. — М.: Мир, 1970, вып. 3.

Из (12.6) следует, что $u = C\Phi(\alpha, \beta, \rho)$, причем параметры α и β имеют следующие значения:

$$\alpha = 1 + l - \frac{B}{\sqrt{A}}, \quad \beta = 2(l + 1),$$

а C — произвольная постоянная.

Таким образом, радиальная функция (12.14) становится равной

$$R = Ce^{-\rho/2} \rho^l \Phi \left\{ - \left(\frac{B}{\sqrt{A}} - l - 1 \right), 2(l + 1), \rho \right\}. \quad (12.31)$$

Асимптотическое поведение гипергеометрической функции (12.30) показывает, что она возрастает при $\rho \rightarrow \infty$ как e^ρ . Поэтому, для того чтобы обеспечить условие конечности радиальной функции (12.31), следует положить параметр $\alpha = 1 + l - B/\sqrt{A}$ равным целому отрицательному числу, включая нуль, $\alpha = -n_r = 0, -1, -2, \dots$. При этом условии гамма-функция $\Gamma(-n_r)$ обращается в бесконечность, и экспоненциально возрастающая ветвь в (12.30) исчезает. Отсюда для определения энергии, связанной с величинами A и B соотношениями (12.5), получим уравнение

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = n_r + l + 1 = n. \quad (12.32)$$

Здесь квантовое число n , на единицу большее суммы *орбитальной*

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

и *радиального*

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (12.33)$$

квантовых чисел, получило название *главного квантового числа* n . Оно, так же как и в случае круговых орбит (12.17), может принимать значения

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (12.33a)$$

При условии $\alpha = -n_r$ гипергеометрический ряд (12.29) обрывается и становится полиномом степени n_r

$$\Phi(-n_r, 2l + 2, \rho) = \frac{(2l + 1)!}{(2l + 1 + n_r)!} Q_{n_r}^{2l+1}(\rho). \quad (12.34)$$

Здесь $Q_{n_r}^{2l+1}(\rho)$ обозначает так называемый обобщенный полином Лагерра, имеющий вид

$$Q_\kappa^s(\rho) = \sum_{j=0}^{\kappa} (-1)^{\kappa+j} \rho^{\kappa-j} \frac{\kappa! (\kappa + s)!}{j! (\kappa - j)! (\kappa + s - j)!}, \quad (12.35)$$

где $s = 2l + 1$, $\kappa = n_r$. Полином (12.35) может быть представлен в замкнутой форме

$$u = Q_{\kappa}^s(\rho) = e^{\rho} \rho^{-s} \frac{d^{\kappa}}{d\rho^{\kappa}} (e^{-\rho} \rho^{\kappa+s}). \quad (12.36)$$

Примечание. Покажем, что функция u , записанная в замкнутой форме (12.36), действительно удовлетворяет уравнению (12.15). В самом деле, функция $v = e^{-\rho} \rho^{\kappa+s}$ подчиняется уравнению $\rho v' + (\rho - \kappa - s)v = 0$, в чем нетрудно убедиться, взяв от v первую производную по ρ . Дифференцируя это уравнение $(\kappa + 1)$ раз по правилу Лейбница, легко приведем его к виду

$$\rho v^{(\kappa+2)} + (\rho - s + 1) v^{(\kappa+1)} + (\kappa + 1) v^{(\kappa)} = 0.$$

Отсюда, вводя новую функцию $w = v^{(\kappa)} e^{\rho} \rho^{-s}$, получаем для нее уравнение

$$\rho w'' + (s + 1 - \rho) w' + \kappa w = 0,$$

совпадающее с уравнением (12.15) для функции u (так как $(B/\sqrt{A}) - l - 1 = \kappa$). Поскольку при этом легко показать, что коэффициент при старшем члене ρ^{κ} функции

$$w = e^{\rho} \rho^{-s} \frac{d^{\kappa}}{d\rho^{\kappa}} (e^{-\rho} \rho^{\kappa+s})$$

будет совпадать с соответствующим коэффициентом равенства (12.35), мы тем самым доказываем справедливость соотношения (12.36).

Таким образом, для радиальной функции $R_{nl}(r)$ окончательно имеем

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl} e^{-1/2\rho} \rho^l Q_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \quad (12.37)$$

где $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$ и a_0 — боровский радиус (12.24).

Полученное решение (12.37) при $l < n - 1$ ($n_r \neq 0$) описывает эллиптическое движение. При анализе этого движения в квантовом случае мы должны исследовать распределение плотности вероятности по радиусу

$$D(r) = \text{const } r^{2l+2} e^{-\frac{2Zr}{na_0}} (Q_{n-l-1}^{2l+1})^2 = \text{const } \rho^{2l+2} e^{-\rho} (Q_{n-l-1}^{2l+1})^2.$$

Нетрудно показать, что функция $D(r)$ имеет при $\rho = 0$, $\rho = \infty$ и $Q_{n-l-1}^{2l+1} = 0$ ($n - l - 1 = n_r$ корней) $n_r + 2$ минимумов, когда она обращается в нуль, и $n_r + 1$ максимумов, которые могут быть найдены из уравнения $\partial D / \partial r = 0$. Область изменения радиуса ($r_1 < r < r_2$), в которой функция $D(r)$ описывает колебательный процесс, соответствует в классическом приближении эллиптической орбите, когда расстояние частицы до центра также изменяется в этих пределах.

Наконец, вычисляя коэффициент C_{nl} из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} r^2 R_{nl}^2 dr = \int_0^{\infty} D(r) dr = 1, \quad (12.38)$$

получаем

$$C_{nl} = \left(\frac{Z}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{4}{n(n-l-1)!(n+l)!}}, \quad (12.39)$$

т. е.

$$R_{nl} = \left(\frac{Z}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{4}{n(n-l-1)!(n+l)!}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} Q_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right). \quad (12.40)$$

Примечание. Вычисление коэффициента C_{nl} проводится следующим образом.

Подставляя в условие нормировки (12.38) вместо R_{nl} его выражение (12.37) и заменяя r на $\frac{na_0}{2Z} \rho$, получаем ($n_r = \kappa$)

$$C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty \rho^{2l+2} e^{-\rho} Q_\kappa^{2l+1} Q_\kappa^{2l+1} d\rho = 1.$$

Представим теперь один из полиномов Q_κ^{2l+1} в виде ряда (12.35), оставив для другого замкнутую форму (12.36). Тогда условие нормировки, записанное выше, примет вид

$$C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty \rho (-1)^\kappa \{ \rho^\kappa - \kappa(\kappa+2l+1)\rho^{\kappa-1} + \dots \} \frac{d^\kappa}{d\rho^\kappa} (e^{-\rho} \rho^{\kappa+2l+1}) d\rho = 1.$$

Отсюда, пользуясь теоремой о перебросе производной (см. (6.14)), найдем

$$C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty e^{-\rho} [(\kappa+1)! \rho^{2l+\kappa+2} - \kappa! \kappa(2l+\kappa+1) \rho^{2l+\kappa+1}] d\rho = 1.$$

Легко видеть, что остальные члены ряда для функции Q_κ^s дают нуль, так как от них берутся производные более высокого порядка, чем соответствующий показатель степени ρ .

Используя далее известный интеграл $\int_0^\infty e^{-\rho} \rho^s d\rho = s!$, легко находим для C_{nl} выражение (12.39)*. Аналогичным способом можно определить также

*) Легко также показать, что для радиальных функций имеют место условия ортогональности, а вместе с тем и ортонормированности

$$\int_0^\infty r^2 R_{n'l'} R_{nl} dr = \delta_{n'l'}$$

Отсюда, учитывая еще соотношение (10.68), можно записать условие ортонормированности 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

$$\psi_{nlm} = R_{nl} Y_l^m.$$

средние значения $\langle r^{-\nu} \rangle$ ($\nu = 1, 2, 3, 4$), которые нам понадобятся в дальнейшем:

$$\langle r^{-\nu} \rangle = \int \Psi_{nlm}^* r^{-\nu} \Psi_{nlm} d^3x = \int_0^{\infty} R_{nl}^2 r^{-\nu+2} dr.$$

На основании приведенных выше формул последнее выражение можно представить в виде

$$\begin{aligned} \langle r^{-\nu} \rangle = C_{nl}^2 \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^{-\nu} \int_0^{\infty} \rho^{-\nu+1} (-1)^\kappa \left\{ \rho^\kappa - \kappa(\kappa+2l+1)\rho^{\kappa-1} + \dots \right. \\ \left. \dots + (-1)^{\kappa-2} \frac{\kappa(\kappa-1)(2l+\kappa+1)!}{2l(2l+3)!} \rho^2 + (-1)^{\kappa-1} \frac{\kappa(2l+\kappa+1)!}{(2l+2)!} \rho + \right. \\ \left. + (-1)^\kappa \frac{(2l+\kappa+1)!}{(2l+1)!} \right\} \frac{d^\kappa}{d\rho^\kappa} (e^{-\rho} \rho^{\kappa+2l+1}) d\rho. \end{aligned}$$

Полагая в этом выражении соответственно $\nu = 1, 2, 3$ и 4 и вновь прибегая к теореме о перебросе производной, после несложных выкладок находим

$$\begin{aligned} \langle r^{-1} \rangle &= \left(\frac{Z}{a_0} \right) \frac{1}{n^2}, & \langle r^{-2} \rangle &= \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 \frac{1}{n^3 (l + 1/2)}, \\ \langle r^{-3} \rangle &= \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3 l (l + 1/2) (l + 1)}, & & (12.40a) \\ \langle r^{-4} \rangle &= \frac{1}{2n^5} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^4 \frac{3n^2 - l(l+1)}{(l - 1/2) l (l + 1/2) (l + 1) (l + 3/2)}. \end{aligned}$$

Здесь при вычислении $\langle r^{-1} \rangle$ мы должны оставить в полиноме Q_κ^s лишь старший член ρ^κ . При вычислении же $\langle r^{-2} \rangle$, наоборот, — один последний ρ^0 , для $\langle r^{-3} \rangle$ — два последних и т. д. Выражения для $\langle r^{-3} \rangle$ и $\langle r^{-4} \rangle$ получены в предположении $l \neq 0$. Для s -состояний ($l = 0$), как правило, вместо взаимодействий, пропорциональных подобным членам, появляется контактное взаимодействие (см. ниже § 20).

Спектр энергии водородоподобного атома легко может быть найден из формул (12.32) и (12.5)

$$E_n = -\frac{Z^2 e_0^2}{2a_0 n^2} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2}. \quad (12.41)$$

Заметим, что это выражение для энергии полностью совпадает с соответствующим выражением (12.18), полученным в случае круговых орбит, когда главное квантовое число принималось равным $n = l + 1$, а радиальное число $n_r = 0$. В общем случае эллиптических орбит выражение для энергии (12.41) также зависит лишь от одного главного квантового числа $n = l + n_r + 1$, т. е. от суммы орбитального l и радиального n_r

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. Поскольку m изменяется в пределах от $-l$ до $+l$, принимая $2l + 1$ значение, то полная кратность вырождения с учетом изменения l от 0 до $n - 1$ будет равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2.$$

Как мы видели в § 11, вырождение по m характерно для любого центрального силового поля и связано с равноправностью всевозможных 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 *). 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.

г) *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 ϵ , мы назовем его *вектором эксцентриситета*, который является интегралом движения и который не коммутирует с оператором L^2 .

В классическом приближении этот вектор имеет вид

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2, \quad (12.42)$$

где

$$\epsilon_1 = \frac{1}{Ze_0^2 m_0} [Lp], \quad \epsilon_2 = \frac{r}{r}, \quad L = [rp]. \quad (12.43)$$

*) 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

$$\dot{\mathbf{L}} = 0, \quad \dot{\mathbf{p}} = m_0 \dot{\mathbf{v}} = -\frac{Ze_0^2}{r^3} \mathbf{r}, \quad (12.44)$$

получаем

$$\frac{d\boldsymbol{\varepsilon}_1}{dt} = \frac{1}{Ze_0^2 m_0} [\mathbf{L}\dot{\mathbf{p}}] = -\frac{[\mathbf{L}\mathbf{r}]}{m_0 r^3}. \quad (12.45)$$

Точно так же

$$\frac{d\boldsymbol{\varepsilon}_2}{dt} = \frac{\dot{\mathbf{r}}r^2 - \mathbf{r}(\dot{\mathbf{r}}r)}{r^3} = \frac{[\mathbf{L}\mathbf{r}]}{m_0 r^3}. \quad (12.45a)$$

Отсюда находим закон сохранения для вектора эксцентриситета

$$\frac{d\boldsymbol{\varepsilon}}{dt} = \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}_1}{dt} + \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}_2}{dt} = 0.$$

Для выяснения физического смысла вектора $\boldsymbol{\varepsilon}$ умножим равенство (12.42) скалярно на вектор \mathbf{r} и, учитывая (12.43), будем иметь

$$(\mathbf{r}\boldsymbol{\varepsilon}) = -\frac{L^2}{Ze_0^2 m_0} + r.$$

Отсюда находим

$$r = \frac{\frac{L^2}{Zm_0 e_0^2}}{1 - |\boldsymbol{\varepsilon}| \cos \varphi}, \quad (12.46)$$

т. е. модуль вектора $|\boldsymbol{\varepsilon}| \equiv \varepsilon$ играет роль эксцентриситета, а сам вектор направлен от фокуса по большой оси к наиболее удаленной точке эллиптической траектории. Абсолютную величину эксцентриситета нетрудно найти, возводя равенство (12.42) в квадрат:

$$\varepsilon^2 = 1 + \frac{2}{Z^2 e_0^4 m_0} L^2 \left(\frac{p^2}{2m_0} - \frac{Ze_0^2}{r} \right) = 1 + \frac{2L^2 E}{Z^2 e_0^4 m_0},$$

или

$$\varepsilon = \sqrt{1 + \frac{2L^2 E}{Z^2 e_0^4 m_0}}, \quad (12.47)$$

т. е. при $E < 0$ мы будем иметь эллиптические орбиты ($\varepsilon < 1$), при $E > 0$ — гиперболические ($\varepsilon > 1$), а при $E = 0$ — параболические ($\varepsilon = 1$).

Квантовое обобщение вектора эксцентриситета $\boldsymbol{\varepsilon}$ мы выберем в виде оператора

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_1 + \boldsymbol{\varepsilon}_2, \quad (12.48)$$

где

$$\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \frac{1}{2Ze_0^2 m_0} ([\mathbf{L}\mathbf{p}] - [\mathbf{p}\mathbf{L}]), \quad \boldsymbol{\varepsilon}_2 = \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (12.49)$$

Покажем, что в кулоновском поле, когда гамильтониан имеет вид

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} - \frac{Ze_0^2}{r}, \quad (12.50)$$

оператор вектора эксцентриситета \mathbf{e} сохраняется.

В самом деле, учитывая изменение квантовых величин

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{L}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} (H\mathbf{L} - \mathbf{L}H) = 0, \\ \frac{d\mathbf{p}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} (H\mathbf{p} - \mathbf{p}H) = \frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{Ze_0^2}{r} \mathbf{p} \right) = -\frac{Ze_0^2 \mathbf{r}}{r^3}, \end{aligned} \quad (12.51)$$

для которых имеют место по существу классические законы (см. (12.44)), мы найдем

$$\frac{d\mathbf{e}_1}{dt} = -\frac{1}{2m_0} \left([[\mathbf{r}\mathbf{p}] \frac{\mathbf{r}}{r^3}] - \left[\frac{\mathbf{r}}{r^3} [\mathbf{r}\mathbf{p}] \right] \right).$$

Раскрывая последнее выражение, получаем

$$\frac{d\mathbf{e}_1}{dt} = -\frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{r} \mathbf{p} - \frac{\mathbf{r}}{r^3} (\mathbf{r}\mathbf{p}) - \frac{\hbar}{i} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right). \quad (12.52)$$

Точно так же находим

$$\frac{d\mathbf{e}_2}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left(H \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{\mathbf{r}}{r} H \right) = \frac{i}{\hbar} \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} \right), \quad (12.53)$$

или

$$\frac{d\mathbf{e}_2}{dt} = \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{r} \mathbf{p} - \frac{\mathbf{r}}{r^3} (\mathbf{r}\mathbf{p}) - \frac{\hbar}{i} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right). \quad (12.54)$$

Из (12.52) и (12.54) следует квантовый закон сохранения для оператора \mathbf{e} :

$$\frac{d\mathbf{e}}{dt} = 0. \quad (12.55)$$

Однако оператор эксцентриситета не коммутирует с квадратом орбитального момента. Действительно, взяв проекцию этого оператора на ось z

$$\mathbf{e}_z = \frac{1}{2Ze_0^2 m_0} (L_x p_y - L_y p_x - p_x L_y + p_y L_x) + \frac{z}{r}, \quad (12.56)$$

нетрудно получить следующие правила коммутации:

$$L_x \mathbf{e}_z - \mathbf{e}_z L_x = \frac{\hbar}{i} \mathbf{e}_y, \quad (12.57)$$

$$L_y \mathbf{e}_z - \mathbf{e}_z L_y = -\frac{\hbar}{i} \mathbf{e}_x, \quad (12.58)$$

$$L_z \mathbf{e}_z - \mathbf{e}_z L_z = 0. \quad (12.59)$$

Отсюда, в частности, следует, что оператор ε_z , хотя и коммутирует с гамильтонианом H и проекцией момента L_z , но он не коммутирует с оператором L^2 :

$$L^2 \varepsilon_z - \varepsilon_z L^2 = -\frac{2\hbar}{i} ([\varepsilon L]_z + \frac{\hbar}{i} \varepsilon_z), \quad (12.60)$$

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 ε .

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 , ε_z , L_z (квантовые числа n , λ , m) (см. § 13, п. а)).

Физически это означает, что при одной и той же энергии возможны различные орбиты, отличающиеся друг от друга различными значениями эксцентриситета ε .

Для определения эксцентриситета возведем равенство (12.48) в квадрат.

Тогда мы будем иметь *)

$$\varepsilon^2 = 1 + \frac{2}{Z^2 e_0^4 m_0} (L^2 + \hbar^2) H, \quad (12.61)$$

где H — гамильтониан системы (см. (12.50)).

Учитывая, что для водородоподобного атома собственные значения операторов H и L^2 соответственно равны

$$E_n = -\frac{Z^2 e_0^4 m_0}{2\hbar^2 n^2}, \quad L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad (12.62)$$

мы найдем

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{l^2 + l + 1}{n^2}}. \quad (12.63)$$

Отсюда видно, что эксцентриситет достигает минимального значения при $l = n - 1$

$$\varepsilon_{\text{мин}} = \sqrt{\frac{n-1}{n^2}} \quad (12.64)$$

и при классическом сопоставлении соответствует круговым орбитам. В частности, при $n = 1$ (наинизшее энергетическое состояние) эксцентриситет ε обращается в нуль ($\varepsilon = 0$). Поскольку

*) Для того чтобы доказать соотношение (12.61), мы можем оператор (12.48) представить в виде

$$\varepsilon = \frac{1}{Ze_0^2 m_0} ([Lp] - i\hbar p) + \frac{r}{r}.$$

ку в этом случае орбитальный магнитный момент не имеет 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 ϵ 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 .

д) *Правила отбора. Спектр излучения водородоподобных атомов.* Чтобы определить правила отбора в проблеме Кеплера, необходимо вычислить матричные элементы

$$\langle n'l'm' | \mathbf{r} | nlm \rangle = \int \psi_{n'l'm'}^* \mathbf{r} \psi_{nlm} d^3x. \quad (12.65)$$

Подставляя сюда $\psi_{nlm} = Y_l^m R_{nl}$, получаем

$$\langle n'l'm' | \mathbf{r} | nlm \rangle = \oint d\Omega (Y_{l'}^{m'})^* \frac{\mathbf{r}}{r} Y_l^m \int_0^\infty R_{n'l'} r^3 R_{nl} dr. \quad (12.66)$$

Интегрирование по углам θ и ϕ дает, как известно (см. (11.24) — (11.26)), 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 (12.66) будем иметь

$$\langle n'l'm' | \mathbf{r} | nlm \rangle = \text{const} \left\{ \begin{array}{c} \delta_{m'm} \\ \delta_{m', m \pm 1} \end{array} \right\} \delta_{l', l \pm 1} \int_0^\infty R_{n', l \pm 1} r^3 R_{nl} dr. \quad (12.67)$$

Однако если вычислить интеграл ($\kappa = n_r$)

$$\int_0^\infty r^3 R_{n'l'} R_{nl} dr \sim \int_0^\infty r^{3+2l \pm 1} e^{-\frac{Zr}{a_0} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'} \right)} Q_\kappa^l \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) Q_\kappa^{l \pm 1} \left(\frac{2Zr}{n'a_0} \right) dr, \quad (12.68)$$

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.

В общем случае этот интеграл выражается через гипергеометрические функции (см., например, *Бете Г.* Квантовая механика простейших систем. — Л. — М.: ОНТИ, 1935, с. 230). В частности, при переходе электрона на нижний энергетический уровень $1s$ (серия Лаймана) легко показать, что

$$\int_0^\infty r^3 R_{10} R_{n1} dr = \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}} a_0. \quad (12.69)$$

Отсюда видно, что при любых возможных значениях $n = 2, 3, 4, \dots$ этот интеграл отличен от нуля.

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

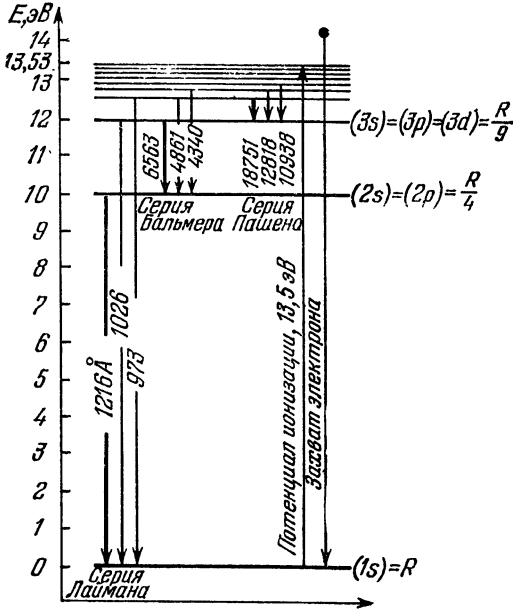


Рис. 12.3. Спектральные серии атома водорода. Длины волн, соответствующие указанным переходам, выражены в ангстремах.

термы атомов $(-E_{nl}/\hbar)$, зависящие в общем случае не только от n , но и от l , будем обозначать через (nl) , т. е.

$$\left(-\frac{E_{nl}}{\hbar}\right) = (nl), \tag{12.70}$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, а для l , как уже указывалось в § 11, 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

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} = (n'l') - (nl), \tag{12.71}$$

причем здесь необходимо учитывать правила отбора для орбитального квантового числа l : $l' = l \pm 1$.

Пользуясь выражением (12.41), терм (nl) можно еще представить в форме

$$(nl) = \frac{m_0 e_0^4 Z^2}{2\hbar^3 n^2} = \frac{RZ^2}{n^2}, \quad (12.72)$$

где постоянная Ридберга

$$R = \frac{m_0 e_0^4}{2\hbar^3}. \quad (12.73)$$

Для частоты излучения $\omega_{nn'}$ при этом получаем формулу

$$\omega_{nn'} = RZ^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (12.74)$$

Отсюда видно, что в случае атома водорода ($Z = 1$) для серии Лаймана, соответствующей переходу на наименьший энергетический уровень $n' = 1$, т. е. на уровень $1s$, имеем (рис. 12.3)

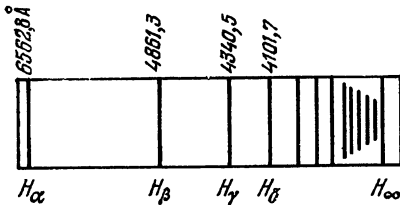


Рис. 12.4. Спектральная серия Бальмера. Длины волн, соответствующие видимым линиям H_α , H_β , H_γ и H_δ , приведены в ангстремах (\AA); H_∞ дает теоретическое положение границы серии.

$$\begin{aligned} \omega_{\text{Лайм}} &= \\ &= (1s) - (np) = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \end{aligned} \quad (12.75)$$

где $n = 2, 3, 4, \dots$

Для серии Бальмера (рис. 12.4), соответствующей переходу на уровень $n' = 2$ с уров-

ней $n > 2$, имеем три типа возможных частот *):

$$\begin{aligned} \omega'_{\text{Бальм}} &= (2s) - (np), \\ \omega''_{\text{Бальм}} &= (2p) - (ns), \\ \omega'''_{\text{Бальм}} &= (2p) - (nd). \end{aligned} \quad (12.76)$$

*) Для вероятности дипольного перехода $np \rightarrow 1s$ согласно (9.95) имеем

$$A_{n1} = Z^4 \left(\frac{e_0^2}{c\hbar} \right)^5 \frac{m_0 c^2}{2\hbar} \frac{2^8}{9} \frac{n(n-1)^{2n-2}}{(n+1)^{2n+2}},$$

т. е. время жизни для атома водорода ($Z = 1$) в состоянии $2p$ равно $\tau = \frac{1}{A_{21}} \approx 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$.

Так как для атома водорода по орбитальному квантовому числу имеет место вырождение, то эти три линии сольются в одну:

$$\omega_{\text{Бальм}} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Аналогичная картина получается и для серии Пашена:

$$\omega_{\text{Паш}} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где $n = 4, 5, 6, \dots$

Схема энергетических уровней в атоме водорода (с учетом как дискретных уровней, так и непрерывного спектра) представлена на рис. 12.3. На этой схеме наглядно демонстрируется вырождение по l , проявляющееся в слиянии всех уровней с одинаковым n в 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 (рис. 12.3)

$$E^{\text{нон}} = T - E_1 = R\hbar + T,$$

где $T = \frac{m_0 v^2}{2}$ — кинетическая энергия электрона, практически не связанного с ядром. Энергия $E^{\text{нон}}$ 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

$$E_{\text{мин}}^{\text{нон}} = R\hbar = \frac{e_0^2}{2a_0} = 13,5 \text{ эВ.}$$

е) *Учет движения ядра.* До сих пор все наши 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.

С учетом движения ядра оператор Гамильтона системы двух тел — ядра и электрона — записывается в виде

$$H = \frac{1}{2m_0} p_1^2 + \frac{1}{2M} p_2^2 + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), \quad (12.77)$$

где m_0 и M являются соответственно массами электрона и ядра, а \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — их координатами. Энергия взаимодействия электрона с ядром $V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ зависит от относительного радиус-вектора

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2.$$

Введем вектор центра масс системы

$$\mathbf{R} = \frac{m_0 \mathbf{r}_1 + M \mathbf{r}_2}{m_0 + M}$$

и перейдем от переменных \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 , $\mathbf{p}_1 = -i\hbar \nabla_1$, $\mathbf{p}_2 = -i\hbar \nabla_2$ к новым координатам \mathbf{r} , \mathbf{R} и импульсам $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla_r$, $\mathbf{p}_{ц.м.} = -i\hbar \nabla_R$. Для этого необходимо воспользоваться известным правилом дифференцирования сложной функции, например

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \psi = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x_1} \nabla_r \psi + \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial x_1} \nabla_R \psi$$

и т. д. В новых координатах уравнение Шредингера теперь примет вид

$$\left(\frac{1}{2m_{пр}} p^2 + \frac{1}{2(m_0 + M)} p_{ц.м.}^2 + V(r) - E \right) \psi = 0, \quad (12.78)$$

где приведенная масса определяется равенством

$$\frac{1}{m_{пр}} = \frac{1}{m_0} + \frac{1}{M},$$

т. е.

$$m_{пр} = \frac{m_0 M}{M + m_0} \simeq m_0 \left(1 - \frac{m_0}{M} \right). \quad (12.79)$$

Волновая функция ψ , удовлетворяющая уравнению (12.78), может быть записана в виде произведения $\psi = \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{R})$, где $\psi(\mathbf{R})$ описывает свободное движение центра масс

$$\psi(\mathbf{R}) = \text{const } e^{i\mathbf{p}_{ц.м.} \cdot \mathbf{R} / \hbar}.$$

Предполагая, что центр масс покоится, т. е. соответствующий импульс $\mathbf{p}_{ц.м.} = 0$, для функции, описывающей относительное движение $\psi(\mathbf{r})$, находим уравнение

$$\left(\frac{p^2}{2m_{пр}} + V(r) - E \right) \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (12.80)$$

Это уравнение отличается от соответствующего уравнения для атома водорода тем, что вместо массы покоя электрона m_0 следует взять приведенную массу $m_{\text{пр}}$.

Поэтому для спектральных уровней мы получим то же самое выражение, что и для покоящегося ядра с заменой постоянной Ридберга $R = R_\infty = \frac{m_0 e^4}{2\hbar^3}$ для бесконечной массы ядра ($M \rightarrow \infty$) постоянной Ридберга, соответствующей конечной массе ядра M ,

$$R_M = \frac{m_{\text{пр}} e^4}{2\hbar^3} \approx R_\infty \left(1 - \frac{m_0}{M}\right). \quad (12.81)$$

В этом случае несколько изменяются и значения для термов:

$$(nl) = \frac{Z^2 R_\infty}{n^2} \left(1 - \frac{m_0}{M}\right). \quad (12.82)$$

Поэтому частота излучения будет определяться выражением

$$\omega_{nn'} = Z^2 R_\infty \left(1 - \frac{m_0}{M}\right) \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad (12.83)$$

отличающимся от прежнего (см. (12.74)) наличием множителя

$$\left(1 - \frac{m_0}{M}\right).$$

В силу зависимости частоты излучения атомов от массы ядра M 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 отличающиеся значения

$$\frac{M_{\text{хим}} - M_{\text{м. сп}}}{M_{\text{хим}}} \cdot 100\% \cong 0,0145\%. \quad (12.84)$$

На основании этого Берджем и Ментцелем было выдвинуто предположение о существовании изотопа водорода — дейтерия $D = {}^2_1\text{H}$ (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 ${}^1_1\text{H}$, поскольку спектральные линии атомов ${}^2_1\text{H}$ ложатся в другом месте шкалы.

Так же как и водород, дейтерий может вступить в реакцию, образуя, например, так называемую тяжелую воду D_2O . 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

$$\omega_{\text{H}}^{\text{Бальм}} = R_{\infty} \left(1 - \frac{1}{1840}\right) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (12.85)$$

существуют линии (рис. 12.5), расположенные несколько правее и укладывающиеся в формулу *)

$$\omega_{\text{D}}^{\text{Бальм}} = R_{\infty} \left(1 - \frac{1}{3680}\right) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad (12.86)$$

которую нетрудно получить из (12.83), если положить там массу M равной удвоенной массе ядра атома водорода и $Z = 1$.

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 отличается от обыкновенной. В частности, температуры плавления и кипения ее при 1 атм равны соответственно $3,81^{\circ}\text{C}$ и $101,4^{\circ}\text{C}$. Она имеет большую вязкость и хуже 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 соединения 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

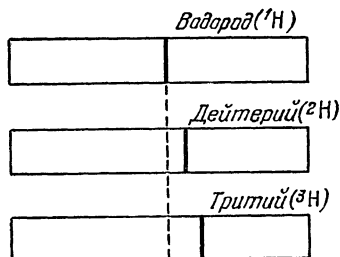


Рис. 12.5. Схема относительного расположения спектральных линий атома водорода и его изотопов.

*) Согласно экспериментальным данным $R_{\infty} = 2\pi c \cdot 109\,737$, $R_{\text{H}} = 2\pi c \times 109\,678$, $R_{\text{D}} = 2\pi c \cdot 109\,707$.

отношение числа атомов ${}^2\text{H}$ к числу атомов водорода ${}^1\text{H}$ равно $1/6800$. Тритий в смеси с дейтерием является важнейшим веществом для осуществления термоядерных реакций.

Спектральные линии атома трития несколько сдвинуты как относительно водородных, так и относительно дейтериевых линий (рис. 12.5) и находятся по формуле

$$\omega_T^{\text{Бальм}} = R_\infty \left(1 - \frac{1}{5520}\right) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right). \quad (12.87)$$

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

$$\omega_{2n_1} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right), \quad (12.88)$$

где n_1 принимает значения

$$n_1 = 5/2, 3, 7/2, 4, 9/2, \dots \quad (12.89)$$

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 $n_1 = 5/2, 7/2, 9/2, \dots$. Вначале для объяснения серии Пикеринга предполагали, что водород на Солнце находится в особом состоянии, так что квантовое число может принимать полуцелые значения. Однако в дальнейшем оказалось, что экспериментальные линии располагаются правее, нежели это следует из формулы (12.85). Поэтому выдвинутое предположение пришлось оставить. Затем была предложена другая гипотеза, согласно которой обнаруженный спектр обязан своим происхождением однократно ионизованному атому гелия ${}^4\text{He}^+$, масса ядра которого $M = 7360m_0$, заряд $Z = 2$, а частоты согласно (12.83) определяются выражением

$$\omega_{\text{He}} = 2^2 R_{\text{He}} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right). \quad (12.90)$$

Полагая здесь $n' = 4$, приводим (12.90) к виду

$$\omega_{\text{He}} = R_{\text{He}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\left(\frac{n}{2}\right)^2}\right), \quad (12.91)$$

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

ионизованного атома гелия (с нормальным значением квантовых чисел), необходимо было найти экспериментальное значение постоянной Ридберга. В случае водорода

$$R_{\text{H}} = R_{\infty} \left(1 - \frac{1}{1840} \right). \quad (12.92)$$

Для атома гелия

$$R_{\text{He}} = R_{\infty} \left(1 - \frac{1}{7360} \right). \quad (12.93)$$

Тщательное изучение этого вопроса спектроскопистами подтвердило для постоянной Ридберга значение (12.93), и тем самым однозначно было доказано, что серия Пикеринга представляет собой спектр ионизованного атома гелия.

ж) Атом водорода в квазиклассическом приближении. В случае эллиптических орбит ($E < 0$) уравнение для радиальной функции атома водорода может быть записано в виде (см. (12.4))

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left(-A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u = 0, \quad (12.94)$$

где $u = rR_l$, значения коэффициентов A и B определены формулой (12.5). Поскольку особенность уравнения (12.94) при $r \rightarrow 0$, определяемая членом $\frac{l(l+1)}{r^2}$, лежит вблизи потенциального барьера, сшивание решений с помощью функции Эйри (см. § 5) не может дать хорошего результата, так как в области $r \rightarrow 0$ нельзя перейти к асимптотике этой функции. Поэтому можно попытаться 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 с помощью замены $r = e^x$ и вводя новую волновую функцию

$$u = e^{x/2} \chi(x),$$

приведем уравнение (12.94) к виду

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} + e^{2x} \left(-A + 2Be^{-x} - (l + 1/2)^2 e^{-2x} \right) \chi = 0. \quad (12.95)$$

К этому уравнению применима аппроксимация ВКБ, и с помощью формулы (5.39) мы можем найти спектр собственных значений

$$\int_{x_1}^{x_2} e^x \left(-A + 2Be^{-x} - (l + 1/2)^2 e^{-2x} \right)^{1/2} dx = \pi \left(n_r + 1/2 \right), \quad (12.96)$$

где $n_r = 0, 1, 2, \dots$ — радиальное квантовое число.

Возвращаясь в последнем интеграле к прежней переменной $r = e^x$, будем иметь

$$\int_{r_1}^{r_2} \left(-A + \frac{2B}{r} - \frac{(l + 1/2)^2}{r^2} \right)^{1/2} dr = \pi(n_r + 1/2), \quad (12.97)$$

где r_1 и $r_2 > r_1$ — корни подынтегральной функции.

Вычисляя последний интеграл (точно), найдем:

$$\pi \left(\frac{B}{\sqrt{A}} - l - 1/2 \right) = \pi(n_r + 1/2). \quad (12.98)$$

Подставим сюда вместо A и B их значения из (12.5) и введем главное квантовое число $n = l + n_r + 1$. Тогда для спектра энергии получим ту же самую формулу, которая была найдена по теории Шредингера (см. (12.32)):

$$\hbar \frac{B}{\sqrt{A}} = \frac{\sqrt{m_0} Z e_0^2}{\sqrt{-2E}} = \hbar n.$$

Этот вывод не является случайным, поскольку в теории Шредингера квантовые уровни получаются в членах, пропорциональных \hbar , а квазиклассический метод позволяет их точно учитывать.

Из формулы (12.97) можно сделать важный вывод о том, что при использовании квазиклассических выражений для центральных сил в орбитальном моменте необходимо сделать замену

$$l(l + 1) \rightarrow (l + 1/2)^2. \quad (12.99)$$

§ 13. АТОМ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Если атом поместить во внешнее постоянное электрическое поле, то его спектральные линии, вообще говоря, могут расщепляться. Такое явление было обнаружено в 1913 г. в опытах Штарка. В этом параграфе построена квантовая теория *эффекта Штарка* для атома водорода.

Внешнее электрическое поле выделяет определенное направление в пространстве. Поэтому решение уравнения Шредингера для атома водорода в электрическом поле удобно искать не в сферических координатах, как в § 12, а в параболических координатах. Рассмотрим вначале решение уравнения Шредингера для атома водорода, разделяя переменные в параболических координатах.

а) Квантование атома водорода в параболических координатах. Вырождение в кулоновском поле по квантовому числу l связано с тем, что переменные в уравнении Шредингера могут

быть разделены не только в сферических координатах, как в любом другом центральном поле, но также и в параболических координатах. Эта возможность является специфической для кулоновского поля.

Если в сферических координатах имелись три коммутирующих оператора H , L^2 и L_z , собственные функции которых определяют полный набор состояний атома водорода, то в параболических координатах мы можем выбрать другую тройку операторов H , ε_z и L_z , которые также, согласно (12.55) и (12.59), коммутируют между собой и, стало быть, сохраняются. Новый набор состояний, задаваемый этими операторами, из-за некоммутативности операторов L^2 и ε_z (см. (12.60)) не будет, очевидно, совпадать с прежним.

Для того чтобы отыскать собственные функции операторов H , ε_z и L_z , запишем уравнение Шредингера для электрона в кулоновском поле ядра

$$V = -\frac{Ze_0^2}{r} = -\frac{2Ze_0^2}{\xi + \eta} \quad (13.1)$$

в параболических координатах с помощью полученного в § 10 выражения (10.16) для лапласиана ∇^2 :

$$\frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{2Ze_0^2}{\xi + \eta} \right) \psi + \left\{ \frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \psi = 0. \quad (13.2)$$

Разделяя переменные

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = f_1(\xi) f_2(\eta) \Phi(\varphi), \quad (13.3)$$

получим для функций Φ , f_1 и f_2 уравнения

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} &= -m^2 \Phi, \\ \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{df_1}{d\xi} \right) + \left[-\frac{A}{4} \xi - \frac{m^2}{4\xi} + B_1 \right] f_1 &= 0, \\ \frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{df_2}{d\eta} \right) + \left[-\frac{A}{4} \eta - \frac{m^2}{4\eta} + B_2 \right] f_2 &= 0, \end{aligned} \quad (13.4)$$

где так же, как и в (12.5),

$$A = -\frac{2m_0 E}{\hbar^2}, \quad (13.5)$$

а m^2 , B_1 и B_2 — постоянные разделения, причем

$$B_1 + B_2 = B = \frac{m_0 Z e_0^2}{\hbar^2}. \quad (13.6)$$

Решение первого из этих уравнений

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad (13.7)$$

при $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ является, очевидно, собственной функцией оператора L_z . Остальные два уравнения после введения новых переменных

$$\rho_1 = \sqrt{A}\xi, \quad \rho_2 = \sqrt{A}\eta \quad (13.8)$$

и параметров

$$\beta_1 = \frac{B_1}{\sqrt{A}}, \quad \beta_2 = \frac{B_2}{\sqrt{A}}, \quad \beta_1 + \beta_2 = \frac{B}{\sqrt{A}} \quad (13.9)$$

запишем в виде

$$\frac{d^2 f_1}{d\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{df_1}{d\rho_1} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\beta_1}{\rho_1} - \frac{m^2}{4\rho_1^2} \right] f_1 = 0, \quad (13.10)$$

и точно такое же уравнение получится для $f_2(\rho_2)$ с параметром β_2 .

Предположим вначале, что $m \geq 0$. Тогда, аналогично тому, как это было сделано при решении уравнения (12.7), отделяем конечные при $\rho_1 \rightarrow \infty$ и $\rho_1 \rightarrow 0$ асимптотики

$$f_1(\rho_1) = e^{-\rho_1/2} \rho_1^{m/2} u_1(\rho_1). \quad (13.11)$$

Функция $u_1(\rho_1)$ удовлетворяет уравнению

$$\rho_1 \frac{d^2 u_1}{d\rho_1^2} + (m+1 - \rho_1) \frac{du_1}{d\rho_1} + \left(\beta_1 - \frac{m+1}{2} \right) u_1 = 0. \quad (13.12)$$

Подобно решению уравнения (12.15) функция u_1 будет полиномом, и характер поведения решения $f_1(\rho_1)$ в нуле и на бесконечности будет определяться множителями перед u_1 в формуле (13.11), если коэффициент в последнем члене уравнения (13.12)

$$\beta_1 - \frac{m+1}{2} = n_1 \quad (13.13)$$

удовлетворяет условию

$$n_1 = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (m \geq 0). \quad (13.14)$$

В этом случае u_1 представляет собой полином Лагерра степени n_1 , определенный равенством (12.36)

$$u_1(\rho_1) = Q_{n_1}^m(\rho_1), \quad (13.15)$$

а n_1 называют *параболическим квантовым числом*.

Второе уравнение для $u_2(\rho_2)$ решается точно так же, и мы получаем

$$u_2(\rho_2) = Q_{n_2}^m(\rho_2), \quad (13.16)$$

где

$$n_2 = \beta_2 - \frac{m+1}{2}, \quad (13.17)$$

причем

$$n_2 = 0, 1, 2, \dots \quad (m \geq 0). \quad (13.18)$$

Аналогично мы могли бы рассмотреть случай отрицательных m , однако проще всего это сделать с помощью соотношения

$$Q_n^m(\rho) = (-1)^m \rho^{-m} Q_{n+m}^{-m}(\rho), \quad (13.19)$$

которое выполняется для полиномов Лагерра (12.36). Тогда этот случай сводится к предыдущему с той разницей, что следует ввести новые квантовые числа \bar{n}_1 и \bar{n}_2 , которые должны быть целыми и неотрицательными:

$$\begin{aligned} \bar{n}_1 &= n_1 + m = 0, 1, 2, \dots, \\ \bar{n}_2 &= n_2 + m = 0, 1, 2, \dots \quad (m < 0). \end{aligned} \quad (13.20)$$

Таким образом, стационарное состояние атома водорода можно задать тремя квантовыми числами: магнитным $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ и двумя параболическими n_1 и n_2 , пределы изменения которых при $m \geq 0$ и $m < 0$ задаются соответственно условиями (13.14), (13.18) и (13.20). Волновая функция, определяющая это состояние, может быть записана в виде

$$\psi_{n_1 n_2 m} = C_{n_1 n_2 m} e^{-\frac{\rho_1 + \rho_2}{2}} (\rho_1 \rho_2)^{m/2} Q_{n_1}^m(\rho_1) Q_{n_2}^m(\rho_2) e^{im\varphi}, \quad (13.21)$$

где $C_{n_1 n_2 m}$ — нормировочный коэффициент.

Складывая (13.13) и (13.17) с учетом (13.9), находим

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = n_1 + n_2 + m + 1 = \bar{n}_1 + \bar{n}_2 - m + 1 = n. \quad (13.22)$$

Отсюда следует, что главное квантовое число n принимает только целые положительные значения $n = 1, 2, 3, \dots$ и, согласно (13.5), определяет уровни энергии, для которых получаем прежнее выражение (12.41). Из равенства (13.22) ясно также, что уровень с номером n вырожден по m и одному из чисел n_1 или n_2 , причем n_1 изменяется в пределах от 0 до $n - m - 1$ при фиксированном значении $m \geq 0$.

Точно так же легко найти изменение квантового числа \bar{n}_1 в пределах от 0 до $n - |m| - 1$ при $m < 0$. Поэтому кратность вырождения равна

$$n + 2 \sum_{m=1}^{n-1} (n - m) = n^2,$$

т. е. она такая же, как и при использовании сферических координат.

Учитывая выражение (10.16) для элемента объема в параболических координатах и вычисляя интегралы по ξ и η так же, как это было сделано в примечании после формулы (12.40), можно доказать ортонормированность функций $\psi_{n_1 n_2 m}$

$$\int d^3x \psi_{n_1' n_2' m'}^* \psi_{n_1 n_2 m} = \delta_{mm'} \delta_{n_1 n_1'} \delta_{n_2 n_2'} \quad (13.23)$$

при соответствующем выборе коэффициента $C_{n_1 n_2 m}$. Вводя функции Лагерра

$$I_{ns}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{n!s!}} e^{-\rho/2} \rho^{\frac{n-s}{2}} Q_s^{n-s}(\rho), \quad (13.24)$$

запишем нормированные волновые функции атома водорода в параболических координатах

$$\psi_{n_1 n_2 m} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{e^{im\phi}}{n^2 \sqrt{\pi}} I_{n_1+m, n_1}(\rho_1) I_{n_2+m, n_2}(\rho_2), \quad (13.25)$$

где $a_0 = \frac{Z}{B} = \frac{\hbar^2}{m_0 e_0^2}$ — радиус первой боровской орбиты.

Покажем теперь, что $\psi_{n_1 n_2 m}$, будучи собственными функциями операторов H и L_z с собственными значениями соответственно E_n и m , удовлетворяют также уравнению

$$\epsilon_z \psi_{n_1 n_2 m} = \lambda \psi_{n_1 n_2 m}, \quad (13.26)$$

т. е. являются собственными функциями оператора проекции эксцентриситета (см. § 12) на ось z . Оператор ϵ_z можно записать в следующем виде:

$$\epsilon_z = \frac{\hbar^2}{Ze_0^2 m_0} \left[z \nabla^2 - (1 + r \nabla) \frac{\partial}{\partial z} \right] + \frac{z}{r}. \quad (13.27)$$

Воспользуемся далее выражением для ∇^2 в параболических координатах (10.16) и соотношением

$$(1 + r \nabla) \frac{\partial}{\partial z} = \frac{2}{\xi + \eta} \left(\xi^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi \frac{\partial}{\partial \xi} - \eta^2 \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right), \quad (13.28)$$

после чего, переходя к новым переменным ρ_1 и ρ_2 (см. (13.8)), получим

$$\epsilon_z = \frac{1}{n} \left[\frac{2\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2} - \frac{1}{\rho_1} \frac{\partial}{\partial \rho_1} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2} + \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial}{\partial \rho_2} \right) - \frac{m^2}{2} \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 \rho_2} \right] + \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 + \rho_2}, \quad (13.29)$$

где мы учли, что оператор ε_z действует на $\psi_{n,n_1,m}$, и поэтому ввели главное квантовое число n , а оператор $-\partial^2/\partial\varphi^2$ заменили его собственным значением m^2 .

Действуя теперь оператором (13.29) на функцию $\psi_{n,n_1,m}$ (13.25) и принимая во внимание уравнения (13.10), которым подчиняются функции I_{n_1+m,n_1} и I_{n_2+m,n_2} , получаем собственное значение

$$\lambda = \frac{n_1 - n_2}{n}. \quad (13.30)$$

Величина λ при заданном n принимает $2n - 1$ значение, изменяясь в пределах

$$-\frac{n-1}{n} \leq \lambda \leq \frac{n-1}{n}. \quad (13.31)$$

Выражение (13.30) для собственного значения λ вектора эксцентриситета ε_z помогает понять физический смысл квантовых чисел n_1 и n_2 . В квазиклассическом приближении вектор ε направлен от фокуса по большой оси эллипса, и поэтому при $n_1 > n_2$ величина $\lambda > 0$, т. е. большая часть орбиты расположена в области $z > 0$, а при $n_1 < n_2$, наоборот, в области $z < 0$.

б) *Эффект Штарка*. Расщепление спектральных линий атома, помещенного в электрическое поле, т. е. эффект Штарка, не нашло 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 \mathcal{E} ($\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_y = 0$, $\mathcal{E}_z = \mathcal{E}$). Тогда энергия взаимодействия электрона с полем \mathcal{E} будет равна

$$V' = -e\mathcal{E}z = e_0z\mathcal{E} \quad (e = -e_0), \quad (13.32)$$

а колебания вдоль оси z будут описываться уравнением

$$m_0\ddot{z} + m_0\omega_0^2z = -e_0\mathcal{E}, \quad (13.33)$$

где m_0 — масса электрона, а ω_0 — круговая частота его колебаний.

Нетрудно видеть, что решение уравнения (13.33) имеет вид

$$z = -\frac{e_0\mathcal{E}}{m_0\omega_0^2} + A \cos(\omega_0 t + \varphi). \quad (13.34)$$

Таким образом, действие постоянной силы $(-e_0\mathcal{E})$ по классической теории приводит лишь к изменению положения точки

равновесия системы, но никоим образом не сказывается 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. § 12), и поэтому состояние с определенной энергией является суперпозицией состояний с различными значениями l . Следовательно, такое состояние не обладает определенной четностью (см. § 10) и среднее значение оператора возмущения (13.32), пропорциональное электрическому дипольному моменту атома, может быть отлично от нуля, что и обуславливает линейный штарк-эффект. Для всех же других атомов вырождение по l отсутствует, дипольный момент равен нулю и линейный эффект Штарка не наблюдается.

Рассмотрим более подробно теорию линейного эффекта Штарка для атома водорода.

Поскольку внешнее электрическое поле \mathcal{E} (в опытах оно имело порядок 10^4 – 10^5 В/см) много меньше внутриатомного, создаваемого ядром и равного

$$\mathcal{E}_{\text{яд}} = \frac{e_0}{a_0^2} \approx 5 \cdot 10^9 \text{ В/см}$$

(здесь a_0 — радиус первой боровской орбиты), для решения поставленной задачи можно использовать теорию возмущений, относящуюся к вырожденному случаю, причем в качестве возмущения мы должны взять потенциальную энергию электрона во внешнем электрическом поле в виде (13.32).

Внешнее электрическое поле выделяет в пространстве направление (ось z), и поэтому для расчета штарк-эффекта удобнее использовать в качестве базисных функций нулевого приближения решения уравнения Шредингера в параболических координатах $\psi_{n_1, n_2, m}$ (13.25). Каждому энергетическому уровню n соответствуют n^2 состояний $\psi_{n_1, n_2, m}$ с квантовыми числами n_1 , n_2 и m , удовлетворяющими условию

$$n_1 + n_2 + m + 1 = n. \quad (13.35)$$

Оператор возмущения (13.32) в параболических координатах

$$V' = \frac{1}{2} e_0 \mathcal{E} (\xi - \eta) \quad (13.36)$$

имеет только диагональные матричные элементы в группе состояний, соответствующих уровню n ,

$$\begin{aligned} \langle n'_1 n'_2 m' | V' | n_1 n_2 m \rangle &= \\ &= \frac{1}{8} e_0 \mathcal{E} \int_0^\infty d\xi \int_0^\infty d\eta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{n'_1 n'_2 m'}^* (\xi^2 - \eta^2) \psi_{n_1 n_2 m} = \\ &= \frac{1}{4} e_0 a_0 \mathcal{E} (v_{n_1 m} - v_{n_2 m}) \delta_{mm'} \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2}. \end{aligned} \quad (13.37)$$

Действительно, диагональность по m очевидна в силу независимости V' от угла φ , а диагональность по параболическим квантовым числам следует из ортогональности функций Лагерра $I_{l+s, s}$

$$\int_0^\infty d\rho I_{l+s', s'}(\rho) I_{l+s, s}(\rho) = \delta_{ss'} \quad (13.38)$$

и условия (13.35).

Интегралы $v_{n_1 m}$ и $v_{n_2 m}$

$$\begin{aligned} v_{n_i m} &= \int_0^\infty \rho^2 I_{n_i + m, n_i}^2(\rho) d\rho = \\ &= \frac{1}{n_i! (n_i + m)!} \int_0^\infty \rho^{2+m} e^{-\rho} [Q_{n_i}^m(\rho)]^2 d\rho \quad (i = 1, 2) \end{aligned} \quad (13.39)$$

вычисляются с помощью метода, примененного в § 12 при нормировке радиальных функций атома водорода. Один из полиномов представляется в виде ряда, а другой — в замкнутой дифференциальной форме (12.36), после чего интегрирование по частям соответствующее число раз дает

$$v_{n_i m} = (2n_i + m + 1)(2n_i + m + 2) + 2(n_i + m)n_i \quad (i = 1, 2). \quad (13.40)$$

Для разности интегралов $v_{n_1 m} - v_{n_2 m}$ с учетом соотношения (13.35) находим

$$v_{n_1 m} - v_{n_2 m} = 6n(n_1 - n_2). \quad (13.41)$$

Поскольку возмущение (13.37) диагонально, то оно не смешивает вырожденные состояния, а лишь расщепляет их, причем величина расщепления определяется средним значением V'

$$E' = \langle V' \rangle. \quad (13.42)$$

Подставляя (13.41) в соотношение (13.37), находим

$$E'_{n\lambda} = \frac{3}{2} e_0 a_0 \mathcal{E} n (n_1 - n_2) = \frac{3}{2} e_0 \mathcal{E} a_0 n^2 \lambda, \quad (13.43)$$

где $\lambda = (n_1 - n_2)/n$ — собственное значение проекции ε_z вектора эксцентриситета. Как видно из данного равенства, величина расщепления уровня n зависит от разности квантовых чисел $n_1 - n_2$ (или от λ), которая принимает, как было показано выше, $2n - 1$ значение от $-(n - 1)$ до $n - 1$. Поэтому электрическое поле расщепляет уровень n на $2n - 1$ подуровней, снимая таким образом n^2 -кратное вырождение не полностью.

Рассмотрим для примера первый возбужденный уровень $n = 2^*$), вырожденный четырехкратно. В отсутствие возмущения его энергия равна

$$E_2^0 = -R\hbar/4, \quad (13.44)$$

а состояния $\psi_{n_1 n_2 m}$ задаются выражениями (13.25). Под влиянием электрического поля данный уровень расщепляется на 3 подуровня, соответствующие значениям $\lambda = \pm 1/2, 0$,

$$E'_{2\lambda} = \pm 3e_0 a_0 \mathcal{E}, \quad 0. \quad (13.45)$$

Таким образом, в состояниях с $m = 0$

$$\begin{aligned} \psi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{20} Y_0^0 - R_{21} Y_1^0), \quad \lambda = \frac{1}{2}, \\ E_{2,1/2} &= -\frac{R\hbar}{4} + 3e_0 a_0 \mathcal{E}, \end{aligned} \quad (13.46)$$

$$\begin{aligned} \psi_{010} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{20} Y_0^0 + R_{21} Y_1^0), \quad \lambda = -\frac{1}{2}, \\ E_{2,-1/2} &= -\frac{R\hbar}{4} - 3e_0 a_0 \mathcal{E} \end{aligned}$$

вырождение снимается, а состояния с $m = \pm 1$

$$\begin{aligned} \psi_{0\pm 1} &= R_{21} Y_1^{\pm 1}, \quad \lambda = 0, \\ E_{20} &= -\frac{R\hbar}{4} \end{aligned} \quad (13.47)$$

остаются вырожденными даже при наличии электрического поля.

Заметим, что если бы мы в качестве базисных состояний выбрали решения невозмущенного уравнения Шредингера ψ_{nlm} , являющиеся собственными функциями операторов L^2 и L_z , то в этом случае возмущение не было бы диагональным. Оно привело бы согласно изложенной в § 8 теории к смешиванию

*) Основной уровень $n = 1$ невырожден и поэтому не будет расщепляться.

невозмущенных состояний, и в результате получились бы правильные комбинации функций ψ_{nim} нулевого приближения и соответствующие им уровни энергии первого приближения теории возмущений, совпадающие с только что полученным результатом (13.46) — (13.47).

Качественно эффект Штарка можно интерпретировать следующим образом: в силу того, что возбужденные состояния не обладают центральной симметрией и не имеют определенной четности, у атома водорода появляется отличный от нуля средний электрический дипольный момент $\langle p \rangle$. Поскольку энергию возмущения (13.32) можно также записать в виде $V' = -(\rho E)$, то, сравнивая это выражение с выражением для поправки к энергии (13.43), получим z -компоненту электрического дипольного момента атома в состоянии (n, λ, m)

$$\langle p_z \rangle = -\frac{3}{2} e_0 a_0 n^2 \lambda. \quad (13.48)$$

В рассматриваемом выше примере с уровнем $n = 2$ в состояниях $\lambda = \pm 1/2$, $m = 0$ электрон находится преимущественно либо в области $z > 0$ (при $\lambda = +1/2$), либо в области $z < 0$ (при $\lambda = -1/2$). Поэтому и дипольный момент в этих состояниях направлен либо против внешнего поля ($\lambda = +1/2$, $\langle p_z \rangle = -3e_0 a_0$), либо вдоль поля ($\lambda = -1/2$, $\langle p_z \rangle = 3e_0 a_0$). В состояниях $\lambda = 0$, $m = \pm 1$ (и определенным значением $l = 1$) дипольный момент равен нулю $\langle p_z \rangle = 0$, и поэтому никакой дополнительной энергии E' не возникает.

Таким образом, причиной, обуславливающей линейный эффект Штарка у атома водорода, является присущий ему в возбужденных состояниях электрический дипольный момент.

Результаты, полученные на основе линейного приближения, 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.

§ 14. УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ЧАСТИЦ СИЛОВЫМ ЦЕНТРОМ

Рассмотрим вначале 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. силу дальнего действия) также в ряде случаев можно включить в рассматриваемое приближение, поскольку, как будет показано ниже, 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.

а) *Борновское приближение.* Допустим, что в течение времени $t \leq 0$ частица была свободной, т.е. двигалась равномерно и прямолинейно с импульсом $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ и энергией

$$E = \frac{p^2}{2m_0} = c\hbar K, \quad \left(K = \frac{k^2}{2k_0}, \quad k_0 = \frac{m_0 c}{\hbar} \right).$$

Пусть, начиная с момента времени $t = 0$, на нее начинает действовать возмущение, характеризуемое потенциальной энергией $V(\mathbf{r})$. Тогда частица обладает определенной вероятностью перейти в другое состояние с импульсом $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}'$ и энергией $E' = c\hbar K'$ ($K' = \frac{k'^2}{2k_0}$), т.е. в результате действия возмущения должно произойти рассеяние частицы.

Волновые функции начального и конечного состояний, описывающие свободное движение (нулевое приближение), будут в этом случае равны

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(t) &= L^{-3/2} e^{-icKt + i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \\ \psi_{\mathbf{k}'}(t) &= L^{-3/2} e^{-icK't + i\mathbf{k}'\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (14.1)$$

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 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

$$\psi = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{k}'} C' e^{-icK't + i\mathbf{k}'\mathbf{r}}, \quad (14.3)$$

где коэффициенты C' зависят от импульсов \mathbf{k}' .

При учете энергии возмущения $V' = V(\mathbf{r})$ решение будем искать по нестационарной теории возмущений, согласно кото-

рой следует предположить, что вероятностные коэффициенты C' должны стать функциями времени. Поскольку в начальный момент времени частица находилась в состоянии \mathbf{k} , мы должны положить

$$C'(t=0) = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}. \quad (14.4)$$

Тогда для коэффициентов $C'(t)$ ($\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$) получаем (см. (8.56))

$$C' = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt e^{ict} (K' - K) V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}, \quad (14.5)$$

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

$$C'(t) = \frac{1}{L^3} V_{\mathbf{x}} \frac{1 - e^{ict} (K' - K)}{c\hbar (K' - K)},$$

где

$$V_{\mathbf{x}} = \int e^{i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3x, \quad \mathbf{x} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'. \quad (14.6)$$

Отсюда для вероятности перехода имеем

$$\omega = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mathbf{k}'} |C'|^2 = \frac{1}{L^6} \sum_{\mathbf{k}'} |V_{\mathbf{x}}|^2 \frac{2 \sin ct (K' - K)}{c\hbar^2 (K' - K)}. \quad (14.7)$$

Учитывая далее равенство

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin ct (K' - K)}{\pi (K' - K)} = \delta(K' - K), \quad (14.8)$$

мы приведем (14.7) к виду

$$\omega = \frac{2\pi}{L^6 c \hbar^2} \sum_{\mathbf{k}'} |V_{\mathbf{x}}|^2 \delta(K' - K). \quad (14.9)$$

Наличие δ -функции под знаком суммы приводит к сохранению энергии рассеивающейся частицы, т. е. $K' = K$. Такое рассеяние называется *упругим* *).

При переходе в равенстве (14.9) от суммы к интегралу мы должны использовать соотношение

$$\sum_{\mathbf{k}'} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \int k'^2 dk' d\Omega = \int k_0 k' dK' d\Omega. \quad (14.10)$$

*) В качестве примера неупругого рассеяния можно привести тормозное излучение, когда при рассеянии электрон испускает фотон, благодаря чему $K' < K$.

Обычно рассеяние характеризуют эффективным сечением, равным отношению вероятности перехода w к числу частиц N , падающих в единицу времени на единицу поверхности $S=1 \text{ см}^2$, перпендикулярной падающему пучку частиц — потоку частиц. На эту поверхность в единицу времени, очевидно, попадут те частицы, которые расположены от нее на расстоянии, не превышающем значения 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:

$$\sigma = \frac{w}{N} = \oint \sigma(\vartheta, \varphi) d\Omega, \quad (14.12)$$

где подынтегральное выражение, характеризующее число рассеянных частиц, попадающих в телесный угол $d\Omega$ ($d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$) (ϑ и φ — сферические углы рассеяния, т. е. вектора \mathbf{k}), называется *дифференциальным эффективным сечением*. Оно определяется выражением

$$\sigma(\vartheta, \varphi) = \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |V_*|^2. \quad (14.13)$$

В частности, когда рассеивающий центр обладает сферической симметрией, имеем

$$V_* = \int_0^\infty V(r) r^2 dr \oint e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}'} d\Omega',$$

где $d\Omega'$ — телесный угол в пространстве вектора \mathbf{r} , в то время как в формуле (14.12) $d\Omega$ — телесный угол в пространстве вектора \mathbf{k}' .

Интегрируя последнее выражение по телесному углу, найдем

$$V_* = \frac{4\pi}{\kappa} \int_0^\infty r \sin \kappa r \cdot V(r) dr.$$

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

$$f(\theta) = -\frac{2m_0}{\hbar^2 \kappa} \int_0^{\infty} r \sin \kappa r \cdot V(r) dr \quad (14.15)$$

называется *амплитудой рассеяния*.

Формула (14.14) описывает упругое рассеяние частиц в первом приближении теории возмущений, которое 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 $\sigma(\theta)$, найденное по методу теории возмущений, имеет определенные границы применимости. В случае короткодействующих сил (ядерные силы, нейтральный атом, непроницаемая сфера и т. д.), которыми 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 геометрического сечения области действия этих сил (если при этом не возникает резонансного рассеяния, см. ниже). Поэтому для короткодействующих сил находим следующее *условие применимости* метода теории возмущений:

$$\sigma < \sigma', \quad (14.16)$$

где

$$\sigma' \sim \pi a^2.$$

б) Рассеяние на потенциале Юкавы. Как известно, потенциальная энергия взаимодействия, введенная Юкавой, имеет следующий вид:

$$V = -A \frac{e^{-k_0 r}}{r}, \quad (14.17)$$

где A — некоторая постоянная, а величина $\frac{1}{k_0} = a$ представляет собой 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) нейтральный атомом потенциальную энергию, следующую из модели Томаса — Ферми, можно аппроксимировать выражением (14.17) *).

В последнем случае величина $A = Ze_0^2$ (где Z — порядковый номер атома), а эффективный радиус атома в модели Томаса — Ферми равен (см. ниже (25.66))

$$a = \frac{\gamma a_0}{Z^{1/3}}, \quad (14.19)$$

где γ — коэффициент порядка единицы.

Наконец, полагая $a \rightarrow \infty$, получаем потенциал кулоновского поля ядра, который также можно рассматривать как частный случай выражения (14.17).

Подставляя (14.17) в формулу (14.14) и учитывая, что

$$\int_0^{\infty} r \sin \kappa r \cdot V(r) dr = -A \int_0^{\infty} \sin \kappa r \cdot e^{-k_0 r} dr = -A \frac{\kappa}{\kappa^2 + k_0^2},$$

приходим к следующему выражению для дифференциального эффективного сечения упругого рассеяния:

$$\sigma(\theta) = \frac{4m_0^2 A^2 a^4}{\hbar^4 (\kappa^2 a^2 + 1)^2}. \quad (14.20)$$

Здесь согласно (14.14а)

$$\kappa^2 = 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 4 \frac{p^2}{\hbar^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (14.21)$$

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), при этом величина $\sigma(\theta)$ не будет зависеть от угла θ и становится равной

$$\sigma(\theta) = \frac{4m_0^2 A^2 a^4}{\hbar^4}. \quad (14.22)$$

*) 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.

Независимость сечения рассеяния от угла ϑ (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 α -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 ϑ , 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 сказаться 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:

$$\sigma_{\vartheta \rightarrow 0}(\vartheta) = 4\gamma^4 a_0^2 Z^{2/3} \sim a_0^2 Z^{2/3}. \quad (14.26)$$

Для полного эффективного сечения согласно (14.21) после интегрирования по углу ϑ 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:

$$\gamma_1 = \frac{m_0 a A}{\hbar^2} \ll 1 \quad \text{при} \quad ka \ll 1, \quad (14.28)$$

$$\gamma_2 = \frac{m_0 A}{\hbar^2 k} \ll 1 \quad \text{при} \quad ka \gg 1^*), \quad (14.29)$$

т. е. при $ka \ll 1$ параметром разложения является величина γ_1 , а при $ka \gg 1$ — величина γ_2 . Только при этих условиях мы можем ограничиться борновским приближением. В противном случае следует использовать более точные методы решения задачи (см. ниже).

в) *Парциальные эффективные сечения.* Для того чтобы найти эффективное сечение рассеяния не только при малых, но и при больших значениях γ_1 и γ_2 (см. (14.27), (14.28), (14.29)), мы должны искать решение в виде суммы парциальных эффективных сечений, каждое из которых зависит от орбитального квантового числа l . Тогда мы должны прежде всего падающую плоскую волну

$$\psi_{\text{пад}} = e^{ikz} = e^{ikr \cos \vartheta} \quad (14.30)$$

для частиц, распространяющихся вдоль оси z со скоростью $v = \frac{\hbar k}{m_0}$, разложить по сферическим волнам, т. е. согласно (11.52) представить в виде

$$e^{ikz} \approx \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)}{kr} P_l(\cos \vartheta). \quad (14.31)$$

Для частицы в потенциальном поле $V(r)$ асимптотическое выражение для волновой функции следующее (см. (11.45) и (11.58)):

$$\psi_{\text{ас}} \approx \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos \vartheta) \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right)}{kr}, \quad (14.32)$$

*) 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

$$\gamma_2 = \frac{Z\alpha}{\beta} \ll 1,$$

где $\alpha = \frac{e_0^2}{c\hbar} = \frac{1}{137}$ — постоянная тонкой структуры.

причем в первом приближении фазу δ_l можно определить формулой (11.60). Однако в некоторых частных случаях она может быть найдена более точно (см. ниже).

Рассеянная волна, очевидно, определяется формулой

$$\psi_{\text{расс}} = \psi_{\text{ас}} - \psi_{\text{пад}} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2ik} P_l(\cos \vartheta) \times \\ \times \left\{ e^{i \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right)} [C_l e^{i \delta_l} - i^l (2l+1)] - e^{-i \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right)} [C_l e^{-i \delta_l} - i^l (2l+1)] \right\}.$$

Неизвестный коэффициент C_l может быть найден из условия, что функция $\psi_{\text{расс}}$ 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

$$C_l = i^l (2l+1) e^{i \delta_l},$$

и для рассеянной волны получим

$$\psi_{\text{расс}} = \frac{f(\vartheta)}{r} e^{ikr}.$$

Функция $f(\vartheta)$ является *амплитудой рассеяния* (см. (14.15)), для которой по точной теории находим

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i \delta_l} - 1) P_l(\cos \vartheta). \quad (14.33)$$

Как известно, дифференциальное эффективное сечение, характеризующее рассеяние частиц на угол ϑ , равно отношению вероятности рассеянной частице пройти в единицу времени через элемент сферической поверхности $dS = r^2 d\Omega$

$$dW_{\text{расс}} = v \psi_{\text{расс}}^* \psi_{\text{расс}} r^2 d\Omega = v |f(\vartheta)|^2 d\Omega$$

к падающему потоку, т. е. 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

$$d\sigma = \frac{dW_{\text{расс}}}{W_{\text{пад}}} = |f(\vartheta)|^2 2\pi \sin \vartheta d\vartheta. \quad (14.34)$$

Здесь, предполагая аксиальную симметрию рассеивающего поля, мы положили телесный угол равным

$$d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta.$$

Подставляя сюда полученное значение для амплитуды рассеяния и учитывая при интегрировании по углам условие ортогональности для полиномов Лежандра

$$\int_0^\pi P_l(\cos \vartheta) P_{l'}(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'},$$

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 $l=0$ имеем s -рассеяние, при $l=1$ имеем p -рассеяние и т. д.

Сопоставляя друг с другом формулы (14.35) и (14.33), а также учитывая, что $P_l(1) = 1$, докажем так называемую *оптическую теорему*

$$\sigma = \frac{2\pi}{ik} [f(0) - f^*(0)] = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(0),$$

устанавливающую связь между полным эффективным сечением σ и мнимой частью (Im) амплитуды $f(\vartheta)$, соответствующей рассеянию вперед, т. е. $\vartheta = 0$.

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:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \delta_l P_l(\cos \vartheta); \quad (14.35b)$$

2) для δ_l имеет место приближение (11.60), 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 (14.35б), 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

$$\frac{1}{k} \sum_{l=0}^\infty (2l+1) P_l(\cos \theta) J_{l+1/2}^2(kr) = \frac{2}{\pi} \frac{\sin \kappa r}{\kappa}, \quad (14.38)$$

где

$$\kappa = 2k \sin \frac{\theta}{2},$$

амплитуду рассеяния (14.35б) можно привести к виду, найденному в борновском приближении (см. (14.15)):

$$f(\theta) = -\frac{2m_0}{\kappa \hbar^2} \int_0^\infty r \sin \kappa r \cdot V(r) dr. \quad (14.39)$$

г) *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 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 его 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

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \gg 2a. \quad (14.41)$$

Прежде всего с помощью приближенной формулы (11.60) найдем фазу δ_l рассеяния в зависимости от l .

При малых значениях $kr \leq ka$ функцию Бесселя, входящую в (11.60), мы можем представить в виде

$$J_{l+1/2}(kr) \approx \left(\frac{kr}{2}\right)^{l+1/2} \frac{1}{\Gamma(l+3/2)} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(kr)^{l+1/2} 2^l l!}{(2l+1)!}. \quad (14.42)$$

Тогда для фазы δ_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 δ_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 σ 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 (11.53) 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

$$u = rR_0, \quad k^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} E, \quad \kappa'^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - E) = \kappa^2 - k^2. \quad (14.47)$$

Кроме того, мы введем условие, что

$$V_0 > E > 0. \quad (14.48)$$

Решение уравнений (14.46) можем записать в виде

$$\begin{aligned} u &= A \sin(kr + \delta_0) & \text{при } r > a, \\ u &= B \operatorname{sh} \kappa' r & \text{при } r < a. \end{aligned} \quad (14.49)$$

Решения выбраны таким образом, чтобы функция u при $r \rightarrow 0$ обратилась в нуль.

Приравнивая на границе области $r = a$ волновые функции и их производные, легко сможем найти искомую s -фазу

$$\delta_0 = \text{arctg} \left(\frac{ka}{\kappa'a} \text{th} \kappa'a \right) - ka. \quad (14.50)$$

Последнее выражение мы можем упростить при $\kappa a \gg ka$ ($V_0 \gg E$):

$$\delta_0 \approx ka \left(\frac{\text{th} \kappa a}{\kappa a} - 1 \right). \quad (14.50a)$$

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:

$$\sigma_0 = 4\pi a^2 \left(\frac{\text{th} \kappa a}{\kappa a} - 1 \right)^2. \quad (14.52)$$

В случае

$$\kappa a \ll 1 \quad (14.53)$$

можно положить

$$\frac{\text{th} \kappa a}{\kappa a} \approx 1 - \frac{1}{3}(\kappa a)^2.$$

Тогда, подставляя последнее выражение в (14.52), найдем эффективное сечение для σ_0 , соответствующее борновскому приближению (см. (14.45)).

При $\kappa a \gg 1$ (например $V_0 \rightarrow \infty$) эффективное сечение (14.52) достигает своего максимального значения

$$\left(\frac{\text{th} \kappa a}{\kappa a} = \frac{1}{\kappa a} \rightarrow 0 \right)$$

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 ($\sigma_{\text{кл}} = \pi a^2$).

Причина этого, на первый взгляд парадоксального, результата заключается в том, что рассеяние следует учитывать дважды: первый раз — непроницаемой сферой (классический результат); второй раз — в теневой области, возникающей благодаря тому, что рассеивающая сфера вырезает в пучке падающих частиц цилиндр с основанием πa^2 и нарушает равномерность распространения плоской волны.

Если бы рассеивались классические 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 будет происходить новое их рассеяние. Это и увеличивает значение 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 $\sigma = 2\pi a^2$.

Выражение (14.54) не может быть получено в борновском приближении. Отсюда мы получаем критерий применимости борновского приближения

$$ka \ll 1, \text{ или } \frac{2m_0 V_0 a^2}{\hbar^2} \ll 1,$$

который для случая $ka \ll 1$ 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 $\kappa \rightarrow i\kappa$.

Тогда для определения нулевой фазы вместо (14.50) находим выражение

$$\delta_0 = \text{arctg} \left(\frac{\kappa a}{\kappa' a} \text{tg} \kappa' a \right) - \kappa a, \quad (14.55)$$

где

$$\kappa'^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 + E) = \kappa^2 + k^2.$$

Сопоставляя формулы (14.55) и (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 $\frac{\text{th} \kappa' a}{\kappa' a}$ монотонно убывает, в то время как соответствующая величина в случае потенциальной ямы $\frac{\text{tg} \kappa' a}{\kappa' a}$ начинает изменяться периодически в пределах от 0 до ∞ . В частности, при $\kappa' a = \frac{\pi}{2}$ фаза обращается в $\frac{\pi}{2}$ ($\sin \delta_0 = 1$), а для эффективного сечения (14.35), соответствующего s -волне, мы получаем резонансное значение

$$\sigma_0 = \frac{4\pi a^2}{k^2 a^2},$$

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 и от потенциалов других короткодействующих сил.

д) *Рассеяние в кулоновском поле.* Рассмотрим теперь рассеяние потока частиц с зарядом $Z'e_0$ в поле ядра с зарядом Ze_0 . Энергия взаимодействия в этом случае определяется законом Кулона

$$V(r) = \frac{ZZ'e_0^2}{r}. \quad (14.56)$$

Этот потенциал, в отличие от короткодействующих потенциалов типа потенциала Юкавы (14.17), слабо убывает с расстоянием r , что приводит, как мы увидим ниже, к существенным особенностям в поведении волновой функции в асимптотической области больших r .

Задаче о рассеянии в кулоновском поле (14.56) в классическом случае соответствуют гиперболические орбиты и, соответственно, положительные значения энергии частицы $E > 0$. В квантовой механике эта задача, так же как и проблема Кеплера для $E < 0$ (см. § 12), может быть решена точно.

Поскольку рассеяние предполагает аксиальную симметрию относительно направления падающих частиц (ось z), то удобнее перейти от сферических координат r, ϑ, φ к параболическим

$$\begin{aligned} \xi &= r + z = r(1 + \cos \vartheta), \\ \eta &= r - z = r(1 - \cos \vartheta), \\ \varphi &= \arctg \frac{y}{x}, \end{aligned} \quad (14.57)$$

в которых, как было показано в § 13, уравнение Шредингера в случае кулоновского поля также допускает разделение переменных.

Для аксиально-симметричного решения уравнения Шредингера угловая часть волновой функции $\Phi(\varphi)$ не должна зависеть от φ , и поэтому мы положим

$$\Phi(\varphi) = \text{const} = 1, \quad (14.58)$$

и, таким образом, полная волновая функция ψ может быть представлена в виде произведения

$$\psi = f_1(\xi) f_2(\eta), \quad (14.59)$$

где функции $f_1(\xi)$ и $f_2(\eta)$ удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{df_1}{d\xi} \right) + \left[\frac{k^2}{4} \xi + B_1 \right] f_1 &= 0, \\ \frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{df_2}{d\eta} \right) + \left[\frac{k^2}{4} \eta + B_2 \right] f_2 &= 0. \end{aligned} \quad (14.60)$$

В этих уравнениях $k = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}}$, $E > 0$, а постоянные разделения B_1 и B_2 связаны соотношением

$$B_1 + B_2 = -m_0 \frac{ZZ'e_0^2}{\hbar^2}. \quad (14.61)$$

Будем искать частное решение уравнений (14.60), которое для волновой функции ψ (14.59) при $z \rightarrow -\infty$ обеспечивает следующее асимптотическое поведение:

$$\psi \simeq e^{ikz}, \quad z \rightarrow -\infty, \quad (14.62)$$

что соответствует плоской волне, падающей из бесконечности в положительном направлении оси z на кулоновский центр. В параболических координатах это условие примет вид

$$\psi \simeq e^{ik(\xi - \eta)/2} \quad (14.63)$$

при $\eta \rightarrow \infty$ и произвольных значениях ξ .

Поэтому для $f_1(\xi)$ выбираем частное решение

$$f_1(\xi) = e^{i\xi \frac{k}{2}}, \quad (14.64)$$

которое удовлетворяет первому уравнению (14.60), если постоянную разделения B_1 положить равной

$$B_1 = -\frac{i}{2} k. \quad (14.65)$$

При этом, для того чтобы обеспечить асимптотическое условие (14.63), функция $f_2(\eta)$ должна вести себя следующим образом:

$$f_2(\eta) \simeq e^{-ik \frac{\eta}{2}}, \quad \eta \rightarrow \infty. \quad (14.66)$$

Во втором уравнении (14.60) вместо η введем новую безразмерную переменную

$$\rho = k\eta \quad (14.67)$$

и будем в соответствии с условием (14.66) искать его решение в форме

$$f_2(\rho) = e^{-i \frac{\rho}{2}} u(\rho). \quad (14.68)$$

Тогда для определения неизвестной функции $u(\rho)$ получаем уравнение

$$\rho u'' + (1 - i\rho)u' - \gamma u = 0,$$

где

$$\gamma = \frac{ZZ'e^2 m_0}{\hbar^2 k}. \quad (14.69)$$

Этому уравнению удовлетворяет вырожденная гипергеометрическая функция (см. также (12.29))

$$\Phi(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha}{\beta} \frac{x}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)} \frac{x^2}{2!} + \dots \quad (14.70)$$

при следующих значениях параметров α , β и аргумента x :

$$\alpha = -i\gamma, \quad \beta = 1, \quad x = i\rho. \quad (14.71)$$

Таким образом, для волновой функции ψ получим частное решение

$$\psi = C e^{ik \frac{\xi}{2}} e^{-i \frac{\rho}{2}} \Phi(-i\gamma, 1, i\rho) \quad (14.72)$$

с неопределенной пока нормировочной константой C . Это решение конечно при $\rho = 0$, а его поведение при $\rho \rightarrow \infty$ определяется асимптотикой функции Φ в соответствующей области. В § 12 была приведена асимптотическая формула (12.30) для вырожденной гипергеометрической функции $\Phi(\alpha, \beta, x)$ при $|x| \rightarrow \infty$. Применяя эту формулу в случае (14.71), следует иметь в виду, что величины x и $-x$ при воздействии в степень берутся с наименьшими по величине значениями аргумента, т. е.

$$\begin{aligned} (-x)^{-\alpha} &= e^{\pi \frac{\gamma}{2}} e^{i\gamma \ln \rho}, \\ x^{\alpha-\beta} &= -\frac{i}{\rho} e^{\pi \frac{\gamma}{2}} e^{-i\gamma \ln \rho}. \end{aligned} \quad (14.73)$$

Учитывая эти равенства, с помощью разложения (12.30) находим при $\rho \gg 1$

$$\begin{aligned} \Phi(-i\gamma, 1, i\rho) &\simeq \frac{e^{\pi \frac{\gamma}{2}}}{\Gamma(1+i\gamma)} e^{i\gamma \ln \rho} \left[1 + \frac{\gamma^2}{i\rho} + \dots \right] - \\ &- \frac{e^{\pi \frac{\gamma}{2}}}{\Gamma(1-i\gamma)} \frac{\gamma}{\rho} e^{i\rho - i\gamma \ln \rho} \left[1 + \frac{(1+i\gamma)^2}{i\rho} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (14.74)$$

Воспользуемся этим результатом, чтобы найти асимптотическое значение ψ -функции (14.72) при $z \rightarrow -\infty$ ($\rho \rightarrow +\infty$):

$$\psi \simeq C \frac{e^{\pi \frac{\gamma}{2}}}{\Gamma(1+i\gamma)} e^{ikz + i\gamma \ln \rho}. \quad (14.75)$$

Как видно из этой формулы, в показателе экспоненты возникает дополнительный логарифмический член $i\gamma \ln \rho$, который искажает плоскую волну даже на бесконечности. Полагая

$$C = e^{-\pi \frac{\gamma}{2}} \Gamma(1+i\gamma), \quad (14.76)$$

получим, что требуемое асимптотическое условие (14.62) удовлетворяется с точностью до кулоновского логарифма $\gamma \ln \rho$.

Найдем теперь асимптотическое поведение ψ -функции (14.72) при $r \rightarrow \infty$, включая в рассмотрение, таким образом, не только прошедшую, но и рассеянную волну. В этом случае ($\eta = \infty \Rightarrow r - z \rightarrow \infty$) также применима асимптотика (14.74), с помощью которой, переходя к исходным переменным r и θ и учитывая (14.76), будем иметь при $r \rightarrow \infty$:

$$\psi \simeq \left[1 + \frac{\gamma^2}{ikr(1 - \cos \theta)} + \dots \right] e^{ikz + i\gamma \ln kr(1 - \cos \theta)} - \frac{\Gamma(1 + i\gamma)}{\Gamma(1 - i\gamma)} \frac{\gamma}{2kr \sin^2 \frac{\theta}{2}} e^{ikr - i\gamma \ln kr(1 - \cos \theta)} \left[1 + \frac{(1 + i\gamma)^2}{ikr(1 - \cos \theta)} + \dots \right]. \quad (14.77)$$

Ясно, что это разложение применимо для не слишком малых углов рассеяния θ , т. е. когда

$$\frac{\gamma^2}{kr(1 - \cos \theta)} \ll 1, \quad \frac{1}{kr(1 - \cos \theta)} \ll 1. \quad (14.78)$$

Это ограничение, однако, ослабляется с ростом r и на очень больших расстояниях от кулоновского центра становится практически несущественным.

Отбрасывая малые члены в квадратных скобках (14.77) с учетом неравенств (14.78), можно записать волновую функцию в виде суммы

$$\psi \simeq e^{ikz + i\gamma \ln [kr(1 - \cos \theta)]} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr - i\gamma \ln 2kr}, \quad (14.79)$$

где первое слагаемое представляет собой прошедшую волну (не плоскую, а искаженную логарифмическим членом), а второе слагаемое — рассеянную сферическую волну, также искаженную кулоновским логарифмом, зависящим от r . Амплитуда рассеяния $f(\theta)$ в кулоновском поле согласно (14.77) равна

$$f(\theta) = - \frac{\Gamma(1 + i\gamma)}{\Gamma(1 - i\gamma)} \frac{\gamma e^{-i\gamma \ln \sin^2 \frac{\theta}{2}}}{2k \sin^2 \frac{\theta}{2}}. \quad (14.80)$$

Если определить дифференциальное эффективное сечение рассеяния по общей формуле (14.34)

$$d\sigma = |f(\theta)|^2 d\Omega,$$

то зависимость от логарифмической фазы исчезает, и мы найдем

$$d\sigma = \frac{\gamma^2}{4k^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}} d\Omega = \frac{(ZZ')^2 e_0^4 m_0^2}{4p^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}} d\Omega, \quad (14.81)$$

т. е. формулу Резерфорда (14.24) для рассеяния заряда $Z'e_0$ в кулоновском поле заряда Ze_0 .

Полученная нами волновая функция (14.79) в отличие от случая короткодействующего центра (14.30), (14.32) содержит дополнительную логарифмическую зависимость от r и ϑ . Поэтому при выводе разложения амплитуды рассеяния (14.80) по сферическим волнам (14.33) в кулоновском случае эта зависимость должна быть учтена.

Рассмотрим интеграл S_l от произведения амплитуды $f(\vartheta)$ (14.80) на полином Лежандра $P_l(\cos \vartheta)$:

$$ik \int_{\vartheta_0}^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta f(\vartheta) P_l(\cos \vartheta) = \\ = -i\gamma \frac{\Gamma(1+i\gamma)}{\Gamma(1-i\gamma)} 2^{i\gamma} \int_{-1}^{\cos \vartheta_0} dx (1-x)^{-1-i\gamma} P_l(x) = S_l, \quad (14.82)$$

где в качестве нижнего предела интеграла по ϑ мы выбрали некоторый малый угол $\vartheta_0 \ll 1$ такой, чтобы для всех $\vartheta > \vartheta_0$ выполнялись неравенства (14.78), обеспечивающие асимптотическое разложение волновой функции.

Умножив правую и левую части равенства (14.82) на $P_l(\cos \vartheta')$ при $\vartheta' > \vartheta_0$ и просуммировав по l с помощью условия полноты полиномов Лежандра

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\cos \vartheta) P_l(\cos \vartheta') = \delta(\cos \vartheta - \cos \vartheta'), \quad (14.83)$$

запишем амплитуду в форме

$$f(\vartheta) = \frac{1}{ik} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} S_l P_l(\cos \vartheta), \quad (14.84)$$

причем здесь угол $\vartheta > \vartheta_0$.

Однако для того чтобы получить разложение $f(\vartheta)$ по полиномам Лежандра в виде (14.33), мы должны исключить зависимость от угла ϑ_0 в интеграле S_l путем перехода к пределу $\vartheta_0 \rightarrow 0$. Такой переход непосредственно в интеграле (14.82) приводит к неопределенности вида $\vartheta_0^{-2i\gamma}$, связанной с неприменимостью выражения (14.80) для амплитуды $f(\vartheta)$ при $\vartheta = 0$. Мы можем обойти эту трудность с помощью следующего приема. Заменим γ в интеграле (14.82) комплексной величиной, содержащей малую мнимую добавку $\gamma \rightarrow \gamma + i\varepsilon$, причем $\varepsilon > 0$. Тогда, перейдя к пре-

делу $\vartheta_0 \rightarrow 0$, вычислим интеграл по x

$$\int_{-1}^1 dx (1-x)^{-1+\varepsilon-i\gamma} P_l(x), \quad (14.85)$$

после чего устремим ε к нулю.

Представим полином $P_l(x)$ в дифференциальной форме

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (x^2 - 1)^l}{dx^l}$$

и возьмем интеграл l раз по частям. Тогда вместо (14.85) получим

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dx (1-x)^\lambda P_l(x) &= \\ &= (-1)^l \frac{\lambda(\lambda-1)\dots(\lambda-l+1)}{2^l l!} \int_{-1}^1 (1-x)^\lambda (1+x)^l dx, \end{aligned} \quad (14.86)$$

где $\lambda = -1 + \varepsilon - i\gamma$.

Воспользуемся далее известным интегралом

$$\int_{-1}^1 (1-x)^\lambda (1+x)^l dx = 2^{l+\lambda+1} \frac{\Gamma(l+1)\Gamma(\lambda+1)}{\Gamma(\lambda+l+2)},$$

справедливым, когда $\text{Re } \lambda > -1$ (Re — действительная часть). Подставим этот интеграл в выражение (14.86) и устремим ε к нулю; это дает

$$\int_{-1}^1 dx (1-x)^{-1-i\gamma+\varepsilon} P_l(x) = \frac{2^{-i\gamma} (1+i\gamma)(2+i\gamma)\dots(l+i\gamma)\Gamma(-i\gamma)}{\Gamma(l+1-i\gamma)}. \quad (14.87)$$

Поскольку $-i\gamma\Gamma(-i\gamma) = \Gamma(1-i\gamma)$, то окончательно найдем

$$S_l = \frac{\Gamma(l+1+i\gamma)}{\Gamma(l+1-i\gamma)}. \quad (14.88)$$

Таким образом, разложение амплитуды может быть записано в виде

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{\Gamma(l+1+i\gamma)}{\Gamma(l+1-i\gamma)} P_l(\cos \vartheta), \quad (14.89)$$

причем оно справедливо при $\vartheta > 0$. Как видно, это разложение соответствует общей формуле (14.33), при применении которой

нужно учесть, что согласно (14.83) при $\theta \neq 0$

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) = 0.$$

Сравнивая (14.89) и (14.33), определяем фазу рассеяния δ_l :

$$\delta_l = -\arg \Gamma(l+1 - i\gamma). \quad (14.90)$$

Нужно, однако, учитывать, что фаза δ_l отличается от полной фазы рассеяния на величину кулоновского логарифма (см. (14.79)), который растет с ростом r , но не зависит от l .

Если бы мы с самого начала искали решение уравнения Шредингера с определенным орбитальным моментом l , то уравнение для радиальной функции $u = rR_l$ можно было бы записать в виде

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{2\gamma k}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u = 0. \quad (14.91)$$

При больших значениях r , когда можно пренебречь величинами порядка $\frac{u}{r^2}$, асимптотическое решение уравнения (14.91) принимает вид

$$R_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin \left(kr - \gamma \ln 2kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l \right)}{r}. \quad (14.92)$$

В этом нетрудно убедиться, если подставить последнее выражение в (14.91). Тогда сократится не только основной член, пропорциональный u , но благодаря введению фазы $\gamma \ln 2kr$ и член, пропорциональный $\frac{u}{r}$. Фазу $\frac{\pi l}{2}$ мы написали для того, чтобы при $\gamma = 0$ величина δ_l также обратилась в нуль, поскольку асимптотическое решение (14.92) должно перейти в асимптотическое решение для свободной частицы.

Для того чтобы найти фазу δ_l , мы должны прежде всего написать точное решение уравнения (14.91), которое имело бы место как при малых, так и при больших значениях r . Это решение может быть записано через вырожденную гипергеометрическую функцию $\Phi(\alpha, \beta, y)$ (14.70) при помощи соотношения

$$R_l = \text{const } r^l e^{-ikr} \Phi(l+1 - i\gamma, 2l+2, 2ikr).$$

Затем следует учесть поведение функции Φ при $r \rightarrow \infty$, которое следует из асимптотической формулы (12.30). Тогда найдем, что

$$R_l \underset{r \rightarrow \infty}{=} \frac{\text{const}}{r} \left[\frac{e^{i \left(kr - \frac{\pi}{2} l - \gamma \ln 2kr \right)}}{i\Gamma(l+1 - i\gamma)} - \frac{e^{-i \left(kr - \frac{\pi}{2} l - \gamma \ln 2kr \right)}}{i\Gamma(l+1 + i\gamma)} \right].$$

Далее, полагая

$$\Gamma(l+1 \mp i\gamma) = |\Gamma(l+1 - i\gamma)| e^{\mp i\delta_l},$$

где

$$\delta_l = -\arg \Gamma(l+1 - i\gamma), \quad (14.93)$$

получаем асимптотическую формулу (14.92), но уже с заданной фазой δ_l , которая совпадает с выведенным выше значением (14.90).

В случае, когда $|l - i\gamma| \gg 1$, воспользовавшись формулой Стирлинга

$$|\Gamma(l+1 - i\gamma)| e^{-i\delta_l} \approx \sqrt{2\pi} \left(\frac{l+1/2 - i\gamma}{e} \right)^{l+1/2 - i\gamma},$$

можно найти для фазы значение

$$\delta_l \approx (l+1/2) \operatorname{arctg} \frac{\gamma}{l+1/2} + \gamma (\ln \sqrt{(l+1/2)^2 + \gamma^2} - 1). \quad (14.94)$$

Как и следовало ожидать, при $\gamma \rightarrow 0$ (отсутствие кулоновских сил) $\delta_l \rightarrow 0$.

§ 15. МЕТОД РЕДЖЕ В ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ

а) *Понятие о полюсах Редже.* При исследовании движения частиц в центрально-симметричном поле и в задаче о рассеянии весьма плодотворным оказался метод Редже, который заключается в том, чтобы рассматривать волновую функцию и амплитуду рассеяния как функции комплексной переменной орбитального момента l . Покажем, как с помощью метода Редже может быть установлена связь между задачей о рассеянии и проблемой отыскания дискретных уровней энергии связанных состояний в поле $V(r)$.

Запишем уравнение Шредингера (11.53) для радиальной функции $u = rR(r)$ в центрально-симметричном поле $V(r)$

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{2m_0}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u_l = 0, \quad (15.1)$$

где

$$k^2 = 2m_0 E / \hbar^2.$$

Общий вид решения этого уравнения при малых r , когда можно пренебречь членом $k^2 - 2m_0 V(r) / \hbar^2$, таков (см. (12.12)):

$$u_l \underset{r \rightarrow 0}{\simeq} C_1 r^{l+1} + C_2 r^{-l}.$$

Исключим неограниченно возрастающее при $r = 0$ решение, полагая $C_2 = 0$, и выберем $C_1 = 1$, тогда

$$u_l \simeq r^{l+1}, \quad r \rightarrow 0. \quad (15.2)$$

Будем считать, что величина l может принимать также и произвольные комплексные значения, тогда выделить второе решение на фоне первого можно только, если

$$\operatorname{Re}(l + 1) > \operatorname{Re}(-l),$$

где Re — действительная часть, т. е.

$$\operatorname{Re}(l + 1/2) > 0. \quad (15.3)$$

Если же $\operatorname{Re}(l + 1/2) < 0$, то второе решение убывает быстрее первого и его всегда можно добавить к первому, не изменяя характера асимптотического поведения функции u_l при малых r . Ясно, что в этом случае теряется однозначность выбора решения. Итак, уравнение (15.1) и граничное условие (15.2) с учетом (15.3) определяют функцию u_l единственным образом.

Рассмотрим теперь асимптотическое поведение u_l при больших значениях r . При $r \rightarrow \infty$ потенциал $V(r) \rightarrow 0$ и в уравнении (15.1) можно пренебречь членами, пропорциональными $V(r)$ и $l(l + 1)/r^2$, тогда

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + k^2 u_l = 0. \quad (15.4)$$

Общее решение этого уравнения

$$u_l \underset{r \rightarrow \infty}{=} f_l(k^2) e^{-ikr} + g_l(k^2) e^{ikr} \quad (15.5)$$

описывает асимптотическое поведение любого решения уравнения (15.1) и, в частности, искомого, удовлетворяющего граничному условию (15.2). При этом считается, что поле $V(r)$ убывает на бесконечности быстрее кулоновского.

Поскольку уравнение (15.1) и граничное условие (15.2) содержат зависимость от параметра l аналитическим образом, то решение $u_l(r)$ также должно быть аналитической функцией переменной l . При вещественном l и $k^2 > 0$ из вещественности функции u_l следует, что

$$g_l = f_l^*. \quad (15.6)$$

Если же l комплексно, то из условия (15.2) получаем

$$u_{l^*}(r) = u_l^*(r), \quad (15.7)$$

и поэтому в случае $k^2 > 0$ соотношение (15.6) заменяется следующим:

$$g_{l^*} = f_l^*. \quad (15.8)$$

С другой стороны, согласно полученному ранее выражению (14.32) функцию $u_l = rR_l$ при $r \rightarrow \infty$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} u_l(r) &= C_l \sin \left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l \right) = \\ &= -\frac{C_l}{2i} e^{-i\pi l/2 + i\delta_l} (e^{-ikr} - e^{-i\pi l + 2i\delta_l} e^{ikr}). \end{aligned} \quad (15.9)$$

При этом необходимо отметить, что для комплексных значений l фаза δ_l уже не будет вещественной.

Сравнивая (15.9) с (15.5), для функции

$$S_l = e^{2i\delta_l}, \quad (15.10)$$

входящей в разложение (14.33) амплитуды рассеяния $f(\theta)$ по парциальным волнам, получим следующее выражение:

$$S_l = e^{2i\delta_l} = -\frac{g_l}{f_l} e^{i\pi}, \quad (15.11)$$

определяющее аналитическое продолжение функции S_l на комплексную область переменной l . Учитывая связь (15.8) при комплексных l , вместо условия $|S_l|^2 = 1$ будем иметь

$$S_l S_{l^*}^* = 1. \quad (15.12)$$

Функция $u_l(r)$, а вместе с ней f_l и g_l представляют собой, как уже отмечалось, аналитические функции l в полуплоскости $\text{Re } l > -1/2$. Поэтому функция S_l в этой же области не может иметь никаких особенностей, кроме полюсов в тех точках, где f_l обращается в нуль:

$$f_l(k^2) = 0. \quad (15.13)$$

Решения этого уравнения будем нумеровать индексом i :

$$l = \alpha_i(k^2). \quad (15.14)$$

Полюсы функции S_l в комплексной l -плоскости обычно называются *полюсами Редже*. Функции $\alpha_i(k^2)$, определяющие движение полюсов Редже в l -плоскости при изменении энергии, называются *траекториями Редже*.

Покажем теперь, что при $k^2 > 0$ полюсы Редже расположены в верхней полуплоскости $\text{Im } l > 0$. Для этого запишем уравнение (15.1) и аналогичное уравнение с комплексно-сопряженным значением l .

Умножив первое уравнение на u_{l^*} , а второе на u_l , вычтем одно из другого:

$$u_{l^*} \frac{d^2 u_l}{dr^2} - u_l \frac{d^2 u_{l^*}}{dr^2} = (l - l^*)(l + l^* + 1) \frac{u_l u_{l^*}}{r^2}. \quad (15.15)$$

Принтегрируем это равенство по r в пределах от 0 до ∞ , учитывая, что

$$\int_0^{\infty} \left(u_{l^*} \frac{d^2 u_l}{dr^2} - u_l \frac{d^2 u_{l^*}}{dr^2} \right) dr = \left(u_{l^*} \frac{du_l}{dr} - u_l \frac{du_{l^*}}{dr} \right) \Big|_0^{\infty}.$$

Подстановка нижнего предела $r=0$, благодаря условию $\text{Re } l > -1/2$, дает нуль, а на верхнем пределе подставляем асимптотическое выражение (15.5)

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_{l^*} \frac{du_l}{dr} - u_l \frac{du_{l^*}}{dr} = 2ik (g_l f_{l^*} - g_{l^*} f_l).$$

Принимая во внимание соотношение (15.7), в результате находим

$$2 \text{Im } l \cdot \text{Re} (l + 1/2) \int_0^{\infty} \frac{|u_l|^2}{r^2} dr = k (g_l f_{l^*} - g_{l^*} f_l). \quad (15.16)$$

Интеграл в левой части равенства сходится, так как на нижнем пределе согласно (15.2) и (15.3) имеем

$$\frac{|u_l|^2}{r^2} \simeq r^{2l}, \quad \text{Re } 2l > -1,$$

а на верхнем пределе u_l при $k^2 > 0$ осциллирует по закону (15.5).

Пусть l лежит на траектории Редже $l = \alpha_i(k^2)$ при $k^2 > 0$, т. е. $E > 0$, что соответствует несвязанным состояниям в задаче о рассеянии. Тогда, вспоминая равенство (15.8) и принимая во внимание, что на траекториях Редже $f_l = 0$, получим

$$2 \text{Im } l \cdot \text{Re} (l + 1/2) \int_0^{\infty} \frac{|u_l|^2}{r^2} dr = k |g_l|^2. \quad (15.17)$$

Отсюда, очевидно, следует неравенство $\text{Im } l > 0$, если $k > 0$ и $\text{Re } l > -1/2$.

Рассмотрим теперь траектории Редже в области отрицательных энергий $E < 0$, когда $k^2 < 0$ и следует положить

$$k = i\kappa, \quad \kappa > 0. \quad (15.18)$$

В этом случае вместо решения (15.5) будем иметь при $r \rightarrow \infty$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_l(r) = g_l (-\kappa^2) e^{-\kappa r} + f_l (-\kappa^2) e^{\kappa r}. \quad (15.19)$$

На траектории Редже $l = \alpha_i(-\kappa^2)$ коэффициент $f_l(-\kappa^2) = 0$, поэтому экспоненциально возрастающее решение отсутствует и

остается только затухающее при $r \rightarrow \infty$ решение

$$u_l(r) = g_l e^{-\kappa r}. \quad (15.20)$$

Условие (15.7) при $k = i\kappa$ ($\kappa > 0$) дает

$$g_{l^*} = g_l^*, \quad f_{l^*} = f_l^*$$

и тогда из соотношения (15.16), в котором сходимость интеграла очевидна из равенства (15.20), следует $\text{Im } l = 0$, т. е. в этом случае полюсы Редже лежат на вещественной оси.

При изменении вдоль вещественной оси величина $l = \alpha_i(-\kappa^2)$ может принимать физические значения, т. е. равняться целому неотрицательному числу

$$l = \alpha_i(-\kappa^2) = 0, 1, 2, \dots \quad (15.21)$$

При этих значениях l функция $u_l(r)$ описывает связанные состояния системы, затухающие на бесконечности согласно (15.20) и отвечающие дискретным уровням энергии $E < 0$, которые определяются из уравнения (15.21). На одной траектории с номером i может лежать несколько связанных состояний, отвечающих значениям $l = 0, 1, 2, \dots$. Они образуют семейство, характеризуемое квантовым числом i .

Полученные таким образом уровни энергии системы должны совпадать со спектром энергии, задаваемым решением уравнения Шредингера.

Рассмотрим в качестве примера кулоновское поле, в котором, как было показано выше (см. (14.88)):

$$S_l = \frac{\Gamma(l+1+i\gamma)}{\Gamma(l+1-i\gamma)}, \quad (15.22)$$

где $\gamma = ZZ'e_0^2 m_0 / \hbar^2 k$. Как известно, гамма-функция обращается в нуль, когда ее аргумент равен целому отрицательному числу или нулю. Поэтому полюсы функции (15.22) будут лежать на траекториях

$$l+1-i\gamma = -n_r = 0, -1, -2, \dots \quad (15.23)$$

Как видно, на каждой траектории Редже имеется бесконечное число связанных состояний, которые характеризуются общим квантовым числом n_r , т. е. числом нулей радиальной функции R_l , и разными значениями l , так что при $l = 0, 1, 2, \dots$ находим $n_r + l + 1 = n = 1, 2, 3, \dots$

Пусть заряд ядра $Z > 0$, а заряд частицы $Z' = -1$ (электрон). Поскольку

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

то из уравнения (15.23) получаем энергетический спектр водородоподобного атома (12.41)

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

Таким образом, наряду с уравнением Шредингера мы получаем эквивалентный ему способ описания стационарных связанных состояний по траекториям Редже.

б) *Резонансы*. Заметим, что, помимо связанных состояний, полюсы Редже могут определять и так называемые квазистационарные состояния, или *резонансы*. Им отвечают комплексные значения «энергии»

$$E = E_0 - i\hbar\lambda/2, \quad (15.24)$$

где $E_0 > 0$, а малая величина $\lambda > 0$ равняется вероятности распада резонанса, поскольку квадрат модуля волновой функции, равный вероятности исходного состояния ω_0 :

$$\omega_0 = |\psi|^2 = \text{const } e^{-\lambda t},$$

оказывается экспоненциально убывающим с течением времени (см. также § 5, формула (5.130)). При этом в асимптотическом при $r \rightarrow \infty$ решении остается только расходящаяся волна

$$u_l \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} g_l e^{ikr}, \quad k = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}},$$

что как раз и соответствует тому, что в результате распада частица уходит на бесконечность.

Для того чтобы определить постоянную распада λ , предположим, что траектория Редже проходит недалеко от действительной оси рядом с физическим значением момента l_l — целым и положительным:

$$\alpha(E_0) = l_0 = l_l + i l_{II}, \quad (15.25)$$

где $l_l = \text{Re } \alpha(E_0) = 0, 1, 2, \dots$, а мнимая добавка l_{II} , согласно доказанному выше, положительна ($l_{II} > 0$) и при этом $l_{II} \ll 1$.

Тогда вблизи полюса l_0 имеем разложение

$$f_l(E) \simeq \left(\frac{\partial f_l}{\partial l}\right)_0 (l - l_0) + \left(\frac{\partial f_l}{\partial E}\right)_0 (E - E_0). \quad (15.26)$$

На траектории Редже $f_{l_0}(E_0) = 0$, очевидно,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_0 dl + \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_0 dE = 0,$$

т. е.

$$\frac{(\partial f / \partial E)_0}{(\partial f / \partial l)_0} = - \left(\frac{\partial l}{\partial E}\right)_0 = - \frac{\partial \alpha}{\partial E_0}.$$

Тогда в гочках $l = l_I = 0, 1, 2, \dots$ имеем

$$f_l(E) = \left(\frac{\partial f_l}{\partial E} \right)_0 \left[E - E_0 + il_{II} / \left(\frac{\partial \alpha}{\partial E_0} \right) \right]. \quad (15.27)$$

Как видно из этого соотношения, нулям функции $f_l(E)$ соответствуют комплексные значения энергии вида (15.24), причем величина λ равняется

$$\lambda = 2l_{II} / \hbar \left(\frac{\partial \alpha}{\partial E_0} \right). \quad (15.28)$$

Для того чтобы состояние было затухающим во времени, производная $\partial \alpha / \partial E_0$ должна быть положительной.

Таким образом, траектория Редже, проходя через положительные целые значения l на вещественной оси при отрицательных значениях энергии, определяет связанные состояния. С ростом энергии, когда она становится положительной, траектория Редже выходит в комплексную верхнюю полуплоскость $\text{Im } l > 0$ и, проходя вблизи физических значений l , может обеспечивать появление резонансных состояний.

Метод комплексных полюсов Редже, некоторые применения которого в нерелятивистской квантовой механике мы только что продемонстрировали, в настоящее время находит широкое применение в физике высоких энергий. При этом оказывается возможным не только обобщить классификацию связанных состояний и резонансов по траекториям Редже для систематики элементарных частиц, но также и сделать весьма существенные выводы об асимптотическом поведении сечений реакций частиц при высоких энергиях.

§ 16. АТОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Напишем уравнение Шредингера при наличии не только статического электрического поля (скалярный потенциал Φ), 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

$$\mathbf{p} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (16.2)$$

— кинетический импульс.

Для того чтобы сделать переход к квантовому уравнению, мы должны, как обычно, в (16.1) вместо импульса \mathbf{p} подставить оператор

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} = -i\hbar \nabla$$

и подействовать операторным выражением на волновую функцию ψ (см. также (2.33)):

$$\left[E - \frac{1}{2m_0} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\Phi \right] \psi = 0. \quad (16.3)$$

Раскроем далее соотношение

$$\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = \left(\mathbf{p}^2 - \frac{e}{c} (\mathbf{pA}) - \frac{e}{c} (\mathbf{Ap}) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right) \psi,$$

где мы в линейном приближении имеем право отбросить члены второго порядка малости $e^2 \mathbf{A}^2 / c^2$, а для статического магнитного поля ($\text{div } \mathbf{A} = 0$) можно положить

$$(\mathbf{pA}) \psi = (\mathbf{Ap}) \psi.$$

Тогда уравнение Шредингера для электрона при наличии не только электрического, но и магнитного поля принимает форму

$$\left(E - \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + \frac{e}{m_0 c} (\mathbf{Ap}) - e\Phi \right) \psi = 0. \quad (16.4)$$

а) *Эффект Зеемана.* В 1896 г. Зееман обнаружил, что спектральные линии атомов, помещенных в магнитное поле, расщепляются на несколько компонент. Это явление получило название *эффекта Зеемана*.

С тех пор эффект Зеемана играет большую роль в исследовании строения атома и в особенности 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

$$\begin{aligned} e\Phi &= -\frac{Ze_0^2}{r}, & \mathcal{H}_x &= \mathcal{H}_y = 0, & \mathcal{H}_z &= \mathcal{H}, \\ A_x &= -y\mathcal{H}/2, & A_y &= x\mathcal{H}/2, \end{aligned} \quad (16.5)$$

находим

$$\frac{e}{m_0 c} (\mathbf{Ap}) = \frac{e\mathcal{H}}{2m_0 c} \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\frac{e_0 \mathcal{H}}{2m_0 c} L_z,$$

где оператор проекции момента на ось z равен

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}.$$

Подставляя последние соотношения в (16.4), запишем уравнение Шредингера для атома в постоянном магнитном поле

$$\left\{ \nabla^2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{e_0 \mathcal{H}}{2m_0 c} L_z + \frac{Z e_0^2}{r} \right) \right\} \psi = 0. \quad (16.6)$$

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. (10.67)), а $R_{nl}(r)$ — радиальная составляющая функции водородоподобного атома (см. (12.37)).

В этом нетрудно убедиться, если учесть соотношение $L_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m$, с помощью которого (16.6) можно привести к виду

$$\left\{ \nabla^2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E' + \frac{Z e_0^2}{r} \right) \right\} \psi = 0, \quad (16.8)$$

где

$$E' = E - \hbar \frac{e_0 \mathcal{H}}{2m_0 c} m. \quad (16.9)$$

Уравнение (16.8) точно совпадает по математической форме с уравнением Шредингера для водородоподобного атома, собственные функции которого описываются формулой (16.7), а для определения собственных значений имеем соотношение

$$E'_n = - \frac{\hbar R Z^2}{n^2}.$$

Отсюда находим энергию водородоподобного атома, помещенного в магнитном поле,

$$E_{nm} = - \frac{R \hbar Z^2}{n^2} + \frac{e_0 \mathcal{H} \hbar}{2m_0 c} m. \quad (16.10)$$

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

$$o = \frac{e_0 \mathcal{H}}{2m_0 c}. \quad (16.11a)$$

Отсюда видно, что на частоту спектра водородоподобного атома

$$\omega_{nn'} = R Z^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

должно накладываться зеемановское расщепление спектральных линий, которое, учитывая правила отбора для магнитного квантового числа ($\Delta m = 0, \pm 1$), дает триплет (*нормальный эффект Зеемана*)

$$\Delta\omega = 0 \Delta m = 0, \pm 0.$$

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 две линии (по направлению поля, так как несмещенная компонента, обязанная колебаниям вдоль оси z , должна отсутствовать).

Заметим, однако, что нормальное зеемановское расщепление спектральных линий (триплеты и дублеты) встречается сравнительно редко, а именно, в следующих случаях: 1) в сильных магнитных полях (эффект Пашена — Бака); 2) когда суммарный 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. При этом так называемое спин-орбитальное взаимодействие приводит к возникновению мультиплетной структуры спектра атома, и приложенное магнитное поле расщепляет отдельные компоненты мультиплетов. Это расщепление не нарушит мультиплетную структуру, если энергия расщепления будет меньше расстояния между компонентами мультиплета. Для этого необходимо, чтобы магнитное поле не было слишком сильным. Теория аномального эффекта Зеемана может быть построена только на основе уравнения Дирака, что и будет сделано в § 20.

В теории, не учитывающей спин электрона, 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

$$\Delta E^{\text{магн}} = - (\mu \mathcal{H}) = - \mu_z \mathcal{H} = \frac{e_0 \hbar}{2m_0 c} m \mathcal{H}.$$

Отсюда для орбитального момента получаем значение

$$\mu_z = - \mu_0 m, \quad (16.12)$$

где элементарный магнитный момент

$$\mu_0 = \frac{e_0 \hbar}{2m_0 c} \simeq 9,3 \cdot 10^{-21} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1}$$

получил название *магнетона Бора*.

Магнетону Бора должны быть кратны все магнитные моменты атомов.

Принимая во внимание, что для проекции механического момента на ось z мы имеем

$$L_z = \hbar m,$$

находим соотношение между моментами (гиромагнитное отношение)

$$\frac{\mu_z}{L_z} = - \frac{e_0}{2m_0c}, \quad (16.13)$$

известное также и из классических соображений.

б) *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 г.) 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 механике), было найдено равным не единице, а двум ($g = 2$).

В опытах Штерна и Герлаха (1921 г.) 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 величины μ 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

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2}, \quad (16.17)$$

т. е. квантовое число, которое характеризует проекцию спина на ось z , должно принимать не целые, а полуцелые значения ($m_s = \pm 1/2$). Характерное отличие целых (например, орбитального l , 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 $s=1/2$ мы имеем два состояния: $m_s = +1/2, -1/2$; при $s=3/2$ — 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, что возможны два 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 $g=2$, то 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.

в) *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 с внешним магнитным полем \mathcal{H} :

$$V^{\text{II}} = -(\mu\mathcal{H}). \quad (16.19)$$

Тогда стационарное уравнение Шредингера принимает вид:

$$\{E - H^{\text{III}} + (\mu\mathcal{H})\} \psi = 0, \quad (16.20)$$

где гамильтониан уравнения Шредингера

$$H^{\text{III}} = \frac{1}{2m_0} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi. \quad (16.21)$$

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 ψ 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 ψ две волновые функции Ψ_1 и Ψ_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 Ψ 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 μ_0 — магнетон Бора, σ' — 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 σ'_i (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.

1) Квадрат каждой матрицы равен единице:

$$\sigma_1'^2 = \sigma_2'^2 = \sigma_3'^2 = I', \quad (16.27)$$

где через I' обозначена двухрядная единичная матрица $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$.

2) Различные матрицы антикоммутируют 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

$$\left\{ (E - H^{\text{Ш}}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \mu_0 \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \mathcal{H}_x + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \mathcal{H}_y + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \mathcal{H}_z \right] \right\} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (16.29)$$

Это матричное уравнение эквивалентно системе двух обычных уравнений:

$$\begin{aligned} (E - H^{\text{Ш}} - \mu_0 \mathcal{H}_z) \Psi_1 - \mu_0 (\mathcal{H}_x - i\mathcal{H}_y) \Psi_2 &= 0, \\ (E - H^{\text{Ш}} + \mu_0 \mathcal{H}_z) \Psi_2 - \mu_0 (\mathcal{H}_x + i\mathcal{H}_y) \Psi_1 &= 0. \end{aligned} \quad (16.30)$$

В частности, рассмотрим случай движения электрона в магнитном поле, направленном по оси z ($\mathcal{H}_x = \mathcal{H}_y = 0$, $\mathcal{H}_z = \mathcal{H}$). Учитывая при этом гамильтониан уравнения Шредингера при наличии магнитного поля (16.8), находим для описания движе-

ния электрона два уравнения:

$$\begin{cases} \left\{ E + e_0\Phi - \mu_0\mathcal{H}m - \mu_0\mathcal{H} - \frac{p^2}{2m_0} \right\} \Psi_1 = 0, \\ \left\{ E + e_0\Phi - \mu_0\mathcal{H}m + \mu_0\mathcal{H} - \frac{p^2}{2m_0} \right\} \Psi_2 = 0, \end{cases} \quad (16.31)$$

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

$$\begin{cases} \left(E + e_0\Phi - \mu_0\mathcal{H} - \frac{p^2}{2m_0} \right) \Psi_1 = 0, \\ \left(E + e_0\Phi + \mu_0\mathcal{H} - \frac{p^2}{2m_0} \right) \Psi_2 = 0, \end{cases} \quad (16.32)$$

т. е. волновая функция Ψ_1 описывает состояние, в котором собственный механический момент электрона (т. е. спин) направлен по оси z , а волновая функция Ψ_2 — против оси z . Эти две возможные ориентации собственного магнитного момента, направленного антипараллельно механическому, и наблюдались в опытах Штерна и Герлаха.

В качестве функции Ψ^+ 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 Ψ есть матрица — столбец, то Ψ^+ 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,

$$\Psi^+\sigma'_3\Psi = (\Psi_1^*\Psi_2^*) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \Psi_1^*\Psi_1 - \Psi_2^*\Psi_2, \quad (16.34)$$

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

$$\mu = -\frac{e_0\hbar}{2m_0c} \sigma',$$

а также соотношение между собственными магнитным и механическим моментами, которое следует из экспериментов Эйнштейна — де Гааза

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e_0}{m_0 c} \mathbf{S},$$

находим, что

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}', \quad (16.35)$$

т. е. в согласии с другими опытными фактами проекция механического момента на ось z равна $\pm \hbar/2$.

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. (10.75) и (10.76)), которые были операторами, составленными из производных.

Заметим также, что в теории Паули абсолютное значение собственных механического и магнитного моментов вводится по существу эмпирически.

г) *Разделение спиновых и координатных функций.* Рассмотрим движение электрона в однородном магнитном поле \mathcal{H} . Покажем, что в этом случае решение уравнения Паули распадается на произведение координатной и спиновой частей.

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

$$i \hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H^{\text{III}} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (16.38)$$

а спиновая часть волновой функции может быть найдена из уравнения

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \end{pmatrix} = \mu_0 (\boldsymbol{\sigma}' \mathcal{H}) \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \end{pmatrix}. \quad (16.39)$$

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

$$\begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \end{pmatrix} = e^{-\frac{i}{\hbar} E_s t} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}, \quad (16.41)$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} (E - E_s) t} \psi(\mathbf{r}). \quad (16.42)$$

Тогда для определения не зависящих от времени частей волновой функции, а также энергии E_s имеем

$$(E - E_s) \psi = H^{\text{III}} \psi, \quad (16.43)$$

$$E_s \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \mu_0 (\sigma' \mathcal{H}) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}. \quad (16.44)$$

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

$$\lambda = \frac{1}{2}, \quad C \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \lambda = -\frac{1}{2}, \quad C \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (16.48)$$

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

$$E_s = \mu_0 \mathcal{H} \quad \text{для} \quad \lambda = \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad E_s = -\mu_0 \mathcal{H} \quad \text{для} \quad \lambda = -\frac{1}{2}. \quad (16.49)$$

д) *Электрон в магнитном поле.* Предположим, что электрическое поле равняется нулю, т. е. $\Phi = 0$, и имеется постоянное и однородное магнитное поле \mathcal{H} . В этом случае уравнение Шредингера для электрона, так же как и в задаче Кеплера, может быть решено точно. При этом спиновая часть волновой функции и соответствующий член в энергии определяется формулами (16.48) и (16.49), полученными в предыдущем п. г).

Рассмотрим уравнение Шредингера (16.3), в котором положим $\Phi = 0$, и, кроме линейных, учтем также квадратичные члены по вектор-потенциалу \mathbf{A} . Тогда с помощью соотношений (16.5), в которых для потенциальной энергии следует взять значение заряда ядра $Z = 0$, получим следующее уравнение:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + \frac{e_0^2 \mathcal{H}^2}{8m_0 c^2} (x^2 + y^2) + \frac{e_0 \mathcal{H}}{2m_0 c} L_z \right\} \psi = E\psi. \quad (16.50)$$

Решение этого уравнения, в которое вектор-потенциал \mathbf{A} подставлен в симметричном виде (16.5), необходимо искать в цилиндрических координатах r, φ, z . Они связаны с декартовыми координатами x, y, z соотношениями

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi, \quad z = z, \quad (16.51)$$

так что

$$r^2 = x^2 + y^2. \quad (16.52)$$

Принимая во внимание общие формулы для лапласиана в криволинейных координатах (10.14), в цилиндрических координатах с помощью (16.51) уравнение (16.50) запишем в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \gamma^2 r^2 + 2l\gamma \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \psi = E\psi, \quad (16.53)$$

где $\gamma = e_0 \mathcal{H} / 2\hbar c$.

Решение последнего уравнения ищем в виде, явно учитывающем разделение переменных:

$$\psi = \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{ik_3 z}}{\sqrt{L}} R(r), \quad (16.54)$$

где l — азимутальное квантовое число, принимающее значения $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, k_3 — проекция волнового вектора на ось z . Тогда для определения радиальной функции $R(r)$ получаем уравнение

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l^2}{r^2} - 2\gamma l - \gamma^2 r^2 + \frac{2m_0 E}{\hbar^2} - k_3^2 \right) R = 0, \quad (16.55)$$

которое можно привести к более удобной форме, вводя безразмерную переменную $\rho = \gamma r^2$:

$$\left(\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{d}{d\rho} + \lambda - \frac{l}{2} - \frac{\rho}{4} - \frac{l^2}{4\rho} \right) R = 0, \quad (16.56)$$

где

$$\lambda = \frac{2m_0E - \hbar^2 k_3^2}{4\gamma\hbar^2}. \quad (16.57)$$

Будем вначале считать, что орбитальное число $l \geq 0$, тогда решение уравнения (16.56), учитывая асимптотическое поведение радиальной функции

$$R \sim e^{-\rho/2} \quad (\rho \rightarrow \infty), \quad R \sim \rho^{l/2} \quad (\rho \rightarrow 0), \quad (16.58)$$

может быть выражено через функции Лагерра, введенные в § 13 (см. (13.24)). Таким образом, решение (16.56), конечное в нуле и на бесконечности, будет следующим:

$$R_{ns}(\rho) = \text{const } I_{ns}(\rho), \quad (16.59)$$

где функция Лагерра равна

$$I_{ns}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{n!s!}} e^{-\rho/2} \rho^{\frac{n-s}{2}} Q_s^{n-s}(\rho), \quad (16.60)$$

а Q_s^{n-s} — полином Лагерра (см. (12.36)).

Решение (16.59) характеризуется радиальным квантовым числом $s = 0, 1, 2, \dots$, задающим степень полинома Q_s^{n-s} . При этом для того чтобы остающаяся после выделения асимптотик (16.58) функция была полиномом, как было показано в § 12, коэффициенты уравнения (16.56) должны быть связаны с s соотношением

$$\lambda - \frac{l}{2} - \frac{l+1}{2} = s, \quad (16.61)$$

т. е. $\lambda = l + s + \frac{1}{2} = n + \frac{1}{2}$, где $n = l, l+1, l+2, \dots$ — главное квантовое число. Подставляя сюда значение λ из (16.57), получим уравнение для энергии

$$\frac{2m_0E - \hbar^2 k_3^2}{4\gamma\hbar^2} = n + \frac{1}{2}. \quad (16.62)$$

Из последнего равенства находим спектр энергий электрона в магнитном поле

$$E = \hbar\Omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m_0}, \quad (16.63)$$

где $\Omega = e_0\mathcal{H}/m_0c$ — циклотронная частота, а $\hbar k_3$ — значения (непрерывные) проекции импульса на ось z вдоль направления магнитного поля ($-\infty < k_3 < \infty$).

Первое слагаемое в формуле (16.63)

$$E_{\perp} = \hbar\Omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (16.64)$$

представляет собой энергию поперечного движения, которая, в отличие от энергии свободного продольного движения $\hbar^2 k_3^2 / 2m_0$, квантуется. Таким образом, для поперечной энергии в магнитном поле мы получаем дискретные уровни (Ландау, 1930 г.), которые задаются главным квантовым числом n (уровни Ландау).

Полное нормированное на единицу решение уравнения Шредингера для электрона в магнитном поле, после объединения равенств (16.54) и (16.59) и введения нормировочной постоянной $\text{const} = \sqrt{2\gamma}$, принимает вид

$$\psi_{nsk} = \frac{e^{i\ell\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{ik_3 z}}{\sqrt{L}} \sqrt{2\gamma} I_{ns}(\gamma r^2). \quad (16.65)$$

Отсюда видно, что спектр энергий (16.63) вырожден, так как он не зависит от радиального квантового числа s , входящего в волновую функцию (16.65). Это вырождение физически связано с тем обстоятельством, что в классическом случае в однородном магнитном поле при заданной энергии E фиксируется только радиус орбиты вращения, но не центр орбиты.

Смысл квантовых чисел n и s выясняется при переходе к классическому пределу. Для этого запишем классическое соотношение между радиусом и скоростью при движении в магнитном поле, предполагая, что продольное движение отсутствует ($k_3 = 0$):

$$\frac{m_0 v^2}{R} = \frac{e_0}{c} \mathcal{H} v. \quad (16.66)$$

Отсюда находим выражение для энергии

$$E_{\perp} = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{(e_0 \mathcal{H} R)^2}{2m_0 c^2},$$

сравнивая которое с квантовой формулой (16.64), получим:

$$R = \sqrt{\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma}}. \quad (16.67)$$

Вычислим теперь среднее квадратичное расстояние электрона от начала координат в состоянии ψ_{nsk} :

$$\langle r^2 \rangle = \int \psi_{nsk}^* r^2 \psi_{nsk} d^3x = \frac{n + s + 1}{\gamma}. \quad (16.68)$$

При получении этого равенства необходимо использовать соотношение для функции Лагерра $I_{ns}(x)$:

$$x I_{ns} = (n + s) I_{ns} - 2(x I'_{ns} + \sqrt{ns} I_{n-1, s-1})$$

и учесть условие ортонормированности (13.38). Результат (16.68) можно интерпретировать следующим образом. Пусть классическое движение происходит по макроскопической круговой траектории с радиусом R , центр которой отстоит от начала координат на расстоянии a и лежит на оси x . Тогда уравнение траектории электрона будет иметь вид

$$r^2 = R^2 + a^2 + 2aR \cos \varphi. \quad (16.69)$$

Среднее квадратичное расстояние в этом классическом случае будет равно

$$\overline{r^2} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi (R^2 + a^2 + 2aR \cos \varphi) d\varphi = R^2 + a^2. \quad (16.70)$$

Заметим теперь, что волновая функция $\psi_{n_s k_s}$ описывает состояние электрона, симметричное относительно оси z , проходящей через начало координат. Поэтому, сравнивая классическое (16.70) и квантовое (16.68) средние для r^2 , мы можем заключить, что квантовое число s связано со среднеквадратичным расстоянием a между началом координат и центрами круговых траекторий, расположенных симметрично относительно оси z и соответствующих классическому движению, т. е.

$$a^2 = \frac{s + 1/2}{iV}. \quad (16.71)$$

Заметим, что при $l = n - s > 0$ начало координат будет лежать внутри круговой орбиты ($R > a$), а при $l = n - s < 0$ — вне ее ($R < a$).

Состояния с отрицательными $l = -1, -2, -3, \dots$ также можно описать с помощью решения (16.65), если учесть соотношение для полиномов Лагерра

$$Q_s^l(\rho) = (-1)^l \rho^{|l|} Q_{s-|l|}^{|l|}(\rho). \quad (16.72)$$

В этом случае необходимо, чтобы нижний индекс, т. е. степень полинома $Q_{s-|l|}^{|l|}$, был положительным: $s + l = s - |l| > 0$. Отсюда следует, что при $l < 0$ область изменения квантовых чисел n и s изменяется по сравнению со случаем $l > 0$ и записывается так:

$$n = 0, 1, 2, \dots; \quad s = |l|, |l| + 1, |l| + 2, \dots \quad (16.73)$$

При этом уровни энергии E_{\perp} по-прежнему определяются формулой (16.64), т. е. зависят от главного квантового числа n .

Заметим также, что квантовое число l представляет собой собственное значение оператора проекции канонического момента $L_z = [rp]_z$, связанного с каноническим импульсом p . При на-

личии магнитного поля (векторный потенциал $\mathbf{A} \neq 0$) он отличается от кинетического момента, связанного с кинетическим импульсом $\mathbf{P} = \mathbf{p} + \frac{e_0}{c} \mathbf{A}$. Поэтому независимо от знака l вращение электрона, как и должно быть в магнитном поле, сохраняет свое положительное направление.

Рассмотренная в данном пункте задача позволяет объяснить магнитные свойства металлов. Основной вклад в намагниченность металла должны давать электроны проводимости, которые согласно современным представлениям являются почти свободными. С учетом спина электронам необходимо приписать собственный магнитный момент, который в магнитном поле может ориентироваться либо вдоль, либо против его направления (см. (16.49)). Наиболее выгодным с энергетической точки зрения представляется ориентация вдоль поля, что приводит к положительному вкладу в магнитную восприимчивость металла. Таким образом, восприимчивость, связанная с собственными магнитными моментами электронов металла, или *парамагнитная восприимчивость*, оказывается положительной (Паули, 1927 г.).

В то же время квантование орбитального движения свободных электронов металла в магнитном поле (16.64) приводит к тому, что возникает суммарный магнитный момент, направленный против магнитного поля. Связанная с этим моментом *диамагнитная восприимчивость* металла дает, таким образом, отрицательный вклад в суммарную магнитную восприимчивость (диамагнетизм Ландау, 1930 г.). Величина магнитной восприимчивости зависит в конечном счете от температуры и напряженности приложенного магнитного поля.

При относительно высоких температурах T и слабых магнитных полях \mathcal{H} ($\hbar\Omega = \hbar e_0 \mathcal{H} / m_0 c \ll k_B T$, k_B — постоянная Больцмана) электронный газ в целом обладает положительной восприимчивостью, т. е. парамагнетизм превышает по величине диамагнетизм. С ростом напряженности поля, а именно, в случае $\hbar\Omega \gtrsim k_B T$, средний магнитный момент электронного газа носит осциллирующий характер.

е) *Атом водорода в экстремально сильном магнитном поле.* Относительно слабое магнитное поле, приложенное к атому, приводит к расщеплению энергетических уровней атома, т. е. к эффекту Зеемана, рассмотренному выше. При этом сам атом не деформируется. Предположим теперь, что атом водорода находится в настолько сильном магнитном поле, что движение электрона в плоскости, перпендикулярной направлению поля, целиком определяется этим магнитным полем, а не кулоновским полем ядра, и поэтому в поперечном направлении атом оказывается деформированным. В то же время на продольное движе-

ние магнитное поле не должно оказывать влияния, и в этом направлении атом не изменяет своих размеров.

Можно легко оценить величину напряженности магнитного поля, при которой наступает деформация электронной оболочки атома. Для этого необходимо сравнить величину борковского радиуса $a_0 = \hbar^2/m_0e^2$ с характерным размером области локализации электронов в магнитном поле в основном состоянии при $n = 0$, $s = 0$, который получается из формулы (16.67), т. е. с величиной $a_{\text{жг}} = 1/\sqrt{2\gamma} = \sqrt{\hbar c/e_0\mathcal{H}}$. Если $a_{\text{жг}} < a_0$, то магнитное поле оказывает определяющее воздействие. Это условие приводит к следующей оценке величины экстремально сильного поля:

$$\mathcal{H} > \frac{m_0^2 c e_0^3}{\hbar^3} = \mathcal{H}_{\text{кр}} = 2,35 \cdot 10^9 \text{ Гс}, \quad (16.74)$$

при котором деформируется атом.

Рассмотрим задачу об атоме водорода в сильном магнитном поле более подробно. Прежде всего запишем уравнение Шредингера для электрона при наличии одновременно магнитного и кулоновского полей. При этом удобно воспользоваться цилиндрическими координатами r , φ , z . Тогда уравнение будет отличаться от (16.53) только слагаемым с потенциальной энергией $V = -e_0^2/\sqrt{r^2 + z^2}$ (мы положили заряд ядра $Z = 1$):

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \gamma^2 r^2 + 2i\gamma \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \psi - \\ - \frac{e_0^2}{\sqrt{r^2 + z^2}} \psi = E\psi. \quad (16.75) \end{aligned}$$

В последнем уравнении из-за наличия кулоновского слагаемого переменные не разделяются. Поэтому точного решения получить не удастся. Однако при условии (16.74) можно найти приближенное решение уравнения (16.75), если учесть, что поперечное движение должно определяться только магнитным полем.

Рассмотрим основное состояние в магнитном поле $n = 0$ при $s = 0$, $l = 0$, тогда решение можно искать в виде

$$\psi(r, \varphi, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} I_{00}(\rho) \chi(z), \quad (16.76)$$

где функция I_{00} , зависящая от радиальной переменной $\rho = \gamma r^2$, согласно (16.29) равна

$$I_{00}(\rho) = e^{-\rho/2}, \quad (16.77)$$

а функция $\chi(z)$, зависящая от z , подлежит определению. Подставим (16.76) в уравнение (16.75) и, учитывая, что функция

(16.77) удовлетворяет уравнению (16.56) с собственным значением $\lambda = 1/2$, получим

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{\hbar\Omega}{2} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{e_0^2}{\sqrt{r^2 + z^2}} \right] \chi(z) \frac{e^{-\rho/2}}{\sqrt{2\pi}} = 0. \quad (16.78)$$

Умножим это уравнение на $e^{-\rho/2}/\sqrt{2\pi}$ и возьмем интеграл по плоскости xy в координатах r и φ . Поскольку интеграл по φ равен 2π , а от r зависит только последнее слагаемое в квадратных скобках в (16.78), то в результате находим

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dz^2} + E - \frac{\hbar\Omega}{2} + e_0^2 \sqrt{\gamma} \int_0^\infty \frac{d\rho e^{-\rho}}{\sqrt{\rho + \gamma z^2}} \right] \chi(z) = 0. \quad (16.79)$$

Рассмотрим такие состояния атома, в которых размеры атома вдоль оси z определяются кулоновским полем, т. е. $\langle z^2 \rangle \sim a_0^{2*}$. По условию имеем $a_0 \gg a_{\text{ж}}$, что означает $\langle z^2 \rangle \gg a_{\text{ж}}^2$ или, иначе, $\gamma \langle z^2 \rangle \gg 1$. Таким образом, в уравнении (16.79) можно пренебречь величиной ρ под корнем в подинтегральном выражении. Это дает нам

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \chi}{dz^2} + \frac{e_0^2}{|z|} \chi + \left(E - \frac{\hbar\Omega}{2} \right) \chi = 0 \quad (16.80)$$

— уравнение Шредингера в одномерном кулоновском поле $e_0^2/|z|$. С помощью подстановки $\chi = z\varphi(z)$ оно приводится к стандартному виду

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{d\varphi}{dz} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{\hbar\Omega}{2} + \frac{e_0^2}{|z|} \right) \varphi = 0, \quad (16.81)$$

который имеет уравнение для радиальной функции в задаче Кеплера (12.4) для состояний с $l=0$. Соответствующий спектр известен. Он описывается формулой (12.18), т. е. в данном случае

$$E - \frac{\hbar\Omega}{2} = - \frac{m_0 e_0^4}{2\hbar^2 n_z^2}, \quad (16.82)$$

где $n_z = 1, 2, 3, \dots$. Решения $\varphi(z)$ также известны и выражаются формулой (12.40) при $l=0$. Характерной особенностью этих решений является их экспоненциальное спадание при $z > a_0$. Так, в случае $n_z = 1$ мы получаем

$$\chi_1 = C z e^{-z/a_0}. \quad (16.83)$$

*) Заметим, что кроме указанных состояний, возможно еще одно (основное) состояние, волновая функция которого отлична от нуля при $|z| \leq a_0$. Это состояние мы здесь не рассматриваем.

В то же время волновая функция в поперечном направлении ведет себя согласно (16.77) как $\exp(-\rho/2) = \exp(-r^2/4a_{\text{зг}}^2)$, т. е. затухает на существенно меньших расстояниях $r \sim a_{\text{зг}} \ll a_0$ от начала координат. Таким образом, экстремально сильное магнитное поле деформирует атом в поперечном направлении, благодаря чему он приобретает своеобразную «игольчатую» форму. Заметим, что необходимые для этого магнитные поля, напряженность которых определяется условием (16.74), по современным представлениям, могут существовать на поверхности некоторых астрофизических объектов. К ним относятся нейтронные звезды (или пульсары), возникающие в результате коллапса вспыхивающих сверхновых звезд. Поэтому дальнейшее изучение строения вещества в условиях экстремально сильных магнитных полей представляет несомненный интерес.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ
КВАНТОВАЯ
МЕХАНИКА

§ 17. СКАЛЯРНОЕ РЕЛЯТИВИСТСКОЕ ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ КЛЕЙНА — ГОРДОНА

а) *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 в него 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 на одинаковых основаниях.

Для того чтобы получить *релятивистское волновое уравнение*, будем исходить из классического релятивистского соотношения между массой и энергией, которое 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

$$E \rightarrow \hat{E} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla. \quad (17.2)$$

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 *):

$$\left(c^2 \hbar^2 \nabla^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} - m_0^2 c^4 \right) \psi = 0. \quad (17.4)$$

При наличии электромагнитного поля вместо (17.2) следует подставить обобщенные операторы **):

$$\begin{aligned} E \rightarrow \mathbf{F} &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi, \\ \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{P} &= \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}. \end{aligned} \quad (17.5)$$

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

$$(\mathbf{P}_t^2 - \mathbf{P}^2 - m_0^2 c^2) \psi = 0,$$

где

$$\mathbf{P}_t = \frac{\mathbf{F}}{c}.$$

б) *Плотность заряда и плотность тока.* Выражение для плотности заряда и тока найдем для случая отсутствия электромагнитных полей ($\Phi = \mathbf{A} = 0$).

*) В уравнении (17.4) волновая функция ψ 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 ψ от t мы, как правило, будем указывать только в том случае, когда это не является очевидным.

**) 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).

Так же как и в теории Шредингера, в основу вывода положим уравнение непрерывности

$$\operatorname{div} \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (17.7)$$

имеющее, как известно, релятивистски инвариантную форму. Умножая уравнение (17.4) слева на ψ^* , а комплексно-сопряженное уравнение (аналогичное (17.4), но с заменой ψ на ψ^*) — на ψ , 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

$$\rho = \frac{ie\hbar}{2m_0c^2} \left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \psi \right], \quad (17.10)$$

$$\mathbf{j} = \frac{e\hbar}{2im_0} [\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi^*) \psi], \quad (17.11)$$

замечаем, что они удовлетворяют уравнению непрерывности (17.7) и, кроме того, образуют четырехмерный вектор:

$$j_\mu = \frac{e\hbar}{2m_0i} \left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} - \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_\mu} \right) \psi \right], \quad (17.12)$$

где

$$x_4 = ict, \quad j_4 = ic\rho. \quad (17.13)$$

Формула для плотности тока (17.11) совпадает с нерелятивистской формулой (2.26). Плотность заряда переходит в нерелятивистское выражение при $v \ll c$ (см. (2.26)). Действительно, воспользовавшись заменой $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow E$ (см. (17.4)), с помощью (17.10) для плотности заряда получаем выражение

$$\rho = \frac{eE}{m_0c^2} \psi^* \psi, \quad (17.14)$$

которое в нерелятивистском приближении $E \approx m_0c^2$ переходит в обычную формулу $\rho = e\psi^*\psi$. Однако в релятивистской теории возможно и второе решение с отрицательными значениями E ($E < 0$). Тогда для плотности ρ мы получим знак, противоположный e .

Таким образом, релятивистское уравнение в принципе может описывать частицы не только с отрицательным, но и с положи-

тельным 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 *)

$$\rho_0 = \psi^* \psi. \quad (17.16)$$

в) *Релятивистская теория водородоподобного атома (без учета спина электрона)*. Эту задачу мы должны решать с помощью волнового уравнения (17.6), в котором следует положить

$$\mathbf{A} = 0, \quad e\Phi = V = -\frac{Ze_0^2}{r}. \quad (17.17)$$

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 $m_0 c^2$:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (E + m_0 c^2) t \right]. \quad (17.19)$$

Далее, учитывая действие оператора энергии

$$E\psi(\mathbf{r}, t) = (E + m_0 c^2) \psi(\mathbf{r}) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (E + m_0 c^2) t \right], \quad (17.20)$$

приведем уравнение (17.18) к виду

$$\nabla_r^2 \psi + \frac{1}{c^2 \hbar^2} \left[\left(E + m_0 c^2 + \frac{Ze_0^2}{r} \right)^2 - m_0^2 c^4 \right] \psi = 0. \quad (17.21)$$

Так же как и в теории Шредингера, решение последнего уравнения ищем в форме

$$\psi = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (17.22)$$

Тогда для радиальной части получим уравнение:

$$\left(\nabla_r^2 - A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1) - \alpha^2 Z^2}{r^2} \right) R = 0. \quad (17.23)$$

*) Понятие ρ_0 можно ввести лишь условно, например, для случая, когда имеются частицы только с положительной энергией.

Здесь $\alpha = \frac{e_0^2}{c\hbar} \simeq \frac{1}{137}$ является безразмерной величиной, получившей название *постоянной тонкой структуры*;

$$\begin{aligned} A &= \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \left[1 - \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2} \right)^2 \right], \\ B &= \frac{m_0 Z e_0^2}{\hbar^2} \left[1 + \frac{E}{m_0 c^2} \right]. \end{aligned} \quad (17.24)$$

При $c^2 \rightarrow \infty$ последние выражения точно переходят в соответствующие выражения нерелятивистской теории (см. § 12).

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

$$s_{1,2} = -1/2 \pm \sqrt{(l+1/2)^2 - Z^2 \alpha^2}. \quad (17.27)$$

В этом случае

$$R_0 = C_1 r^{s_1} + C_2 r^{s_2}. \quad (17.28)$$

Если

$$Z\alpha < 1/2,$$

то оба корня s_1 и s_2 при любых значениях $l = 0, 1, 2, \dots$ будут вещественными величинами и мы можем ограничиться решением R_0 , для которого rR_0 не расходится в нуле, т. е. можем положить $C_2 = 0$. Кроме того, при $E < 0$ (когда $A > 0$) в выражении для волновой функции 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. уравнение (12.32), если в последнем l заменить на s_l). Тогда для определения собственных значений будем иметь уравнение

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = n_r + 1/2 + \sqrt{(l + 1/2)^2 - Z^2\alpha^2}. \quad (17.29)$$

Подставляя сюда вместо постоянных B и A их релятивистские значения (17.24), получаем ($n = n_r + l + 1$)

$$E_{nl} = m_0c^2 \left[1 + \frac{Z^2\alpha^2}{(n_r + 1/2 + \sqrt{(l + 1/2)^2 - Z^2\alpha^2})^2} \right]^{-1/2} - m_0c^2. \quad (17.30)$$

Разлагая последнее выражение в ряд по $Z^2\alpha^2$ и оставляя первые два не обращающиеся в нуль члена, находим спектр энергии

$$E_{nl} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - 3/4 \right) \right]. \quad (17.31)$$

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 α^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 с помощью (17.31) получим

$$\Delta\omega = \frac{E_{21} - E_{20}}{\hbar} = \frac{8}{3} \frac{R\alpha^2}{16}. \quad (17.32)$$

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 $1/2$. 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 получены экспериментально.

Примечание. Наконец, рассмотрим другой случай, когда в уравнении (17.27)

$$Z\alpha > 1/2. \quad (17.33)$$

При этом появляется принципиально новое решение.

В самом деле, когда $l = 0$, оба корня s_1 и s_2 становятся комплексными, и поэтому асимптотическое решение (17.28) принимает вид

$$R_0 = \frac{1}{\sqrt{r}} (C_1 r^{i\gamma} + C_2 r^{-i\gamma}), \quad (17.34)$$

где $\gamma = \sqrt{Z^2\alpha^2 - 1/4}$. 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 не применимо к электронам, спин которых равен $1/2$ (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 $1/2$. Следует заметить, что после уравнений классической электродинамики Максвелла — Лоренца следующий важный этап развития учения об электроны связан с уравнением Дирака. Нерелятивистская квантовая механика Шредингера и уравнение Паули могут быть получены как некоторые приближения уравнения Дирака.

а) «Линеаризация» оператора энергии. Для «линеаризации» 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 α_{μ} , возведем обе части соотношения (18.1) в квадрат. Тогда в случае, если импульсы p_{μ} и $p_{\mu'}$ коммутируют друг с другом *), 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 α_{μ} антикоммутируют 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 (см. (16.26))

$$\sigma'_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma'_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma'_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (18.8)$$

а именно: все они антикоммутируют 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.

Чтобы обойти эту трудность Дирак предложил взять совокупность четырехрядных матриц σ_n и ρ_n , связанных с двухрядными матрицами при помощи соотношений

$$\sigma_n = \begin{pmatrix} \sigma'_n & 0' \\ 0' & \sigma'_n \end{pmatrix} \quad (n = 1, 2, 3), \quad (18.9)$$

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 0' & I' \\ I' & 0' \end{pmatrix}, \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} 0' & -iI' \\ iI' & 0' \end{pmatrix}, \quad \rho_3 = \begin{pmatrix} I' & 0' \\ 0' & -I' \end{pmatrix}, \quad (18.10)$$

*) 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.

где σ'_n — матрицы Паули,

$$\sigma' = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad I' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (18.11)$$

Эти четырехрядные матрицы удовлетворяют тем же соотношениям, что и матрицы Паули:

$$\sigma_n^2 = \rho_n^2 = I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (18.12)$$

$$\sigma_1\sigma_2 = -\sigma_2\sigma_1 = i\sigma_3 \quad \text{и т. д.}, \quad (18.13)$$

$$\rho_1\rho_2 = -\rho_2\rho_1 = i\rho_3 \quad \text{и т. д.} \quad (18.14)$$

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 σ_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 α_μ в равенстве (18.1) Дирак предложил выбрать следующие:

$$\alpha_n = \rho_1\sigma_n = \begin{pmatrix} \sigma'_n & \sigma'_n \\ \sigma'_n & \sigma'_n \end{pmatrix} \quad (n = 1, 2, 3), \quad (18.17)$$

$$\alpha_0 = \rho_3 = \begin{pmatrix} I' & 0' \\ 0' & -I' \end{pmatrix},$$

которые согласно (18.15) и (18.16) удовлетворяют условиям (18.5). В самом деле,

$$\begin{aligned} \alpha_1^2 = \rho_1^2\sigma_1^2 = I, \quad \alpha_0^2 = \rho_3^2 = 1, \\ \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_2 = \rho_1^2(\sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_2) = 0, \\ \alpha_0\alpha_1 + \alpha_1\alpha_0 = \sigma_1(\rho_3\rho_1 + \rho_1\rho_3) = 0 \end{aligned} \quad (18.18)$$

и т. д.

Расписывая эти матрицы, мы найдем

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_0 = \rho_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (18.19)$$

б) *Уравнение Дирака. Плотность заряда и тока.* Переходя к операторам в линейаризованном с помощью матриц α_μ 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 \mathbf{p} , как и обычно, равны

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p} = -i\hbar \nabla,$$

а гамильтониан H определяется выражением

$$H = c(\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p}) + \rho_3 m_0 c^2. \quad (18.21)$$

При движении электрона в электромагнитном поле, заданном векторным и скалярным (\mathbf{A} , Φ) 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)):

$$F = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi, \quad \mathbf{P} = -i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}. \quad (18.22)$$

Поэтому волновое уравнение Дирака при наличии электромагнитного поля может быть записано в виде

$$(F - c(\boldsymbol{\alpha}\mathbf{P}) - \rho_3 m_0 c^2)\psi = 0. \quad (18.23)$$

В соответствии с числом строк и столбцов матриц $\boldsymbol{\alpha}$ и ρ_3 волновая функция ψ должна иметь четыре компоненты, 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:

$$\begin{aligned} (F - m_0 c^2) \psi_1 - c(P_x - iP_y) \psi_4 - cP_z \psi_3 &= 0, \\ (F - m_0 c^2) \psi_2 - c(P_x + iP_y) \psi_3 + cP_z \psi_4 &= 0, \\ (F + m_0 c^2) \psi_3 - c(P_x - iP_y) \psi_2 - cP_z \psi_1 &= 0, \\ (F + m_0 c^2) \psi_4 - c(P_x + iP_y) \psi_1 + cP_z \psi_2 &= 0. \end{aligned} \quad (18.26)$$

Комплексно-сопряженное волновое уравнение также может быть представлено в виде одного матричного уравнения

$$\psi^+ (F - c(\alpha \mathbf{P}) - \rho_3 m_0 c^2) = 0, \quad (18.27)$$

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

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right) \psi - c \left(\alpha \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right) \psi - \rho_3 m_0 c^2 \psi = 0, \quad (18.29)$$

$$\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right) \psi^+ - c \left(\left(i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi^+ \alpha \right) - m_0 c^2 \psi^+ \rho_3 = 0. \quad (18.30)$$

Умножая уравнение (18.29) слева на ψ^+ , а (18.30) справа на ψ 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 ρ и плотности тока \mathbf{j} :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (18.32)$$

где

$$\rho = e\psi^+ \psi, \quad \mathbf{j} = ec\psi^+ \alpha \psi.$$

Из последней формулы видно, что матрицу $c\alpha$ 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. ρ_0 является матрицей, состоящей из одного элемента, и поэтому представляет собой обычную функцию.

Точно так же легко показать, что

$$\begin{aligned} \frac{j_x}{ec} = \psi^+ \alpha_1 \psi &= (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*) \begin{pmatrix} \psi_4 \\ \psi_3 \\ \psi_2 \\ \psi_1 \end{pmatrix} = \\ &= \psi_1^* \psi_4 + \psi_2^* \psi_3 + \psi_3^* \psi_2 + \psi_4^* \psi_1. \end{aligned} \quad (18.34)$$

Заметим, что здесь в отличие от уравнения Клейна — Гордона плотность ρ_0 является положительно определенной величиной. Однако это не означает, что в теории Дирака ρ_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).

в) *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

$$ct' = ct \operatorname{ch} \gamma - x \operatorname{sh} \gamma, \quad x' = x \operatorname{ch} \gamma - ct \operatorname{sh} \gamma, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad (18.35)$$

где

$$\operatorname{ch} \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \operatorname{sh} \gamma = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}.$$

Этому же преобразованию должен удовлетворять любой четырехмерный вектор и, в частности, плотность заряда и тока:

$$c\rho' = c\rho \operatorname{ch} \gamma - j_x \operatorname{sh} \gamma, \quad j'_x = j_x \operatorname{ch} \gamma - c\rho \operatorname{sh} \gamma, \quad j'_{y,z} = j_{y,z}.$$

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 γ) и не как тензор (двойные углы γ), 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 φ) спинор преобразуется по закону

$$\psi' = e^{i\sigma_3 \frac{\varphi}{2}} \psi, \quad \psi'^+ = \psi^+ e^{-i\sigma_3 \frac{\varphi}{2}}. \quad (18.39)$$

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

$$\begin{aligned}\psi'^+ \alpha_1 \psi' &= \psi^+ (\alpha_1 \cos \varphi + \alpha_2 \sin \varphi) \psi, \\ \psi'^+ \alpha_3 \psi' &= \psi^+ \alpha_3 \psi\end{aligned}\quad (18.41)$$

и т. д. Подставляя сюда значения для ψ' из (18.39) и принимая во внимание, что

$$\begin{aligned}\alpha_1 e^{i\sigma_3 \frac{\varphi}{2}} &= \alpha_1 \left(\cos \frac{\varphi}{2} + i\sigma_3 \sin \frac{\varphi}{2} \right) = \left(\cos \frac{\varphi}{2} - i\sigma_3 \sin \frac{\varphi}{2} \right) \alpha_1 = \\ &= e^{-i\sigma_3 \frac{\varphi}{2}} \alpha_1, \quad \alpha_3 e^{i\sigma_3 \frac{\varphi}{2}} = e^{i\sigma_3 \frac{\varphi}{2}} \alpha_3,\end{aligned}$$

приходим к соотношениям (18.40).

§ 19. ДВИЖЕНИЕ ДИРАКОВСКОГО ЭЛЕКТРОНА В ПОЛЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИЛ

а) *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 *) $L_z = (x p_y - y p_x)$ не коммутируют два первых его члена

$$HL_z - L_z H = c\alpha_1 p_y (p_x x - x p_x) - c\alpha_2 p_x (p_y y - y p_y). \quad (19.3)$$

Принимая во внимание, что

$$(p_x x - x p_x) = (p_y y - y p_y) = \frac{\hbar}{i},$$

находим

$$HL_z - L_z H = \frac{c\hbar}{i} (\alpha_1 p_y - \alpha_2 p_x) \neq 0. \quad (19.3a)$$

Для того чтобы найти закон сохранения момента для частиц, обладающих спином, воспользуемся еще соотношением

$$\begin{aligned} H\sigma_3 - \sigma_3 H &= c p_x \rho_1 (\sigma_1 \sigma_3 - \sigma_3 \sigma_1) + c p_y \rho_1 (\sigma_2 \sigma_3 - \sigma_3 \sigma_2) = \\ &= \frac{2c}{i} (\alpha_2 p_x - \alpha_1 p_y). \end{aligned} \quad (19.3b)$$

Вводя понятие оператора полного момента количества движения

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad (19.4)$$

равного сумме орбитального \mathbf{L} и спинowego

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma} \quad (19.4a)$$

*) Заметим, что составляющую L_z можно записать в виде $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$, и поэтому в случае центральных сил она коммутирует с потенциальной энергией $V(r)$.

моментов, мы видим из равенств (19.3а) и (19.3б), что только составляющая полного момента (в данном случае J_z) коммутирует с гамильтонианом, т. е. удовлетворяет закону сохранения.

б) *Перестановочные соотношения для операторов момента.* Как было показано в § 10, 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. ($x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x \dots$).

Оператор собственного момента (спин) пропорционален матрицам Дирака

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}, \quad (19.6)$$

поэтому его составляющие также не должны коммутировать между собой. Поскольку двухрядные матрицы Паули $\boldsymbol{\sigma}'$ и четырехрядные матрицы Дирака $\boldsymbol{\sigma}$ 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 паулевского 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 (19.6а) перестановочные соотношения

$$\begin{aligned} J_x J_y - J_y J_x &= (L_x + S_x)(L_y + S_y) - (L_y + S_y)(L_x + S_x) = \\ &= i\hbar (L_z + S_z). \end{aligned}$$

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: $x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x, \dots$

Оператор квадрата полного момента

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2(\mathbf{LS}) \quad (19.8)$$

содержит три члена.

Первый член

$$L^2 = -\hbar^2 \nabla_{\phi, \varphi}^2 \quad (19.9)$$

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 ($s = 1/2$).

Наконец, третий член

$$2(\mathbf{LS}) = 2(L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z) \quad (19.10a)$$

характеризует так называемую *спин-орбитальную связь*. Следует отметить, что составляющие моментов L_x и S_x 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 (19.6a), легко показать, что

$$\begin{aligned} L_z(\mathbf{LS}) - (\mathbf{LS})L_z &= i\hbar(L_y S_x - L_x S_y), \\ S_z(\mathbf{LS}) - (\mathbf{LS})S_z &= i\hbar(L_x S_y - L_y S_x). \end{aligned} \quad (9.11)$$

Отсюда видно, что только составляющая полного момента должна коммутировать с этим членом

$$(L_z + S_z)(\mathbf{LS}) - (\mathbf{LS})(L_z + S_z) = 0, \quad (19.12)$$

а вместе с тем и с квадратом полного момента

$$J_z J^2 - J^2 J_z = 0. \quad (19.13)$$

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)).

в) *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 σ' . 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:

$$\begin{aligned} J^2 \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} &= \left(\mathbf{L} + \frac{1}{2} \hbar \sigma' \right)^2 \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \hbar^2 j(j+1) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \\ J_z \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} &= \left(L_z + \frac{1}{2} \hbar \sigma'_3 \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \hbar m_j \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (19.15)$$

где $\mathbf{L} = [\mathbf{r}\mathbf{p}]$ — оператор орбитального момента, σ' — двухкомпонентные матрицы Паули. Решение системы уравнений (19.15) ищем в виде *)

$$\Psi_1 = C_1 Y_l^m, \quad \Psi_2 = C_2 Y_l^m, \quad (19.16)$$

где Y_l^m — шаровые функции (см. § 10). Тогда, принимая во внимание, что

$$L^2 \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \hbar^2 l(l+1) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (19.17)$$

согласно (19.15), (19.12) и (19.13) имеем

$$\frac{1}{\hbar} (\sigma' \mathbf{L}) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix},$$

или

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} [(L_x - iL_y) \Psi_2 + L_z \Psi_1] &= q \Psi_1, \\ \frac{1}{\hbar} [(L_x + iL_y) \Psi_1 - L_z \Psi_2] &= q \Psi_2, \end{aligned} \quad (19.18)$$

где

$$q = j(j+1) - l(l+1) - 3/4. \quad (19.18a)$$

Воспользуемся далее соотношениями (10.87) и (10.89)

$$L_z Y_l^m = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m = m\hbar Y_l^m, \quad (19.19)$$

$$(L_x \pm iL_y) Y_l^m = -\hbar \sqrt{(l+1 \pm m)(l \mp m)} Y_l^{m \pm 1}. \quad (19.20)$$

*) При различных значениях m и m' сохраняется лишь квадрат орбитального момента, но не его проекция на ось z .

Отсюда видно, что мы сможем сократить в левых и правых частях (19.18) шаровые функции, если положим $m' = m - 1$. Тогда найдем следующие соотношения между коэффициентами:

$$\begin{aligned} (q - m + 1)C_1 + \sqrt{(l+1-m)(l+m)} C_2 &= 0, \\ \sqrt{(l+1-m)(l+m)} C_1 + (q + m) C_2 &= 0. \end{aligned} \quad (19.21)$$

Из условия равенства нулю определителя системы находим два значения величины q , соответствующие двум возможным типам решения:

$$q = l, \quad j = l + \frac{1}{2}, \quad C_2 = -\sqrt{\frac{l-m+1}{l+m}} C_1^*, \quad (19.22)$$

$$q = -(l+1), \quad j = l - \frac{1}{2}, \quad C_2 = \sqrt{\frac{l+m}{l-m+1}} C_1. \quad (19.23)$$

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 $j = l + 1/2$, $l = 0, 1, \dots$, запишем в виде **)

$$\Psi^{(j=l+1/2)} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m}{2l+1}} Y_l^{m-1} \\ -\sqrt{\frac{l+1-m}{2l+1}} Y_l^m \end{pmatrix} = Y_{l,m}^{(j=l+1/2)}. \quad (19.24)$$

В случае же, если $j = l - 1/2$, $l = 1, 2, \dots$ (второй тип решения), волновая функция равна

$$\Psi^{(j=l-1/2)} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m+1}{2l+1}} Y_l^{m-1} \\ \sqrt{\frac{l+m}{2l+1}} Y_l^m \end{pmatrix} = Y_{l,m}^{(j=l-1/2)}, \quad (19.25)$$

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 $j = l + 1/2$ соответствует случаю, когда спиновый и орбитальный моменты параллельны, а $j = l - 1/2$ — когда они анти-

*) Кроме того, имеется также другое решение с отрицательными значениями j , которое мы просто отбрасываем.

**) Заметим, что эта связь между шаровыми функциями устанавливается только при наличии спин-орбитального взаимодействия.

параллельны. 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) являются спинорным обобщением обычных шаровых функций (см. § 10) и представляют собой угловую часть решения для любых задач, связанных с движением частицы с полуцелым спином в поле центральных сил.

Подставляя эти решения для функции Ψ 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 $m_j = m - 1/2$. Для решений первого типа ($j = l + 1/2$), как видно из (19.24), m может изменяться в пределах от $-l$ ($m_j = -l - 1/2 = -j$) до $l + 1$ ($m_j = l + 1/2 = j$). Точно так же согласно (19.25) для решений второго типа ($j = l - 1/2$) число m может изменяться в пределах от $-l + 1$ ($m_j = -j$) до l ($m_j = j$)*). Таким образом, наши результаты сводятся к следующему: квадрат полного момента количества движения имеет собственные значения

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad j = \begin{cases} l \pm 1/2, & l \neq 0, \\ 1/2, & l = 0, \end{cases} \quad (19.26a)$$

т. е. квантуется подобно орбитальному моменту, но при этом квантовое число j , называемое *внутренним квантовым числом***), принимает полуцелые значения. Собственные значения проекции момента на ось z 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 (19.26a), 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

$$(\mathbf{JS}) = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 + S^2) = \frac{\hbar^2}{2} \{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)\}. \quad (19.29)$$

*) Эти пределы установлены с учетом того, что шаровая функция Y_l^m при $|m| > l$ обращается в нуль.

**) Это название связано с историей вопроса: число j было введено спектроскопистами до открытия спина чисто эмпирически. Термин «внутреннее» отражал неясные на этом этапе какие-то внутренние свойства частиц.

г) *Движение частиц, обладающих спином, в поле центральных сил. Ротатор.* Если мы хотим исследовать движение частицы в поле центральных сил в нерелятивистском приближении, но с учетом спиновых эффектов, то вместо шаровых функций Y_{lm}^m , характеризующих соотношения, 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 состояются 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 ротатора 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 ротатора, 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 для квантовых чисел l , m_j и j установить правила отбора, которые должны иметь место не только для задачи о ротаторе, но и для любой задачи о движении частицы в поле центральных сил, в том числе и для атома водорода.

Вместо формул (см. § 11), на основе которых были установлены правила отбора для бесспиновых частиц, теперь имеем

$$\langle l' m' j' | q | l m j \rangle = \oint (Y_{l'm'}^{(j')})^+ q Y_{lm}^{(j)} d\Omega, \quad (19.33)$$

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 ротатора равным единице: $a = 1$).

Если вместо шаровых спинов подставить их значения (19.24) или (19.25), то для этого матричного элемента получаем

$$\langle l' m' j' | q | l m j \rangle = D^{(l' n)} \oint (Y_{l'}^{m'-1})^* q Y_l^{m-1} d\Omega + C^{(l' n)} \oint (Y_{l'}^m)^* q Y_l^m d\Omega. \quad (19.35)$$

Отсюда видно, что оба интеграла в (19.35) будут точно совпадать с интегралами (11.14)—(11.16). Поэтому для квантовых чисел l и m находим такие же правила отбора, какие были установлены для ротатора без спина, т. е.

$$\Delta l = l - l' = \pm 1, \quad \Delta m = 0 \quad (q = z), \quad \Delta m = \pm 1 \quad (q = x \pm iy). \quad (19.36)$$

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: $m_j = m - 1/2$, 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 ($j' = l' + 1/2 \rightarrow j = l + 1/2$ или $j' = l' - 1/2 \rightarrow j = l - 1/2$), коэффициенты $D^{(l' n)}$ и $C^{(l' n)}$, 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 ($j' = l' + 1/2 \rightarrow j = l - 1/2$ или $j' = l' - 1/2 \rightarrow j = l + 1/2$), 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 $D^{(l' n)}$ и $C^{(l' n)}$ имеют различные 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

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_j = 0, \pm 1, \quad (19.38)$$

$$\Delta j = \begin{cases} \pm 1 & (\text{нормальная интенсивность}), \\ 0 & (\text{ослабленная интенсивность}). \end{cases}$$

д) *Уравнение Дирака в нерелятивистском (паулевском) и слаборелятивистском приближениях.* Если с помощью уравнения Дирака мы хотим описать движение электронов со сравнительно небольшими скоростями ($v/c \ll 1$), то влияние магнитного поля на движение электрона, связанное с проявлением спина, сказывается уже при учете членов порядка v/c (нерелятивистское приближение Паули), в то время как при движении в электрическом поле спиновые эффекты проявляются в членах второго порядка, пропорциональных $(v/c)^2$ (слаборелятивистское приближение)*). Поэтому при сравнительно небольших скоростях мы запишем уравнение Дирака в приближенной форме, учтя в нем лишь величины порядка не выше $(v/c)^2$. 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

$$\left[F \begin{pmatrix} I' & 0' \\ 0' & I' \end{pmatrix} - c \left(\begin{pmatrix} 0' & \sigma' \\ \sigma' & 0' \end{pmatrix} \mathbf{P} \right) - m_0 c^2 \begin{pmatrix} I' & 0' \\ 0' & -I' \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = 0.$$

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:

$$\begin{aligned} (F - m_0 c^2) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} &= c (\sigma' \mathbf{P}) \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}, \\ (F + m_0 c^2) \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} &= c (\sigma' \mathbf{P}) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (19.39)$$

Заметим, что последнее уравнение является по форме хотя новой, но точной записью того же уравнения Дирака (см. (18.26)).

Вообще говоря, в уравнении (19.39) компоненты волновой функции ψ_p зависят от времени, т. е. $\psi_p(\mathbf{r}, t)$. Если же электрическое и магнитное поля не зависят от времени, то мы можем перейти к стационарному случаю

$$\psi_p(\mathbf{r}, t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (E + m_0 c^2) t \right] \psi_p(\mathbf{r}) \quad (19.40)$$

и ограничиться только положительными значениями энергии

*) Напомним, что в нерелятивистской электродинамике учитываются члены первого порядка малости по v/c , поскольку при наличии электрического и магнитного полей величина c , равная скорости света, выражает отношение величин, измеренных в электростатических и магнитных единицах. Релятивистская электродинамика начинается с учета членов второго порядка

$E + m_0c^2 > 0$, выделив из общей энергии собственную энергию m_0c^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 $\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E + m_0c^2)t\right]$, мы получим

$$(E - e\Phi) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = c(\sigma' \mathbf{P}) \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}, \quad (19.41)$$

$$(2m_0c^2 + E - e\Phi) \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = c(\sigma' \mathbf{P}) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.42)$$

Из последнего уравнения следует

$$\begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2m_0c} \left(1 + \frac{E - e\Phi}{2m_0c^2}\right)^{-1} (\sigma' \mathbf{P}) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.43)$$

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 v/c (нерелятивистское приближение).

Принимая во внимание, что $E - e\Phi = \frac{m_0v^2}{2}$, мы можем в данном приближении пренебречь величиной $\frac{E - e\Phi}{2m_0c^2}$ по сравнению с единицей.

Тогда из (19.43) найдем

$$\begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \frac{(\sigma' \mathbf{P})}{2m_0c} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.44)$$

Отсюда видно, что при положительной энергии компоненты $\begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$ являются «малыми» и имеют порядок v/c относительно «больших» $\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$, поскольку $\frac{P}{m_0c} \sim \frac{v}{c}$.*

Подставляя (19.44) в (19.41), мы исключим «малые» компоненты, а для определения «больших» получаем

$$(E - e\Phi) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2m_0} (\sigma' \mathbf{P})(\sigma' \mathbf{P}) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}.$$

*) Для отрицательных энергий $E \rightarrow -|E| - m_0c^2$ 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».

Далее, принимая во внимание равенство *)

$$(\sigma' a)(\sigma' b) = (ab) + i(\sigma' [ab]), \quad (19.45)$$

справедливое как в случае матриц Паули, так и в случае матриц Дирака, имеем

$$(\sigma' P)(\sigma' P) = P^2 + i(\sigma' [PP]).$$

Подставляя сюда значение для

$$P = p - \frac{e}{c} A,$$

находим

$$[PP]\psi = -\frac{e}{c}([pA] + [Ap])\psi.$$

Учитывая, что оператор p действует на все функции, стоящие справа от него, можем написать:

$$[pA]\psi = -[Ap]\psi + \psi[pA] = -[Ap]\psi + \frac{\hbar}{i}\mathcal{H}\psi,$$

где $\mathcal{H} = \text{rot } A$ — напряженность магнитного поля. Следовательно,

$$[PP]\psi = -\frac{e\hbar}{ic}\mathcal{H}\psi,$$

и поэтому

$$(\sigma' P)(\sigma' P) = P^2 - \frac{e\hbar}{c}(\sigma' \mathcal{H}).$$

Таким образом, уравнение Дирака при учете членов, пропорциональных только v/c , переходит в уравнение Паули (см. (16.20))

$$\left(E - e\Phi - \frac{P^2}{2m_0} + \frac{e\hbar}{2m_0c}(\sigma' \mathcal{H})\right)\psi = 0. \quad (19.46)$$

Появление дополнительного выражения для энергии электрона в магнитном поле

$$V_{\text{магн}} = -(\mu\mathcal{H})$$

*) Для того чтобы обосновать это равенство, представим левую часть (19.45) в виде

$$(\sigma' a)(\sigma' b) = (\sigma'_1 a_x + \sigma'_2 a_y + \sigma'_3 a_z)(\sigma'_1 b_x + \sigma'_2 b_y + \sigma'_3 b_z).$$

Учитывая, что $\sigma_1'^2 = I'$ и т. д., $\sigma_1'\sigma_2' = -\sigma_2'\sigma_1' = i\sigma_3'$ и т. д. (см. (16.27), (16.28)), имеем

$$\begin{aligned} (\sigma' a)(\sigma' b) = & a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z + i\sigma_3'(a_x b_y - a_y b_x) + \\ & + i\sigma_2'(a_z b_x - a_x b_z) + i\sigma_1'(a_y b_z - a_z b_y), \end{aligned}$$

откуда и следует (19.45).

автоматически приводит к существованию магнитного момента электрона

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m_0c} \sigma', \quad (19.47)$$

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 v/c , дополнительная энергия $V_{\text{магн}}$ относительно нерелятивистских энергий должна иметь порядок v/c .

Принимая во внимание значение механического момента электрона (см. (19.4а))

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \sigma',$$

как следствие теории Дирака находим соотношение

$$\mu = \frac{e}{m_0c} \mathbf{S}, \quad (19.48)$$

которое ранее было введено для объяснения опытов Эйнштейна — де Гааза.

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 $(v/c)^2$, 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 $(v/c)^2$:

$$\begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2m_0c} \left(1 - \frac{E - e\Phi}{2m_0c^2} \right) (\sigma' \mathbf{p}) N \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}. \quad (19.50)$$

Принимая во внимание, что $(\sigma' \mathbf{p})(\sigma' \mathbf{p}) = p^2$, и удерживая в дальнейшем только члены, не превышающие второго порядка мало-

сти по $(v/c)^2$ 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

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} &= \left(1 - \frac{p^2}{8m_0^2 c^2} \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2m_0 c} \left(1 - \frac{E - e\Phi}{2m_0 c^2} - \frac{p^2}{8m_0^2 c^2} \right) (\sigma' p) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (19.52)$$

Между прочим, заметим, что в приближении Паули (учитывающем только члены порядка v/c) перенормировочный коэффициент обращается в единицу.

Подставляя последние выражения в уравнение (19.41), находим

$$\begin{aligned} \left\{ E - e\Phi - \frac{1}{8m_0^2 c^2} (E - e\Phi) p^2 \right\} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \\ = \left\{ \frac{p^2}{2m_0} - (\sigma' p) \frac{E - e\Phi}{4m_0^2 c^2} (\sigma' p) - \frac{p^4}{16m_0^3 c^2} \right\} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (19.53)$$

Для дальнейших преобразований воспользуемся следующими соотношениями *):

$$\begin{aligned} (\sigma' p) (E - e\Phi) (\sigma' p) &= (E - e\Phi) p^2 - i\hbar e (\sigma' \mathcal{E}) (\sigma' p) = \\ &= (E - e\Phi) p^2 - i\hbar e (\mathcal{E} p) + e\hbar (\sigma' [\mathcal{E} p]) \end{aligned} \quad (19.54)$$

и

$$\frac{p^4}{2m_0} = p^2 (E - e\Phi) = (E - e\Phi) p^2 + \frac{2\hbar e}{i} (\mathcal{E} p) + \hbar^2 e \nabla^2 \Phi, \quad (19.55)$$

где $\mathcal{E} = -\nabla\Phi$ — вектор напряженности электрического поля, а операторы ∇ и ∇^2 действуют только на потенциал Φ .

Из (19.55) следует, что

$$(E - e\Phi) p^2 = \frac{p^4}{2m_0} + 2i\hbar e (\mathcal{E} p) - \hbar^2 e \nabla^2 \Phi. \quad (19.56)$$

*) Эти соотношения носят операторный характер, и поэтому для их доказательства необходимо оператором p и матрицей σ' действовать еще и на подразумеваемую справа волновую функцию (матрицу).

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 $(v/c)^2$, равна

$$V' = -\frac{p^4}{8m_0^3c^2} - \frac{e\hbar}{4m_0^2c^2} (\sigma' [\mathcal{E}p]) + \frac{\hbar^2 e}{8m_0^2c^2} \nabla^2 \Phi. \quad (19.58)$$

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

$$V^{\text{рел}} = -\frac{p^4}{8m_0^3c^2} \quad (19.59)$$

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 $(v/c)^2$:

$$H = \sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2} = m_0c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3c^2}.$$

Следующий член разложения характеризует так называемое *спин-орбитальное взаимодействие*

$$V^{\text{с.о.}} = -\frac{e\hbar}{4m_0^2c^2} (\sigma' [\mathcal{E}p]), \quad (19.60)$$

которое описывает взаимодействие магнитного момента движущейся частицы с электрическим полем.

Примечание. Появление этого взаимодействия может быть интерпретировано по классической теории следующим образом: магнитный момент частицы, движущейся со скоростью v , как пространственная составляющая тензорной величины приобретает дополнительный электрический момент, являющийся пространственно-временной составляющей той же тензорной величины

$$\mu_{\text{эл}} = \frac{1}{c} [v\mu] = \frac{1}{m_0c} [p\mu]. \quad (19.61)$$

Благодаря появлению $\mu_{\text{эл}}$ электрон получает дополнительное взаимодействие с электрическим полем ядра

$$V^{\text{кл}} = -(\mathcal{E}\mu_{\text{эл}}) = -\frac{e\hbar}{2m_0^2c^2} (\sigma' [\mathcal{E}p]). \quad (19.62)$$

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 полуклассического введения спин-орбитального взаимодействия. Однако, чтобы получить согласие с экспериментом, Л. Томас и советский теоретик Я. И. Френкель предложили в классическом выражении для энергии взаимодействия (19.62) поставить коэффициент $1/2$. Этот коэффициент, который совершенно автоматически следует из теории Дирака, получил название *поправки Томаса — Френкеля*.

В частности, для кулоновского поля ядра

$$\Phi = \frac{Ze_0}{r}, \quad \mathcal{E} = \frac{Ze_0 r}{r^3}, \quad e = -e_0. \quad (19.63)$$

Взаимодействие движущегося магнитного момента с ядром согласно (19.60) становится равным:

$$V^{с-о} = \frac{Ze_0^2 (SL)}{2m_0^2 c^2 r^3}, \quad (19.64)$$

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

$$V^{\text{конт}} = \frac{\hbar^2 e}{8m_0^2 c^2} \nabla^2 \Phi = \frac{\pi \hbar^2 Ze_0^2}{2m_0^2 c^2} \delta(r), \quad (19.65)$$

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 же других состояний ($l \neq 0$) этот квадрат волновой функции при $r=0$ 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.

е) *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 к нейтрону. При наличии электромагнитного поля следует учитывать наличие заряда лишь у протона, а также наличие у протона и нейтрона особого врожденного магнитного момента, который

получил название *аномального*. Здесь следует напомнить, что энергия взаимодействия заряженной дираковской частицы с электромагнитным полем

$$V_e = e\Phi - e(\mathbf{a}\mathbf{A}) \quad (19.66)$$

благодаря наличию собственного механического момента $\left(\frac{\hbar}{2}\sigma\right)$ содержит в себе также в нерелятивистском приближении еще и дираковский магнитный момент

$$\boldsymbol{\mu}_e = \frac{e\hbar}{2m_0c}\boldsymbol{\sigma}. \quad (19.66a)$$

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 ультрарелятивистском случае и не зависящим от заряда частицы.

Составим теперь выражение для энергии 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 $\alpha_4 = iI^*$.

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:

$$\mathcal{H}_{\mu\nu} = \frac{\partial A_{\nu}}{\partial x_{\mu}} - \frac{\partial A_{\mu}}{\partial x_{\nu}}, \quad (19.67)$$

где

$$x_4 = ict.$$

*) Точнее, закону преобразования четырехмерного вектора будут подчиняться величины $j_{\mu} = e\psi^{\dagger}\alpha_{\mu}\psi$ (см. (18.32)), где $\alpha_{\mu} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, iI)$.

Отсюда имеем:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_x &= \mathcal{H}_{23}, & \mathcal{H}_y &= \mathcal{H}_{31}, & \mathcal{H}_z &= \mathcal{H}_{12}, \\ i\mathcal{E}_x &= \mathcal{H}_{41}, & i\mathcal{E}_y &= \mathcal{H}_{42}, & i\mathcal{E}_z &= \mathcal{H}_{43}. \end{aligned} \quad (19.68)$$

Поэтому энергия взаимодействия аномального магнитного момента μ с электромагнитным полем должна определяться формулой

$$V_m = \mu \sum_{\mu, \nu=1}^4 \alpha_{\mu\nu} \mathcal{H}_{\mu\nu}, \quad (19.69)$$

где $\alpha_{\mu\nu}$ — тензор 2-го ранга, составленный из матриц Дирака *).

Воспользовавшись правилом преобразования волновой функции как при лоренцевых (см. (18.37)), так и при пространственных поворотах (см. (18.39)), можно показать, что матрицей, образующей тензор 2-го ранга, являются величины **)

$$\begin{aligned} \alpha_{23} &= \rho_3 \sigma_1, & \alpha_{31} &= \rho_3 \sigma_2, & \alpha_{12} &= \rho_3 \sigma_3, & \alpha_{41} &= -i\rho_2 \sigma_1, \\ \alpha_{42} &= -i\rho_2 \sigma_2, & \alpha_{43} &= -i\rho_2 \sigma_3. \end{aligned} \quad (19.70)$$

Поэтому энергия взаимодействия аномального магнитного момента с электромагнитным полем принимает вид

$$V_m = \mu [\rho_3 (\sigma \mathcal{H}) + \rho_2 (\sigma \mathcal{E})]. \quad (19.71)$$

В качестве единицы измерения магнитных моментов протона, нейтрона и вообще ядер выбирается ядерный магнетон

$$\mu_{\text{яд}} = \frac{e_0 \hbar}{2m_p c} = \frac{m_0}{m_p} \mu_0 = \frac{1}{1836,1} \mu_0 = 0,505 \cdot 10^{-23} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1},$$

который равен дираковскому значению магнитного момента протона ($\mu_p^{\text{Дир}} = \mu_{\text{яд}}$) 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 μ_0 — магнетон Бора. Кроме этого момента, протон, как показывают экспериментальные данные, обладает еще и аномальным магнитным моментом, равным

$$\mu_p^{\text{аном}} = 1,79 \mu_{\text{яд}},$$

который и следует подставлять во взаимодействие (19.71).

В противоположность дираковскому магнитному моменту аномальный момент не только сохраняет свое значение в нерелятивистском приближении, но и не исчезает в ультрарелятивистском приближении.

*) Точнее, тензором 2-го ранга является величина $\psi^+ \alpha_{\mu\nu} \psi$.

**) Более подробно см.: Соколов А. А. Введение в квантовую электродинамику. — М.: Физматгиз, 1958, § 19.

Таким образом, в нерелятивистском приближении общий магнитный момент протона равен

$$\mu_p = \mu_p^{\text{Дир}} + \mu_p^{\text{аном}} = 2,79\mu_{\text{яд}}.$$

Поскольку электрический заряд нейтрона равен нулю, то дираковский магнитный момент у него должен отсутствовать. Однако, как показали опыты Блоха — Альвареца, нейтрон обладает аномальным магнитным моментом, равным

$$\mu_n = -1,91\mu_{\text{яд}}.$$

Возникновение аномальных моментов протона и нейтрона связано с их ядерным взаимодействием с пи-мезонным полем (сильное взаимодействие *).

§ 20. ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА

а) *Постановка вопроса.* Теория движения электрона в кулоновском поле ядра (водородоподобный атом) по уравнению Шредингера дает выражение для энергии (см. § 12)

$$E_n^0 = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2}, \quad (20.1)$$

согласующееся с экспериментальными данными. Однако это значение энергии можно принять только в качестве нулевого приближения. 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 спинные 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

*) 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.

интерпретацию отдельных членов как результат проявления релятивистских или спиновых свойств электрона.

б) *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 $j = l + 1/2$ спин параллелен орбитальному моменту, а при $j = l - 1/2$ — 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 $(\frac{v}{c})^2$, 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 *).

Поэтому решением (20.2) можно пользоваться, когда на атом 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 (10.21), для определения радиальной функции в равенстве (20.2) находим то же самое уравнение, которое было установлено в нерелятивистской теории Шредингера:

$$\nabla_r^2 R_{nl} + \left(\frac{2m_0 E_n^0}{\hbar^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_{nl} = 0.$$

*) 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 непригодным для вычисления тонкой структуры, обязанной, в частности, спин-орбитальному взаимодействию.

Волновая функция (20.2) полностью определяет правила отбора для всех квантовых чисел: правила отбора для квантовых чисел l , j и m_l задаются формулой (19.38), а правила отбора для главного квантового числа n , очевидно, будут такими же, как и в теории Шредингера (см. (12.68)). Учитывая все это, приходим к следующим правилам отбора в теории водородоподобного атома с учетом спиновых эффектов:

$$\begin{aligned} \Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1, \\ \Delta n - \text{любое целое число.} \end{aligned} \quad (20.4)$$

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.

Согласно формуле (19.59) релятивистская поправка к энергетическим уровням равна

$$\Delta E^{\text{рел}} = - \int (\Psi^{(l)})^+ \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} \Psi^{(l)} d^3x. \quad (20.5)$$

В рассматриваемом случае

$$\begin{aligned} \frac{p^2}{2m_0} \Psi^{(l)} &= \left(E_n^0 + \frac{Ze_0^2}{r} \right) \Psi^{(l)}, \\ (\Psi^{(l)})^+ \frac{p^2}{2m_0} &= (\Psi^{(l)})^+ \left(E_n^0 + \frac{Ze_0^2}{r} \right); \end{aligned} \quad (20.6)$$

это дополнительное взаимодействие не зависит от сферических углов θ , ϕ . Поэтому, учитывая, что при интегрировании по телесному углу

$$\oint d\Omega (Y_{lm}^{(l)})^+ Y_{lm}^{(l)} = 1, \quad (20.7)$$

для дополнительной энергии, характеризующей релятивистские эффекты, получаем

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{рел}} &= - \frac{1}{2m_0 c^2} [(E_n^0)^2 + 2E_n^0 Z e_0^2 \langle r^{-1} \rangle + Z^2 e_0^4 \langle r^{-2} \rangle] = \\ &= - \frac{R\hbar Z^4 \alpha^2}{n^4} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right), \end{aligned} \quad (20.8)$$

где $\alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$ — постоянная тонкой структуры.

При выводе последней формулы мы воспользовались равенством (12.40а), согласно которому

$$\langle r^{-1} \rangle = \frac{Z}{a_0} \frac{1}{n^2} = \frac{2R\hbar Z}{e_0^2 n^2},$$

$$\langle r^{-2} \rangle = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 \frac{1}{n^3 (l + 1/2)} = \frac{2RZ^2 m_0}{\hbar n^3 (l + 1/2)}.$$

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

$$\Delta E^{c.o.} = \frac{Ze_0^2}{2m_0^2 c^2} (\mathbf{SL}) \langle r^{-3} \rangle. \quad (20.9)$$

Воспользовавшись далее для $\langle r^{-3} \rangle$ выражением (12.40а)

$$\langle r^{-3} \rangle = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3 l (l + 1/2) (l + 1)},$$

а для (\mathbf{SL}) — выражениями (19.28) и (19.18а)

$$(\mathbf{SL}) = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} q & \text{при } l \neq 0, \\ 0 & \text{при } l = 0, \end{cases}$$

получим для энергии (20.9) следующее значение:

$$\Delta E^{c.o.} = R\hbar \frac{Z^4 \alpha^2}{2n^3} \frac{q (1 - \delta_{l0})}{l (l + 1/2) (l + 1)}. \quad (20.10)$$

В последних формулах

$$q = j(j + 1) - l(l + 1) - s(s + 1) = \begin{cases} l & \text{при } j = l + 1/2, \\ -(l + 1) & \text{при } j = l - 1/2, \end{cases} \quad (20.11)$$

а величина

$$\delta_{l0} = \begin{cases} 0 & \text{при } l \neq 0, \\ 1 & \text{при } l = 0. \end{cases} \quad (20.12)$$

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

$$|\Psi(0)|^2 = R_{nl}^2(0) Y_{lm}^{(j)+} Y_{lm}^{(j)}. \quad (20.13)$$

Принимая далее во внимание выражение для

$$|R_{nl}(0)|^2 = \frac{4}{n^3} \delta_{l0} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3$$

(см. (12.40)), а также, что $|Y_{lm}^{(j)}|^2 = \frac{1}{4\pi}$ при $l=0$ и $j=1/2$, находим

$$|\Psi(0)|^2 = \frac{\delta_{l0}}{\pi n^3} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3, \quad (20.14)$$

т. е.

$$\Delta E^{\text{конт}} = R\hbar \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} \delta_{l0} *). \quad (20.15)$$

Отсюда для дополнительной энергии, в которой учтены релятивистские эффекты, а также спин-орбитальные и контактные взаимодействия, находим:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E^{\text{рел}} + \Delta E^{\text{с-о.}} + \Delta E^{\text{конт}} = \\ &= -R\hbar \frac{Z^4 \alpha^2}{n^4} \left[\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} - \frac{qn(1-\delta_{l0})}{2l(l+1/2)(l+1)} - n\delta_{l0} \right]. \end{aligned}$$

Подставляя сюда значение q из (20.11), имеем

$$\Delta E_{nl} = -R\hbar \frac{Z^4 \alpha^2}{n^4} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right). \quad (20.16)$$

Учитывая оба результата (20.1) и (20.16), получаем формулу тонкой структуры спектра водородоподобного атома

$$E_{nl} = E_n^0 + \Delta E_{nl} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2} \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (20.17)$$

Отсюда видно, что расщепление уровней пропорционально квадрату постоянной тонкой структуры.

Примечание. Точное решение уравнения Дирака дает следующее обобщение формулы (17.30), учитывающей релятивистские эффекты, на случай наличия также и спина:

$$E_{nj} = m_0 c^2 \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{(n-j-1/2 + \sqrt{(j+1/2)^2 - Z^2 \alpha^2})^2} \right]^{-1/2} - m_0 c^2. \quad (20.17a)$$

*) 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 δ_{l0} , ограничивающий его применимость. Поэтому многие авторы получают формулу тонкой структуры, совпадающую с (20.17) (см. ниже), не вводя предположения о существовании контактного взаимодействия. Однако такое совпадение носит «случайный» характер, поскольку в числителе 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, выражение для энергии, связанной с контактным взаимодействием, не может быть получено как частный случай спин-орбитального взаимодействия.

Формула (20.17) может быть получена из (20.17а), если последнюю разложить в ряд по $Z^2\alpha^2$ и ограничиться первыми двумя членами. Взяв минимальное значение $j = 1/2$, мы найдем, что устойчивое движение в кулоновском поле точечного ядра согласно теории Дирака простирается до $Z_{кр} = 137$, в то время как в теории Клейна — Гордона оно было ограничено $Z_{кр} = 1/2 \cdot 137$ (см. (17.33)). Такое увеличение $Z_{кр}$ связано с тем обстоятельством, что спиновые эффекты несколько компенсируют релятивистские.

Таким образом, устойчивое состояние (включая наименьшее) электрона в кулоновском поле $V = -\frac{Ze_0^2}{r}$ (т. е. движение с отрицательной энергией $E < 0$) ограничено некоторым максимальным значением потенциальной энергии ($Z_{кр} = 137$), что приводит к критической энергии $E_{кр} = -m_0c^2$.

При $Z > Z_{кр}$ в кулоновской потенциальной яме становится возможным появление электрон-позитронных пар (парадокс Клейна), и проблема одного тела теряет свой смысл.

В связи с этим следует заметить, что мы сможем получить устойчивые связанные состояния (включая наименьшее состояние) при любых энергиях, если поместим электроны в постоянное и однородное магнитное поле *).

в) *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

$$(nlj) = -\frac{Enlj}{\hbar} = -\frac{RZ^2}{n^2} \left[1 + \frac{Z^2\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (20.18)$$

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 бесспиновой теории Клейна — Гордона, тонкая структура уровней не зависит. Из приведенной на рис. 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: $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$. Исключения представляют s -термы ($l=0$), для которых j может принимать лишь одно значение ($j = 1/2$). Таким образом, учет релятивистских и спиновых эффектов несколько понижает, но не расщепляет s -термы (рис. 20.1).

Заметим, что благодаря расщеплению энергетических уровней кратность вырождения несколько изменяется. В самом деле,

*) Более подробно см.: Соколов А. А., Тернов И. М. Релятивистский электрон, — М.: Наука, 1974.

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 $j = l \pm 1/2$ ($l \neq 0$) и $j = 1/2$ ($l = 0$), и, наконец, для квантового числа m_j 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 $1/2$ равняется $2j + 1$ (напомним, что для бесспиновых 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: $l = j \pm 1/2$, то полная кратность вырождения в кулоновском поле равна $2(2j + 1)$. Исключением является состояние с максимальным значением $j = n - 1/2$, поскольку l в этом случае может принимать лишь одно значение: $l = j - 1/2$ (напомним, что состояние $l = n$ запрещено). Для него кратность вырождения будет равна $2j + 1$. Заметим, что учет любого нарушения 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:

$$\begin{aligned} \omega^{(1)} &= (2s_{1/2}) - (np_{1/2}), \\ \omega^{(2)} &= (2s_{1/2}) - (np_{3/2}), \\ \omega^{(3)} &= (2p_{1/2}) - (ns_{1/2}), \\ \omega^{(4)} &= (2p_{1/2}) - (nd_{3/2}), \\ \omega^{(5)} &= (2p_{3/2}) - (ns_{1/2}), \\ \omega^{(6)} &= (2p_{3/2}) - (nd_{1/2}), \\ \omega^{(7)} &= (2p_{3/2}) - (nd_{3/2}), \end{aligned} \quad (20.20)$$

причем линия $(2p_{1/2}) - (nd_{3/2})$ 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:

$$\begin{aligned} (2s_{1/2}) &= (2p_{1/2}) = \frac{R}{4} \left[1 + \frac{\alpha^2}{4} \left(2 - \frac{3}{4} \right) \right], \\ (2p_{3/2}) &= \frac{R}{4} \left[1 + \frac{\alpha^2}{4} \left(1 - \frac{3}{4} \right) \right]. \end{aligned} \quad (20.21)$$

Для частоты переходов между этими уровнями, согласно теории Дирака, находим

$$\Delta\omega^D = (2p_{3/2}) - (2p_{1/2}) = R \frac{\alpha^2}{16}, \quad (20.22)$$

что составляет $1,095 \cdot 10^4$ МГц.

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 больше 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 (см. 20.22):

$$\Delta\omega^{\text{Зомм}} = (2s) - (2p) = \frac{R\alpha^2}{16}. \quad (20.24)$$

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 при $n = 2$ трех уровней, наличие которых затем было подтверждено экспериментально.

г) *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 исследований явился вопрос об уровнях $2s_{1/2}$ 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 такого 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*). 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 $\Delta l = 0$ **).

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 уровни $2p$. Лэмб и Ризерфорд поставили своей целью исследовать последний способ перехода.

Опишем в общих чертах схему их опыта (рис. 20.2). Пучок атомов в невозбужденном $1s_{1/2}$ -состоянии получается в результате диссоциации молекулярного водорода при высокой темпе-

*) 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.

**) Это справедливо для дипольного перехода, однако расчет показывает, что между состояниями $1s_{1/2}$ и $2s_{1/2}$ запрещен также и квадрупольный переход.

ратуре (вольфрамовая печь). Бомбардирующий поток электронов возбуждает далее некоторую часть атомов пучка (примерно один из ста миллионов) до метастабильного состояния $2s_{1/2}$. Метастабильные атомы, в противоположность невозбужденным, при попадании на металлическую мишень легко отдают 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 атомы практически мгновенно вслед за этим переходят в $1s$ -состояние, не успевая достигнуть мишени, в результате чего ток в гальванометре уменьшается.

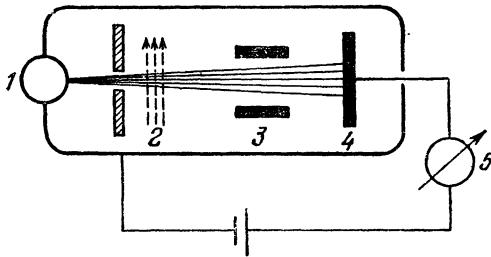


Рис. 20.2. Схема опытов Лэмба—Ризерфорда по экспериментальному обнаружению расщепления уровней $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$. 1—вольфрамовая печь, испускающая пучок атомов водорода; 2—поток электронов, возбуждающих атомы водорода; 3—радиочастотное поле; 4—мишень; 5—гальванометр.

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 ω 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 относительного положения уровней

$$2s_{1/2}, 2p_{1/2} \text{ и } 2p_{3/2}^*).$$

*) 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.

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 ($2p_{3/2}$) — ($2p_{1/2}$), равного $\frac{\alpha^2}{16} R$. Расположение уровней водородоподобного атома при $n = 2$, полученное на основе опытов Лэмба и Ризерфорда, приведено на рис. 20.3. Для сравнения на том же рисунке

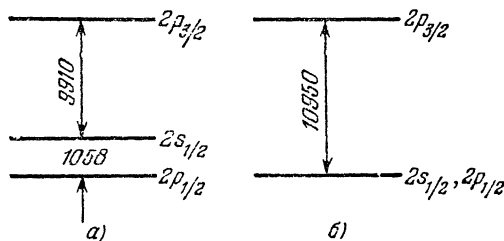


Рис. 20.3. Расщепление термов в атоме водорода. а — экспериментальные данные; б — по теории Дирака (без учета вакуумных эффектов). Частоты соответствующих переходов указаны в мегагерцах.

приведено расположение тех же уровней по теории Дирака. Расстояния между уровнями даны в мегагерцах. Согласно новейшим данным сдвиг уровня $2s_{1/2}$ составляет примерно 1057,86 МГц, или в длинах волн ≈ 28 см.

Это, казалось бы, ничтожное расхождение теории и эксперимента привело к замечательному прогрессу в квантовой электродинамике (более подробно см. § 21).

д) *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 $\mu_p = \mu_p \sigma'_p$ (σ'_p — спиновые матрицы протона), то оно создает магнитное поле

$$\mathbf{A} = \text{rot} \frac{\mu_p \sigma'_p}{r}, \quad \mathcal{H} = \text{rot} \mathbf{A}. \quad (20.25)$$

Это магнитное поле ядра должно действовать на магнитный момент электрона $\mu = -\mu_0 \sigma'$ (σ' — спиновые матрицы электрона), в результате чего между ядром и электроном возникает дополнительное взаимодействие, приводящее к сверхтонкой структуре

$$\begin{aligned} V^{\text{с.т.}} &= -(\mu \mathcal{H}) = \mu_0 \mu_p \left(\sigma' \text{rot} \text{rot} \frac{\sigma'_p}{r} \right) = \\ &= \mu_0 \mu_p \left((\sigma' \nabla) (\sigma'_p \nabla) \frac{1}{r} - (\sigma' \sigma'_p) \nabla^2 \frac{1}{r} \right). \end{aligned} \quad (20.26)$$

В первом приближении можно считать, что нет выделенных направлений, и поэтому, учитывая равенства

$$(\sigma' \nabla) (\sigma'_p \nabla) = \frac{1}{3} (\sigma' \sigma'_p) \nabla^2 \quad \text{и} \quad \nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\mathbf{r}), \quad (20.27)$$

будем иметь

$$V^{\text{с.т.}} = \frac{8\pi}{3} \mu_0 \mu_p (\sigma' \sigma'_p) \delta(\mathbf{r}), \quad (20.28)$$

т. е. в первом приближении взаимодействие магнитных моментов, так же как и контактное взаимодействие, окажет влияние лишь на s -состояние. Выражение $(\sigma' \sigma'_p)$, входящее в формулу (20.28), может быть найдено из следующих простых соображений.

Из матриц протона σ'_p и электрона σ' можно построить оператор суммарного спина

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} (\sigma' + \sigma'_p), \quad (20.29)$$

квадрат которого имеет собственные значения $\hbar^2 S(S+1)$, т. е.

$$S^2 = \frac{1}{4} [\sigma'^2 + \sigma_p'^2 + 2(\sigma' \sigma'_p)] \rightarrow S(S+1).$$

Величина суммарного спина S может равняться либо нулю (спины антипараллельны), либо единице (спины параллельны).

Принимая во внимание, что $\sigma'^2 + \sigma_p'^2 = 6$, находим

$$(\sigma' \sigma'_p) \rightarrow 2S(S+1) - 3. \quad (20.30)$$

Поскольку интегрирование при наличии δ -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

$$\Delta \omega = \frac{\Delta E_{S=1} - \Delta E_{S=0}}{\hbar} = \frac{32}{3} \frac{\mu_0 \mu_p}{\hbar} \frac{1}{n^3 a_0^3}. \quad (20.34)$$

Если подсчитать по последней формуле расщепление s -уровня для случая $n = 1$, подставив туда значение μ_p , найденное из эксперимента Раби, а вместо μ_0 — магнетон Бора, то найдем

$$\Delta \omega^{\text{теор}} = 1417 \text{ МГц.}$$

С другой стороны, тщательная экспериментальная проверка расщепления этого уровня с помощью радиоспектроскопических методов показала, что

$$\Delta \omega^{\text{эксп}} = 1420 \text{ МГц}^*).$$

Учет релятивистских поправок или конечности массы ядра не дает увеличения 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

*) Таким образом, длина волны, соответствующая переходу между двумя наименьшими 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 доплеровскому 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 построены именно на эту волну. На важность этого радиоизлучения впервые обратил внимание советский астрофизик И. С. Шкловский,

малым аномальным магнитным моментом $\mu_{эл}^{аном} = -\mu_0\delta$. О природе аномальных магнитных моментов мы несколько слов скажем в § 22.

е) *Нормальный и аномальный эффект Зеемана.* В § 16 мы рассмотрели эффект Зеемана по нерелятивистской теории Шредингера, которая может объяснить лишь нормальный эффект Зеемана, т. е. триплетное расщепление спектральных линий атомов, помещенных в магнитное поле.

Полная теория эффекта Зеемана как аномального (т. е. мультиплетное расщепление спектральных линий), так и нормального (триплетное 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 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. $\mathcal{H}_x = \mathcal{H}_y = 0$, $\mathcal{H}_z = \mathcal{H}$. Тогда согласно (16.4)

$$\frac{p^2}{2m_0} \simeq \frac{p^2}{2m_0} + \frac{e_0}{m_0c} (\mathbf{A}p) = \frac{p^2}{2m_0} - \mu_0 i \mathcal{H} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (20.36)$$

и поэтому уравнение (19.57) принимает вид

$$\left(E + \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{p^2}{2m_0} \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = (V^{рел} + V^{с.о.} + V^{конт} + V^{магн}) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (20.37)$$

где $V^{рел}$, $V^{с.о.}$ и $V^{конт}$ определяются соответственно формулами (19.59), (19.64) и (19.65) и при своем усреднении

$$\Delta E_{nj} = \int (\Psi_1^* \Psi_2^*) (V^{рел} + V^{с.о.} + V^{конт}) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} d^3x \quad (20.38)$$

дают формулу тонкой структуры (20.16), т. е.

$$\Delta E_{nj} = -R\hbar \frac{Z^4 \alpha^2}{n^4} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right). \quad (20.39)$$

При наличии магнитного поля в правой части (20.37) появляется еще взаимодействие

$$V^{магн} = \mu_0 \mathcal{H} \left(-i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sigma_3' \right), \quad (20.40)$$

(σ'_3 — матрица Паули (16.26)), которое дает для дополнительной энергии атома следующее значение:

$$\Delta E^{\text{магн}} = \mu_0 \mathcal{H} \int (\Psi_1^* \Psi_2^*) \left(-i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sigma'_3 \right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} d^3 x. \quad (20.41)$$

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 эту функцию в (20.41), для дополнительной энергии получаем выражение

$$\Delta E^{\text{магн}} = \mu_0 \mathcal{H} \int_0^\infty |R_{nl}|^2 r^2 dr \oint (Y_{lm}^{(j)})^* \left(-i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sigma'_3 \right) Y_{lm}^{(j)} d\Omega. \quad (20.42)$$

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), (19.25) и учитывая при этом условие нормировки для шаровых функций

$$\oint (Y_l^m)^* (Y_l^m) d\Omega = 1,$$

находим следующее выражение для дополнительной энергии при $j = l + 1/2$:

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{магн}} &= \frac{\mu_0 \mathcal{H}}{2l+1} [(l+m)m + (l+1-m)(m-1)] = \\ &= \mu_0 \mathcal{H} (m - 1/2) \frac{2(l+1)}{2l+1}. \end{aligned}$$

Точно так же при $j = l - 1/2$ имеем:

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{магн}} &= \frac{\mu_0 \mathcal{H}}{2l+1} [(l-m+1)m + (l+m)(m-1)] = \\ &= \mu_0 \mathcal{H} (m - 1/2) \frac{2l}{2l+1}. \end{aligned}$$

Отсюда, учитывая, что $m_j = m - 1/2$, оба последних выражения можно записать в виде одной формулы:

$$\Delta E^{\text{магн}} = \mu_0 \mathcal{H} g m_j = \hbar g m_j, \quad (20.43)$$

где $\omega = \frac{e_0 \mathcal{H}}{2m_0 c}$ — частота ларморовой прецессии, а множитель Ланде равен

$$g = \frac{j + 1/2}{l + 1/2}. \quad (20.44)$$

Таким образом, в случае аномального эффекта Зеемана в дополнительной энергии появляется множитель Ланде g , который в случае нормального эффекта Зеемана (см. (16.10)) равняется единице. Дополнительная энергия (20.43) ведет не 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, $g = 2/3$ для $p_{1/2}$ -состояний, $g = 4/3$ 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:

$$\omega = \omega_0 + \omega (g^0 m_j^0 - g m_j), \quad (20.45)$$

где ω_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 рис. 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. На рис. 20.4, б 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

$$g^0 = 2/3, \quad g = 2.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta\omega_1 &= \omega_1 - \omega_0 = \frac{2}{3}o, & \Delta\omega_2 &= -\frac{4}{3}o, \\ \Delta\omega_3 &= \frac{4}{3}o, & \Delta\omega_4 &= -\frac{2}{3}o. \end{aligned} \quad (20.46)$$

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

$$J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, L + S - 1, L + S.$$

В частности, для элементов первой группы ($J = j$, $L = l$, $s = 1/2$)

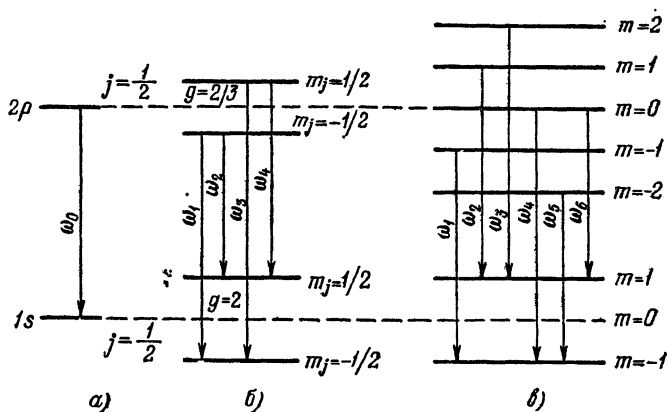


Рис. 20.4. Эффект Зеемана: а — расположение уровней без поля; б — аномальный эффект Зеемана; в — нормальный эффект Зеемана.

формулы (20.47) и (20.44) тождественно совпадают друг с другом. Для s -состояний ($l = 0$, $j = s = 1/2$) 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.

ж) *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

$$\Delta E^{\text{с.о.}} \sim |E_{nlj} - E_{nlj'}| \sim \frac{R\hbar Z^4 \alpha^2}{n^3},$$

определяемого формулой (20.39), т. е.

$$\Delta E^{\text{с.о.}} \gg \Delta E^{\text{магн}}. \quad (20.49)$$

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 взаимодействием $V^{\text{рел}}$, $V^{\text{с.о.}}$ и $V^{\text{конт}}$, и поэтому это уравнение с учетом (20.40) принимает вид

$$\left(E + \frac{Ze_0^2}{r} - \frac{p^2}{2m_0}\right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \mu_0 \mathcal{H} \left(-i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sigma'_3\right) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}. \quad (20.50)$$

Поскольку в этом уравнении спиновые и координатные переменные разделяются, то решение его можно искать в виде (см. (16.37)):

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \psi_{nlm_{1,2}}(r) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}, \quad (20.51)$$

где координатная часть волновой функции

$$\psi_{nlm_{1,2}}(r) = R_{nl}(r) Y_l^{m_{1,2}}(\vartheta, \varphi)$$

является решением уравнения Шредингера для атома водорода и описывает невозмущенное состояние атома с энергией

$$E_n^0 = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2} \quad (20.52)$$

и определенными значениями орбитального момента $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ и его проекции на ось z , равной $\hbar m_{1,2}$.

Для того чтобы волновая функция Ψ удовлетворяла уравнению (20.50), ее спиновая часть должна быть собственной функцией оператора проекции спина S_z на направление магнитного поля.

Согласно (16.47) соответствующие спиновые функции представляются следующими столбцами $C(m_s)$:

$$C(1/2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad m_s = 1/2 \quad \text{и} \quad C(-1/2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad m_s = -1/2. \quad (20.53)$$

Решение $C(1/2)$ соответствует ориентации спина вдоль магнитного поля ($m_s = 1/2$), а $C(-1/2)$ — против поля ($m_s = -1/2$).

Таким образом, полная волновая функция для уравнения (20.50) должна иметь вид

$$\Psi_{nlm_{1,2}m_s} = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = R_{nl} Y_l^{m_{1,2}} C(m_s), \quad (20.54)$$

при этом уровни энергии атома в магнитном поле будут определяться выражением

$$E = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2} + \mu_0 \mathcal{H} (m_{1,2} + 2m_s), \quad (20.55)$$

где магнитное квантовое число $m_{1,2} = -l, -l+1, \dots, l-1, l$, а спиновое квантовое число $m_s = \pm 1/2$.

Как видно из равенства (20.55), магнитное взаимодействие приводит к расщеплению уровня E_n^0 на две системы подуровней, отвечающих значениям $m_s = -1/2$, т. е. $\Delta E_{\text{магн}} = \mu_0 \mathcal{H} (m_1 - 1)$, и $m_s = 1/2$, т. е. $\Delta E_{\text{магн}} = \mu_0 \mathcal{H} (m_2 + 1)$. Вводя вместо комбинации $m_{1,2} + 2m_s$ одно квантовое число m , запишем энергию в виде

$$E_{n,m} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2} + \mu_0 \mathcal{H} m, \quad (20.56)$$

где $m = m_{1,2} + 2m_s$.

Заметим, что квантовое число m может принимать $2l+3$ значения: $-(l+1) \leq m \leq l+1$, т. е. каждый уровень E_n^0 расщепляется на $2l+3$ подуровня (эффект Пашена — Бака). На рис. 20.4, в изображено расщепление $2p$ -уровня атома водорода. Состояние $2p$ с $m=0$ оказывается двукратно вырожденным, и волновая функция определяется суперпозицией

$$\Psi_{nl} = C_1 R_{21} Y_1^{-1} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + C_2 R_{21} Y_1^1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (20.57)$$

при условии, что $C_1^2 + C_2^2 = 1$.

Заметим, что состояние $1s$ с $m=0$ оказывается запрещенным.

Рассмотрим теперь переходы между уровнями атома, связанные с излучением. С достаточно хорошим приближением можно считать, что при таких переходах спиновое квантовое число не меняется, т. е. $\Delta m_s = 0$. Действительно, для его изменения необходимо, чтобы с полем излучения взаимодействовал спиновый магнитный момент электрона, пропорциональный матрицам Паули и равный по величине магнетону Бора, а это взаимодействие очень мало по сравнению с обычным дипольным взаимодействием. Для магнитного квантового числа имеют место известные правила отбора $\Delta m_{1,2} = 0, \pm 1$.

Как следует из (20.56), переходы между уровнями при излучении с учетом указанных правил отбора дают обычное триплетное расщепление частот

$$\Delta\omega = o\Delta m; \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad (20.58)$$

где

$$o = \mu_0 \mathcal{H} / \hbar = e_0 \mathcal{H} / 2m_0 c. \quad (20.59)$$

Таким образом, в сильных полях (см. (20.49а)) аномальный эффект Зеемана переходит в нормальный, т. е. вместо четырех компонент расщепления мы получаем три. При этом, как видно из рис. 20.4, в, с учетом еще правила отбора $\Delta m = 0, \pm 1$ триплетное расщепление, так же как и в теории Шредингера (см. § 16), определяется соотношением

$$\begin{aligned} \Delta\omega_1 = \Delta\omega_2 = \omega_1 - \omega_0 = 0, \quad \Delta\omega_3 = \Delta\omega_4 = \omega_3 - \omega_0 = o, \\ \Delta\omega_5 = \Delta\omega_6 = \omega_5 - \omega_0 = -o. \end{aligned} \quad (20.60)$$

Формально нормальный эффект Зеемана можно получить и из рис. 20.4, б, т. е. из аномального эффекта, если положить $g = 1$.

В особых случаях, когда для одного энергетического уровня $\Delta E^{c.o.} < \Delta E^{\text{магн}}$, а для другого, наоборот, $\Delta E^{c.o.} > \Delta E^{\text{магн}}$ или когда для обоих уровней $\Delta E^{c.o.}$ и $\Delta E^{\text{магн}}$ имеют одинаковый порядок, зеемановское расщепление становится еще более сложным. Поскольку эти вопросы имеют узкоспециальный характер, мы не будем здесь на них останавливаться.

§ 21. ЛЭМБОВСКИЙ СДВИГ УРОВНЕЙ

а) *Электромагнитный вакуум.* При движении электрона в атоме он взаимодействует не только с атомным ядром, но также и с нулевыми колебаниями свободного электромагнитного поля, т. е. с электромагнитным вакуумом. Действительно, как было показано в § 9, даже в отсутствие реальных фотонов, т. е. при $N_{\kappa, \lambda} = 0$, флуктуации электромагнитного поля отличны от нуля (см. (9.53)). Взаимодействие с вакуумом приводит к тому, что электрон в атоме начинает «дрожать» на своей орбите. В результате он как бы размазывается в пространстве, и вследствие

этого меняется его взаимодействие с ядром. Притяжение к ядру ослабевает, и уровни энергии стационарных состояний повышаются.

Теория сдвига атомных уровней за счет взаимодействия с электромагнитным вакуумом основывается на вторичном квантовании электромагнитного поля. Поскольку соответствующий расчет довольно сложен, то мы приведем здесь полуклассическую нерелятивистскую теорию движения электрона под влиянием нулевых флуктуаций вакуума, предложенную Вельтоном.

б) *Метод Вельтона.* В грубом приближении учтем взаимодействие вакуумного поля с электроном с помощью обычного классического уравнения

$$m_0 \delta \ddot{\mathbf{r}} = e \mathcal{E}_{\text{вак}} + \frac{e}{c} [\dot{\delta \mathbf{r}} \mathcal{H}_{\text{вак}}] \approx e \mathcal{E}_{\text{вак}}, \quad (21.1)$$

где $\delta \mathbf{r}$ — отклонение электрона от равновесной орбиты в атоме, а $\mathcal{E}_{\text{вак}}$ — вакуумное поле. Заметим, что в нерелятивистском приближении мы отбросили в правой части этого уравнения член с магнитным полем $\mathcal{H}_{\text{вак}}$, пропорциональный $(|\dot{\delta \mathbf{r}}|/c) \ll 1$.

Разложим напряженность вакуумного поля в ряд Фурье

$$\mathcal{E}_{\text{вак}} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\lambda} \cos(\omega_{\mathbf{k}\lambda} t - \mathbf{k}\mathbf{r}) \approx \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\lambda} \cos \omega_{\mathbf{k}\lambda} t, \quad (21.2)$$

где $\omega_{\mathbf{k}\lambda} = kc$, а зависимость от координат можно пренебречь, поскольку $\mathbf{k}\mathbf{r} \ll 1$ (в справедливости этого предположения мы в дальнейшем убедимся).

Каждой гармонике \mathbf{k} соответствуют две различные поляризации: $\lambda = 1, 2$.

Подставляя (21.2) в уравнение (21.1) и интегрируя, находим смещение координаты электрона под действием вакуумного поля

$$\delta \mathbf{r} = - \frac{e}{m_0} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\cos \omega_{\mathbf{k}\lambda} t}{\omega_{\mathbf{k}\lambda}^2}. \quad (21.3)$$

Средний квадрат смещения будет равен

$$\overline{(\delta \mathbf{r})^2} = \frac{e^2}{2m_0^2} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} (\mathcal{E}_{\mathbf{k}\lambda})^2 / \omega_{\mathbf{k}\lambda}^4, \quad (21.4)$$

поскольку

$$\overline{\cos \omega t \cos \omega' t} = \frac{1}{2} \delta_{\omega\omega'},$$

при этом $\overline{\delta \mathbf{r}} = 0$, так как $\overline{\cos \omega t} = 0$.

Вспомним, что согласно (9.53) энергия нулевых колебаний равна

$$E = \frac{1}{4\pi} \int \mathcal{E}_{\text{вак}}^2 d^3x = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (21.5)$$

Подставим сюда разложение (21.2), сохранив зависимость от r , и учтем, что

$$\frac{1}{L^3} \int e^{i(k-k')r} d^3x = \delta_{kk'}.$$

Тогда после интегрирования по объему в равенстве (21.5) получим

$$\frac{L^3}{8\pi} \sum_{k, \lambda} \mathcal{E}_{k\lambda}^2 = \sum_{k, \lambda} \frac{1}{2} \hbar \omega_{k\lambda}, \quad (21.6)$$

т. е. квадрат фурье-компоненты вакуумного поля равен

$$\mathcal{E}_{k\lambda}^2 = \frac{4\pi}{L^3} \hbar \omega_{k\lambda}. \quad (21.7)$$

Это выражение можно теперь использовать для вычисления среднего квадрата смещения (21.4):

$$\overline{(\delta r)^2} = \frac{2\pi e^2 \hbar}{L^3 m_0^2} \sum_{k, \lambda} \frac{1}{\omega_{k\lambda}^2}. \quad (21.8)$$

В последнем равенстве заменим сумму на интеграл по частотам $\omega_{k\lambda} = kc$ с помощью соотношения

$$\frac{1}{L^3} \sum_{k, \lambda} = 2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{2}{c^3 (2\pi)^3} \int \omega^2 d\omega d\Omega = \frac{1}{c^3 \pi^2} \int \omega^2 d\omega, \quad (21.9)$$

где учтено, что частоты ω не зависят от поляризации $\lambda = 1, 2$, и в силу сферической симметрии интегрирование по телесному углу Ω дает 4π .

Таким образом, для $\overline{(\delta r)^2}$ получаем следующий, вообще говоря, расходящийся интеграл

$$\overline{(\delta r)^2} = \frac{2}{\pi} \frac{e^2}{\hbar c} \left(\frac{\hbar}{m_0 c} \right)^2 \int \frac{d\omega}{\omega}. \quad (21.10)$$

В последнем интеграле можно выделить сходящуюся (наблюдаемую) часть, если учесть, что по предположению движение электрона должно быть нерелятивистским. Это значит, что импульс, приобретаемый электроном при дрожании за счет взаимодействия с вакуумом, не должен превосходить $m_0 c$, т. е. $\hbar k < m_0 c$, откуда следует верхний предел интеграла

$$\omega < \omega_{\text{макс}} \approx \frac{m_0 c^2}{\hbar}. \quad (21.11)$$

Нижний предел $\omega_{\text{мин}}$ получается из условия, чтобы частота дрожания ω была не меньше частоты, соответствующей энергии

связи электрона в атоме:

$$\omega > \omega_{\min} = \frac{|E|}{\hbar} = \frac{Z^2 e^4 m_0}{2n^2 \hbar^3}, \quad (21.12)$$

где Z — заряд ядра.

Подставляя пределы (21.11) и (21.12) в интеграл (21.10), находим

$$\overline{(\delta r)^2} = \frac{2}{\pi} \alpha \left(\frac{\hbar}{m_0 c} \right)^2 \ln \frac{2n^2}{(Z\alpha)^2}, \quad (21.13)$$

где $\alpha = e_0^2 / \hbar c = 1/137$ — постоянная тонкой структуры *).

Как видно из последнего выражения, вакуумные колебания приводят к некоторой эффективной размазанности точечного электрона, причем размеры соответствующей области, по которой «размазан» электрон, определяются средним геометрическим между классическим радиусом электрона $r_{\text{кл}} = e^2 / m_0 c^2$ и комптоновской длиной волны $\lambda = \hbar / m_0 c$:

$$r_{\text{вак}} = \sqrt{\overline{(\delta r)^2}} \sim \sqrt{\alpha} \frac{\hbar}{m_0 c} = \sqrt{\frac{e^2}{m_0 c^2} \frac{\hbar}{m_0 c}}. \quad (21.14)$$

При этом величина kr , которой мы пренебрегли в равенстве (21.2), имеет порядок $(m_0 c / \hbar) r_{\text{вак}} \sim \sqrt{\alpha} \ll 1$.

Вследствие этой размазанности электрона его взаимодействие с ядром вместо обычного выражения

$$V = -e_0 \Phi(\mathbf{r}) \quad (e_0 = -e > 0) \quad (21.15)$$

примет теперь вид

$$V + \delta V_{\text{вак}} = -e_0 \Phi(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) = -e_0 \left[1 + (\delta \mathbf{r} \nabla) + \frac{1}{2} (\delta \mathbf{r} \nabla)^2 + \dots \right] \Phi(\mathbf{r}). \quad (21.16)$$

Усредним это выражение по дрожанию электрона с учетом соотношений

$$\overline{\delta \mathbf{r}} = 0, \quad \overline{(\delta x)^2} = \overline{(\delta y)^2} = \overline{(\delta z)^2} = \frac{1}{3} \overline{(\delta \mathbf{r})^2}.$$

Тогда

$$\overline{(\delta \mathbf{r} \nabla)^2} = \frac{1}{3} \overline{(\delta \mathbf{r})^2} \nabla^2, \quad (21.17)$$

следовательно, дополнительная энергия взаимодействия электрона с ядром за счет вакуумных колебаний равна

$$\delta V_{\text{вак}} = -\frac{e_0^2}{6} \overline{(\delta \mathbf{r})^2} \nabla^2 \Phi = \frac{4}{3} Z e_0^2 \alpha \left(\frac{\hbar}{m_0 c} \right)^2 \ln \frac{2n^2}{(Z\alpha)^2} \delta(\mathbf{r}). \quad (21.18)$$

*) Заметим, что более аккуратно пределы изменения частот ω_{\min} и ω_{\max} могут быть определены в теории регуляризации. Однако, поскольку величина смещения (21.13) логарифмически зависит от ω_{\min} и ω_{\max} , то неточность в их определении в нашем приближенном расчете незначительна.

При получении последнего равенства учтено, что потенциал кулоновского поля ядра атома водорода удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\nabla^2\Phi = -4\pi Ze_0\delta(r). \quad (21.19)$$

Для того чтобы найти окончательное выражение для сдвига уровней в атоме водорода, необходимо усреднить величину $\delta V_{\text{вак}}$ по соответствующему состоянию атома $\psi(r)$. Тогда формула для сдвига уровней примет вид

$$\delta E_{\text{вак}} = \int \psi^*(r) \delta V_{\text{вак}} \psi(r) d^3x = \frac{4}{3} Ze_0^2 \alpha \left(\frac{\hbar}{m_0 c}\right)^2 |\psi(0)|^2 \ln \frac{2n^2}{(Z\alpha)^2}, \quad (21.20)$$

т. е. этот сдвиг, который получил название *лэмбовского смещения*, определяется значением волновой функции в начале координат. Поэтому он имеет место только для s -состояний, а для других состояний ($l = 1, 2, \dots$) величина $|\psi(0)|^2$ в рассматриваемом приближении обращается в нуль. Но для s -состояния (см. (12.40))

$$|\psi(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi n^3 a_0^3}, \quad (21.21)$$

где $a_0 = \hbar^2/m_0 e_0^2$ — боровский радиус, а n — главное квантовое число. Если теперь подставить это значение в (21.20), то для сдвига s -уровней получим формулу

$$\delta E_{\text{вак}} = \frac{8}{3\pi} \alpha^3 \frac{Z^4}{n^3} R \hbar \ln \frac{2n^2}{(Z\alpha)^2}, \quad (21.22)$$

впервые установленную Г. Бете (1947 г.). В этой формуле $R = m_0 e_0^4 / 2\hbar^3$ — постоянная Ридберга.

Как видно, лэмбовское смещение уровней водородоподобного атома по отношению к энергии невозмущенных уровней имеет порядок

$$\frac{\delta E_{\text{вак}}}{|E|} \sim \frac{\alpha^3 Z^4 R \hbar}{R \hbar Z^2} = \alpha^3 Z^2. \quad (21.23)$$

По отношению к расщеплению уровней ΔE_{nj} , соответствующему тонкой структуре (20.16) и имеющему порядок $R \hbar Z^4 \alpha^2$, лэмбовский сдвиг оказывается в α раз меньшим.

Рассмотрим состояния $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ в атоме водорода ($Z = 1$). Даже с учетом тонкой структуры они обладают одинаковой энергией, так как соответствуют одинаковым значениям квантового числа $j = 1/2$. Вакуумное взаимодействие приводит к лэмбовскому сдвигу уровня $2s_{1/2}$, так что уровень $2s_{1/2}$ будет лежать выше уровня $2p_{1/2}$. Такое положение этих уровней и было экспериментально обнаружено в опытах Лэмба и Ризерфорда (1947 г.) (см. § 20).

Численная оценка результата (21.22) для $2s$ -состояния ($n = 2$):

$$\delta E_{\text{вак}} = 17,8R = 1040 \text{ МГц} \quad (21.24)$$

показывает сравнительно хорошее согласие с последними экспериментальными данными для лэмбовского сдвига уровней ($\delta E = 1057,86 \text{ МГц}$).

Заметим, что полное исследование сдвига уровней атомных электронов, проведенное на базе релятивистской квантовой теории поля, дает значительно лучшее количественное совпадение результатов теории и эксперимента, чем по полуклассической формуле (21.22). Расхождение составляет менее 10^{-3} МГц .

§ 22. ПОЛНОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА

В настоящем параграфе мы хотим более подробно исследовать полное решение уравнения Дирака, учитывая состояния не только с положительной, но 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.

а) 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))

$$\mathbf{J} = [\mathbf{r}\mathbf{p}] + \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma} = \text{const.} \quad (22.3)$$

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 $1/2\hbar$)

$$S = 2 \frac{(\mathbf{J}\mathbf{p})}{\hbar p} = \frac{(\sigma\nabla)}{\sqrt{\nabla^2}} = \frac{(\sigma\nabla)}{ik}, \quad (22.4)$$

где импульс $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, а собственное значение оператора ∇^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

$$\psi(\mathbf{k}) = \frac{1}{L^{3/2}} b e^{-ic\varepsilon K t + i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (22.5)$$

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 величиной

$$K = \sqrt{k^2 + k_0^2},$$

где $k = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}$ и $k_0 = \frac{m_0 c}{\hbar}$, соотношением

$$E = c\hbar\varepsilon K, \quad (22.7)$$

причем параметр ε 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:

$$(ks - (\sigma\mathbf{k}))b = 0, \quad (22.9)$$

$$(\varepsilon K - s\rho_1 k - \rho_3 k_0)b = 0. \quad (22.10)$$

Учитывая значения для матриц σ_n и ρ_n (18.9) и (18.10), а также равенство (22.6), мы запишем два последних матричных уравнения в виде системы уравнений:

$$\begin{aligned}(sk - k_3) b_{1,3} &= k_{12}^* b_{2,4}, \\(sk + k_3) b_{2,4} &= k_{12} b_{1,3}, \\(\varepsilon K - k_0) b_{1,2} &= sk b_{3,4}, \\(\varepsilon K + k_0) b_{3,4} &= sk b_{1,2},\end{aligned}\tag{22.11}$$

где

$$k_{12} = k_1 + ik_2, \quad k_{12}^* = k_1 - ik_2.$$

Последним уравнениям мы сможем удовлетворить, если положим

$$b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} A_1 B_1 \\ A_1 B_2 \\ A_2 B_1 \\ A_2 B_2 \end{pmatrix}.\tag{22.12}$$

Тогда для определения $A_{1,2}$ и $B_{1,2}$ получаем:

$$(sk - k_3) B_1 = k_{12}^* B_2,\tag{22.13}$$

$$(sk + k_3) B_2 = k_{12} B_1,$$

$$(\varepsilon K - k_0) A_1 = sk A_2,$$

$$(\varepsilon K + k_0) A_2 = sk A_1.\tag{22.13a}$$

Из равенств (22.13) легко найти собственные значения для s :

$$s = \pm 1,\tag{22.14}$$

а из (22.13a) значения для ε :

$$\varepsilon = \pm 1,\tag{22.14a}$$

т. е. параметр ε определяет знак энергии.

Учитывая далее условие нормировки

$$\begin{aligned}b^+ b &= b_1^* b_1 + b_2^* b_2 + b_3^* b_3 + b_4^* b_4 = \\&= \frac{1}{4} (A_1^* A_1 + A_2^* A_2) (B_1^* B_1 + B_2^* B_2) = 1,\end{aligned}\tag{22.15}$$

найдем:

$$\begin{aligned}A_1 &= \sqrt{1 + \varepsilon \frac{k_0}{K}}, \quad A_2 = \varepsilon s \sqrt{1 - \varepsilon \frac{k_0}{K}}, \\B_1 &= s e^{-1/2 i \varphi} \sqrt{1 + s \cos \vartheta}, \\B_2 &= e^{1/2 i \varphi} \sqrt{1 - s \cos \vartheta},\end{aligned}\tag{22.16}$$

где ϑ и φ являются сферическими углами волнового вектора \mathbf{k} ($k_{12} = k \sin \vartheta e^{i\varphi}$, $k_3 = k \cos \vartheta$).

Для анализа полученных решений, не нарушая общности, мы направим импульс по оси z ($\vartheta = 0$, $\varphi = 0$, $k_x = k_y = 0$, $k_z = k$).

Этому импульсу соответствуют четыре решения, отличающиеся друг от друга знаком или энергией ($\varepsilon = \pm 1$), или спина ($s = \pm 1$), которые дают следующие значения для матриц b :

$$b(k, s = 1, \varepsilon = \pm 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{1 \pm \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \pm \sqrt{1 \mp \frac{k_0}{K}} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (22.17)$$

$$b(k, s = -1, \varepsilon = \pm 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{1 \pm \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \mp \sqrt{1 \mp \frac{k_0}{K}} \end{pmatrix}.$$

Решение с $s = 1$ описывает случай, когда спин направлен по импульсу, а с $s = -1$ — против импульса. Знак величины ε определяет знак энергии. Нетрудно показать, что эти матрицы удовлетворяют условию ортонормированности

$$b^+(k, s', \varepsilon') b(k, s, \varepsilon) = \delta_{ss'} \delta_{\varepsilon\varepsilon'}.$$

б) Исследование спиновых свойств свободного электрона. Исследуем прежде всего спиновые свойства частиц, органициваясь лишь состояниями с положительными энергиями ($\varepsilon = 1$). Тогда волновая функция (для случая, когда импульс направлен по оси z) принимает вид

$$\psi(k, \varepsilon = 1) = \frac{1}{L^{3/2}\sqrt{2}} \left[C_1 \begin{pmatrix} \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ \sqrt{1 - \frac{k_0}{K}} \\ 0 \end{pmatrix} + C_{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{1 + \frac{k_0}{K}} \\ 0 \\ -\sqrt{1 - \frac{k_0}{K}} \end{pmatrix} \right] e^{-icKt + ikz}. \quad (22.18)$$

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 $1/2\hbar$) *)

$$\sigma^0 = \frac{\mathbf{k}(\sigma\mathbf{k})}{k^2} + \rho_3 \frac{\sigma k^2 - \mathbf{k}(\sigma\mathbf{k})}{k^2}. \quad (22.19)$$

Сохранение спина, определяемого равенством (22.19), следует из того обстоятельства, что любая его составляющая коммутирует с гамильтонианом (22.2).

Если импульс направлен по оси z , то составляющая оператора σ^0 по импульсу σ_z^0 и составляющие, направленные перпендикулярно к импульсу, σ_x^0 и σ_y^0 , соответственно равны

$$\sigma_z^0 = \frac{(\sigma\mathbf{k})}{k} = \sigma_3, \quad \sigma_x^0 = \rho_3 \sigma_1, \quad \sigma_y^0 = \rho_3 \sigma_2.$$

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 друг с другом различных операторов, 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 $(s_1^0)^2 + (s_2^0)^2 + (s_3^0)^2 = (C_1^* C_1 + C_{-1}^* C_{-1})^2 = 1$, а его компоненты при лоренцевых поворотах преобразуются по закону

$$\begin{aligned} s_3'^0 &= s_3^0 \cos \gamma + s_1^0 \sin \gamma, \\ s_1'^0 &= s_1^0 \cos \gamma - s_3^0 \sin \gamma, \quad s_2'^0 = s_2^0, \end{aligned} \quad (22.20)$$

*) Более подробно см.: Соколов А. А., Тернов И. М. Релятивистский электрон. — М.: Наука, 1974 г.

где

$$\cos \gamma = \frac{\beta_1 - \beta \cos \vartheta}{B}, \quad \sin \gamma = -\frac{\beta \sqrt{1 - \beta_1^2} \sin \vartheta}{B}, \quad (22.21)$$

$$B = \sqrt{(\beta_1 - \beta \cos \vartheta)^2 + \beta^2 (1 - \beta_1^2) \sin^2 \vartheta}.$$

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 ϑ , — 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),

$$\sigma_x^0 \psi = -i \sigma_y^0 \psi. \quad (22.21a)$$

Учитывая еще зависимость волновой функции от времени $\psi \sim e^{-icKt}$, находим, что вращение будет совершаться 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 $s_3^0 = (s^0 k^0)$ вектор k^0 — единичный полярный вектор импульса, а s^0 — единичный аксиальный вектор спина. При переходе от правой системы координат к левой направление k^0 изменяется на противоположное, а s^0 остается без изменения, т. е. в этом случае изменяется лишь математическая форма описания спиральности.

в) *Состояния с отрицательной энергией. Дираковская теория «дырок». Открытие позитрона.* Наряду с состояниями с положительной энергией ($\varepsilon = 1$) (см. решение (22.18)) теория Дирака допускает также решения, соответствующие отрицательным энергиям ($\varepsilon = -1$)

$$E = -c\hbar K. \quad (22.21б)$$

Заметим, что решения с отрицательной энергией являются характерными не 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

покою 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 $2m_0c^2$ (рис. 22.1). Состояния, соответствующие отрицательной энергии, с первого взгляда кажутся нереальными, поскольку область отрицательных энергий простирается до бесконечности ($E = -\infty$), и поэтому не должно существовать наинизшего энергетического состояния. Это означает, в частности, что ни одно из обычных состояний не может быть устойчивым, ибо всегда 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 неподвижным.

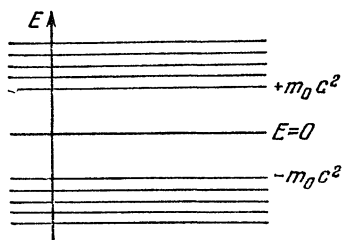


Рис. 22.1. Схема возможных уровней энергии свободной дираковской частицы.

В классической физике состояния с отрицательной энергией вообще не имеет смысла рассматривать, 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 электрона в состояние с отрицательной энергией, Дирак предложил (1931 г.) считать все уровни с отрицательной энергией заполненными электронами

(рис. 22.2), благодаря чему электроны с положительной энергией не могут в обычных условиях переходить на эти уровни.

Допустим теперь, что гамма-квант с энергией $E > 2m_0c^2$, действуя на электрон вакуума, т. е. на электрон с отрицательной энергией, переводит его в состояние с положительной энергией.

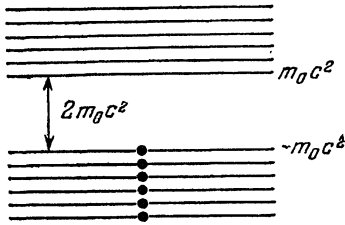


Рис. 22.2. Схема нулевого состояния электрон-позитронного вакуума.



Рис. 22.3. Схема образования пары электрон—позитрон.

В этом случае вместо поглощенного, например, ядром, гамма-кванта (рис. 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, противоположным 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 (рис. 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 *). Аналогичные рассуждения, проведенные в отношении заряда, показывают, что знак заряда одной из образовавшихся при этом частиц, соответствующей «дырке», 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, большей 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 **). 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 не менее двух.

г) *Понятие об электрон-позитронном вакууме.* Формула (21.22) для лэмбовского сдвига уровней была получена в результате учета взаимодействия электронов с электромагнитным

*) Штрих у символа суммы (\sum') означает, что суммирование производится по всем состояниям n'_- , за исключением состояния $n'_- = n_-$.

**) Заметим, что, используя методы квантовой теории поля, можно построить симметричную относительно знака заряда теорию электрон-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.

вакуумом. Но наряду с электромагнитным вакуумом существует электрон-позитронный вакуум и вакуум других частиц. Метод вторичного квантования, являющийся в известной степени общим для всех полей, позволяет учесть влияние электрон-позитронного вакуума.

В современной квантовой теории поля изучение свойств вакуума различных частиц играет исключительно важную роль. Вакуум обуславливает прежде всего взаимодействие между частицами. 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 рождении и куда они «переходят» в результате аннигиляции. Электрон-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

$$V_{э.-п} = -\frac{4}{15} e_0^2 \alpha \left(\frac{\hbar}{m_0 c} \right)^2 \delta(r). \quad (22.27)$$

Сопоставляя последнюю формулу с формулой (21.18), мы видим, что сдвиг уровней, связанный с флуктуациями электромагнитного поля, имеет по сравнению с (22.27) противоположный знак.

Особенно сильное влияние электрон-позитронный вакуум оказывает на магнитные свойства электрона, благодаря чему магнитный момент электрона, как показал Швингер, становится несколько бóльшим, 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:

$$\Delta\mu_{э.-п} = -\left(\frac{\alpha}{2\pi} - 0,328 \frac{\alpha^2}{\pi^2} + 0,13 \frac{\alpha^3}{\pi^3} \right) \mu_0 = -0,0011596\mu_0, \quad (22.29)$$

находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными с помощью радиоспектроскопических методов (см. (20.35)).

д) *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

$$\Psi^+ \left\{ \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right) - c \left[\alpha_1 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right) + \alpha_2 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right) + \alpha_3 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right) \right] - \rho_3 m_0 c^2 \right\} = 0, \quad (22.34)$$

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

$$\Psi^+ = i\alpha_2 \rho_3 \check{\Psi}. \quad (22.36)$$

Тогда, учитывая правило коммутации матриц Дирака, мы найдем для волновой функции уравнение

$$\left\{ -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} + e\Phi - c \left[\alpha_1 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x \right) + \alpha_2 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e}{c} A_y \right) + \alpha_3 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{e}{c} A_z \right) \right] - \rho_3 m_0 c^2 \right\} \tilde{\psi} = 0, \quad (22.37)$$

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 функции $\tilde{\psi}$ трактовать знак энергии иначе, чем у функции ψ^* . Иными словами, состояние с положительной энергией уравнения (22.37) следует отнести уже к позитронам, а состояния с отрицательной энергией — к электронам.

е) Понятие о теореме Людерса — Паули. Заметим, что уравнение Дирака должно быть инвариантным относительно слабого обращения времени (CT -преобразование), сводящегося к совместному зарядово-сопряженному преобразованию ($e \rightarrow -e$, C -преобразование) и сильному обращению времени ($t \rightarrow -t$, $\Phi \rightarrow -\Phi$, T -преобразование).

В самом деле, в случае CT -преобразования уравнение (22.30) принимает вид

$$\left\{ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi - c \left[\alpha_1 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x \right) + \alpha_2 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e}{c} A_y \right) + \alpha_3 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{e}{c} A_z \right) \right] - \rho_3 m_0 c^2 \right\} \psi = 0. \quad (22.38)$$

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 ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, $\mathbf{A} \rightarrow -\mathbf{A}$, P -преобразование).

В самом деле, в результате P -преобразования уравнение Дирака принимает вид

$$\left\{ -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi + c \left[\alpha_1 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right) + \alpha_2 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right) + \alpha_3 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right) \right] - \rho_3 m_0 c^2 \right\} \psi = 0. \quad (22.39)$$

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).

ж) *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 $\varphi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$ (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

$$s_3^0 = -\epsilon = -\frac{E}{|E|}, \quad (22.41)$$

т. е. будем считать, что частицы с положительной энергией $\epsilon = 1$ (нейтрино) обладают левой спиральностью, а с отрицательной $\epsilon = -1$ (антинейтрино) — правой.

Тогда для второго решения имеем

$$s_3^0 = \epsilon = \frac{E}{|E|}, \quad (22.42)$$

т. е., наоборот, частицы с положительной энергией $\epsilon = 1$ (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 *не-сохранения 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 P -преобразования они предложили скомпенсировать неинвариантностью относительно C -преобразования (при переходе нейтрино к антинейтрино спиральность нейтрино должна измениться). Таким образом, уравнение Вейля должно остаться инвариантным относительно совместного CP -преобразования (комбинированная инверсия), а также T -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. нейтрино вылетает с позитроном, а антинейтрино — с электроном) было открыто второе, так называемое *мюонное нейтрино*, которое, по видимому, и 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 (μ^-) должны обладать различным лептонным зарядом (электрон — нейтринным; а отрицательный мюон — антинейтринным), и поэтому распад $\mu^- \rightarrow e^- + \gamma$ должен быть запрещенным.

з) *Вторичное квантование уравнения Дирака.* Ограничимся рассмотрением случая свободного движения. В этом случае полное решение уравнения Дирака может быть записано в виде (см. (22.5))

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon, s} b(\mathbf{k}, s, \varepsilon) C(\mathbf{k}, s, \varepsilon) e^{-ic\varepsilon Kt + i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (22.43)$$

где $b(\mathbf{k}, s, \varepsilon)$ — матрицы (22.12), удовлетворяющие условию нормировки

$$b^+(\mathbf{k}, s', \varepsilon') b(\mathbf{k}, s, \varepsilon) = \delta_{s's} \delta_{\varepsilon\varepsilon'}, \quad (22.44)$$

а $C(\mathbf{k}, s, \varepsilon)$ — амплитуды (не матрицы), квадраты модулей которых определяют вероятность нахождения частицы в состоянии $(\mathbf{k}, s, \varepsilon)$.

Если уравнение Дирака рассматривать как результат первого квантования, то $\psi(\mathbf{r}, t)$ описывает состояния одной частицы, причем постоянные амплитуды $C(\mathbf{k}, s, \varepsilon)$ являются обычными числами (c -числа), т. е. должны коммутировать друг с другом.

Вычисляя средние значения по состоянию (22.43), мы получим:

для функции Гамильтона

$$H = \int \psi^\dagger H \psi d^3x = \sum_{k, s, \varepsilon} c \hbar \varepsilon k C^\dagger C; \quad (22.45)$$

для трехмерного импульса частиц

$$\mathbf{G} = \int \psi^\dagger \mathbf{p} \psi d^3x = \sum_{k, s, \varepsilon} \hbar \mathbf{k} C^\dagger C; \quad (22.46)$$

для заряда частицы

$$Q = e \int \psi^\dagger \psi d^3x = e \sum_{k, s, \varepsilon} C^\dagger C; \quad (22.47)$$

для проекции спина на направление импульса (см. (22.4))

$$S = \int \psi^\dagger \frac{(\nabla \sigma)}{ik} \psi d^3x = \sum_{k, s, \varepsilon} s C^\dagger C, \quad (22.48)$$

где

$$C = C(\mathbf{k}, s, \varepsilon). \quad (22.49)$$

При получении выражений (22.45) — (22.48) мы использовали решение (22.43) и учли соотношение

$$\frac{1}{L^3} \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d^3x = \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \delta_{n_3 n'_3} = \delta_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}, \quad (22.50)$$

а также условие ортонормированности (22.44).

Для вторичного квантования уравнения Дирака, т. е. для описания системы с переменным числом частиц, мы, аналогично квантованию электромагнитного поля (см. § 9), воспользуемся квантовыми скобками Пуассона (см. (6.45)), которые имеют вид

$$-icK\varepsilon C = \frac{i}{\hbar} (HC - CH), \quad (22.51)$$

т. е.

$$-icK\varepsilon C = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k', s', \varepsilon'} c \hbar \varepsilon' K [(C'^\dagger C + C C'^\dagger) C' - C'^\dagger (C C' + C' C)], \quad (22.52)$$

где

$$C' = C(\mathbf{k}', s', \varepsilon').$$

Для того чтобы удовлетворить соотношениям (22.51) и (22.52), мы должны написать следующие перестановочные

соотношения:

$$\begin{aligned} C'^+C + CC'^+ &= \delta_{kk'}\delta_{ss'}\delta_{\epsilon\epsilon'}, \\ C'C + CC' &= 0, \quad C'^+C^+ + C^+C'^+ = 0, \end{aligned} \quad (22.53)$$

т. е. отличным от нуля будет только один антикоммутатор

$$C^+C + CC^+ = 1. \quad (22.54)$$

Эти перестановочные соотношения соответствуют статистике Ферми — Дирака (см. ниже § 24). В этом случае мы сможем сделать так, что энергия всех частиц будет положительной как с $\epsilon = 1$, так и с $\epsilon = -1$.

Вообще говоря, если гамильтониан имеет вид

$$H = \sum c\hbar K [C^+(\epsilon = 1)C(\epsilon = 1) \pm C^+(\epsilon = -1)C(\epsilon = -1)],$$

то при наличии знака плюс (см., например, поле фотонов, § 9) при вторичном квантовании мы должны ввести бозевские перестановочные соотношения, при наличии же знака минус — фермиевские. Мы сможем удовлетворить перестановочным соотношениям (22.54), если положим

$$C^+C = N, \quad CC^+ = 1 - N, \quad (22.55)$$

где N — число частиц в состоянии $(\mathbf{k}, s, \epsilon)$. Поскольку эти произведения входят симметрично, то вторым решением, удовлетворяющим уравнению (22.54), будет

$$C^+C = 1 - N, \quad CC^+ = N. \quad (22.56)$$

Для того чтобы энергия частиц оставалась положительной величиной, мы должны для частиц с $\epsilon = 1$ выбрать соотношения (22.55), а для частиц с $\epsilon = -1$ соотношения (22.56).

Кроме того, в соответствии с формулами (22.45) — (22.48) мы должны положить

$$\begin{aligned} C(\mathbf{k}, s, \epsilon = 1) &= C(\mathbf{k}, s), \quad C^+(\mathbf{k}, s)C(\mathbf{k}, s) = N_s(\mathbf{k}), \\ C(\mathbf{k}, s, \epsilon = -1) &= \tilde{C}^+(-\mathbf{k}, s), \quad \tilde{C}^+(-\mathbf{k}, s)\tilde{C}(-\mathbf{k}, s) = \tilde{N}_s(-\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (22.57)$$

Тогда находим:

для функции Гамильтона *)

$$H = \sum_{\mathbf{k}, s} c\hbar K (N_s + \tilde{N}_s - 2), \quad (22.58)$$

*) Если подчинить дираковские частицы статистике Бозе — Эйнштейна, то мы не смогли бы избавиться от состояний с отрицательной энергией, так как гамильтониан равнялся бы

$$H^B = \sum_{\mathbf{k}, s} c\hbar K (N_s - \tilde{N}_s). \quad (22.58a)$$

для трехмерного импульса

$$\mathbf{G} = \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar \mathbf{k} (N_s + \tilde{N}_s), \quad (22.59)$$

для заряда частицы

$$Q = e \sum_{\mathbf{k}, s} (N_s - \tilde{N}_s + 2), \quad (22.60)$$

для проекции спина на направление импульса

$$S = \sum_{\mathbf{k}, s} s (N_s + \tilde{N}_s), \quad (22.61)$$

где

$$N_s(\mathbf{k}) = N_s(\mathbf{k}, \varepsilon = 1), \quad \tilde{N}_s(\mathbf{k}) = N_s(-\mathbf{k}, \varepsilon = -1).$$

Отсюда можно сделать следующее заключение: только решения, соответствующие статистике Ферми — Дирака, ведут к тому, что оба сорта частиц N_s и \tilde{N}_s обладают положительной энергией. Знак заряда обоих сортов частиц будет противоположным, т. е., если частицы N_s соответствуют электронам, то частицы \tilde{N}_s — позитронам (античастицам). Величина $s = \pm 1$ описывает две возможные ориентации спина как у электронов, так и у позитронов. Вектор спина \mathbf{S} , так же как и вектор импульса \mathbf{k} , при переходе от частиц с отрицательной энергией к частицам с положительной энергией изменяет свое направление, а величина s , равная скалярному произведению соответствующих единичных векторов, $s = (\mathbf{k}^0 \mathbf{s}^0)$, должна оставаться без изменения. Кроме того, у нас появляется бесконечная нулевая отрицательная энергия

$$H_0 = - \sum_{\mathbf{k}} 2c\hbar K \quad (22.62)$$

и бесконечный нулевой заряд

$$Q_0 = \sum_{\mathbf{k}} 2e; \quad (22.63)$$

нулевое же значение спина и импульса исчезает.

Для того чтобы удовлетворить перестановочным соотношениям Бозе — Эйнштейна (например для поля фотонов), мы ввели бесконечные матрицы как для вторично квантованных амплитуд (см. формулу (9.38)), так и для состояний, описывающих различное число частиц (см. (9.43)). Эти бесконечные матрицы соответствовали тому, что в любом квантовом состоянии могло быть любое число частиц.

Для того чтобы удовлетворить перестановочным соотношениям Ферми — Дирака:

$$C^+ C + C C^+ = 1, \quad (22.64)$$

мы должны вместо бесконечных матриц выбрать двухрядные матрицы как для амплитуд:

$$C = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad C^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (22.65)$$

так и для числа частиц:

$$f(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad f(1) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (22.66)$$

причем $f(0)$ описывает состояние, в котором частицы отсутствуют, а $f(1)$ — состояние с одной частицей. Тогда автоматически будут удовлетворены перестановочные соотношения (22.64). Кроме того, амплитуды C являются операторами уничтожения, поскольку их действие на функцию от числа частиц по законам матричного исчисления равно

$$Cf(0) = 0, \quad Cf(1) = f(0), \quad (22.67)$$

а амплитуды C^+ — операторами рождения

$$C^+f(0) = f(1), \quad C^+f(1) = 0. \quad (22.68)$$

Отсюда видно, что в каждом квантовом состоянии может быть не более одной частицы.

С помощью равенств (22.67) и (22.68) легко показать, что

$$C^+Cf(N) = Nf(N), \quad CC^+f(N) = (1 - N)f(N), \quad (22.69)$$

т. е. квадраты амплитуд имеют собственные значения (22.55) и (22.56).

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ТЕОРИЯ
МНОГИХ ЧАСТИЦ

§ 23. ТЕОРИЯ АТОМА ГЕЛИЯ БЕЗ УЧЕТА СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ

а) 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 волновые функции обоих электронов 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 Li^+ , дважды ионизованный атом Be^{++} и т. д.

б) *Основные уравнения.* Прежде всего выясним физическую природу обменных сил, связанную с тождественностью, т. е. с неразличимостью электронов. В этом параграфе мы не будем учитывать спиновых свойств частиц *).

Допустим, что положение первого и второго электронов характеризуется соответственно радиус-векторами r_1 и r_2 (при этом их начало совпадает с неподвижным ядром) (рис. 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

$$(E_{n_j} - H_j) \psi_{n_j}(r_j) = 0, \quad (23.1)$$

где

$$H_j = T_j + V_j, \quad T_j = \frac{1}{2m_0} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_j \right)^2,$$

$$V_j = -\frac{Ze_0^2}{r_j}, \quad (23.2)$$

а индекс j принимает два значения: $j = 1$ — в случае первого электрона, $j = 2$ — в случае второго.

Для энергии E_{n_j} при этом получают значения (см. § 12)

$$E_{n_j} = -\frac{R\hbar Z^2}{n_j^2}, \quad (23.3)$$

а собственные функции ψ_{n_j} должны совпадать с волновыми функциями водородоподобного атома, удовлетворяющими условию ортонормированности

$$\int \psi_{n_j}^*(r) \psi_{n_j}(r) d^3x = \delta_{n_j n_j}. \quad (23.4)$$

Если далее учесть еще взаимодействие двух электронов

$$V' = \frac{e_0^2}{|r_1 - r_2|} = \frac{e_0^2}{r_{12}}, \quad (23.5)$$

то их движения нельзя рассматривать как независимые, и поэтому для описания полной системы, имеющей гамильтониан

$$H = H_1 + H_2 + V' \equiv H^0 + V', \quad (23.6)$$

*) Это можно сделать, так как задача в данном приближении допускает решение путем разделения пространственных и спиновых переменных. Спин частиц мы учтем в § 24.

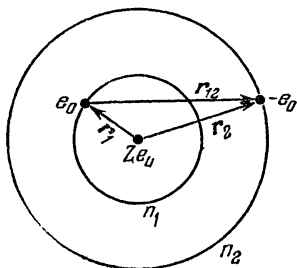


Рис. 23.1. Атом гелия.

мы должны взять уравнение Шредингера в виде

$$(E - H^0 - V') \psi(r_1, r_2) = 0, \quad (23.7)$$

где E — суммарная энергия, а $\psi(r_1, r_2)$ — общая волновая функция, зависящая от координат как первого, так и второго электронов.

Здесь, как и в случае одноэлектронной задачи, величина $\psi^*(r_1, r_2)\psi(r_1, r_2)$ характеризует плотность вероятности обнаружения первого электрона в положении r_1 , а второго — в положении r_2 . Поэтому для $\psi(r_1, r_2)$ условие нормировки принимает вид

$$\int \psi^*(r_1, r_2)\psi(r_1, r_2) d^6x = 1, \quad (23.8)$$

где $d^6x = d^3x_1 d^3x_2$ и интегрирование проводится по координатам обеих частиц.

Поскольку точное решение уравнения (23.7) встречает непреодолимые трудности, воспользуемся развитым в § 8 методом теории возмущений Шредингера*), 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 энергией возмущения V' можно пренебречь. Тогда уравнение Шредингера (23.7) принимает вид

$$(E^0 - H^0) \psi^0(r_1, r_2) = 0. \quad (23.9)$$

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 r_1 , либо от r_2), волновая функция в нулевом приближении может быть записана в виде

$$u = \psi_{n_1}(r_1) \psi_{n_2}(r_2). \quad (23.10)$$

В самом деле, подставляя (23.10) в (23.9) и учитывая (23.1), имеем

$$\begin{aligned} (E^0 - H^0)u &\equiv \{E^0 - (H_1 + H_2)\} \psi_{n_1}(r_1) \psi_{n_2}(r_2) = \\ &= E^0 u - \{\psi_{n_2}(r_2) H_1 \psi_{n_1}(r_1) + \psi_{n_1}(r_1) H_2 \psi_{n_2}(r_2)\} = \\ &= E^0 u - \{\psi_{n_2}(r_2) E_{n_1} \psi_{n_1}(r_1) + \psi_{n_1}(r_1) E_{n_2} \psi_{n_2}(r_2)\} = \\ &= \{E^0 - (E_{n_1} + E_{n_2})\} u = 0. \end{aligned}$$

*) 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.

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} — энергии 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_j} (см. (23.3)) и собственные функции ψ_{n_j} . 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 ψ^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 ψ 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. (8.13)), и учитывая, что в нашем случае решениями невозмущенной задачи являются функции u и v , имеем

$$\int u^* (E' - V') (C_1 u + C_2 v) d^6x = 0, \quad (23.16)$$

$$\int v^* (E' - V') (C_1 u + C_2 v) d^6x = 0. \quad (23.17)$$

Если теперь в уравнении (23.17) сделать замену r_2 на r_1 и r_1 на 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 $|r_1 - r_2| = |r_2 - r_1|$, 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:

$$\psi_{n_1}^*(r_1) \psi_{n_1}(r_1) = \rho_{11}(r_1), \quad (23.18)$$

$$\psi_{n_2}^*(r_2) \psi_{n_2}(r_2) = \rho_{22}(r_2), \quad (23.19)$$

$$\psi_{n_1}^*(r_1) \psi_{n_2}(r_1) = \rho_{12}(r_1), \quad (23.20)$$

$$\psi_{n_2}^*(r_2) \psi_{n_1}(r_2) = \rho_{21}(r_2). \quad (23.21)$$

Здесь $\rho_{11}(r_1)$ и $\rho_{22}(r_2)$ характеризуют распределение плотности вероятности в пространстве электронов, находящихся соот-

ветственно в состояниях n_1 и n_2 , а $\rho_{12}(\mathbf{r}_1)$ и $\rho_{21}(\mathbf{r}_2)$ описывают так называемую плотность смешанного *) (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

$$E' C_1 - \left\{ C_1 e_0^2 \int \frac{\rho_{11}(\mathbf{r}_1) \rho_{22}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^6x + C_2 e_0^2 \int \frac{\rho_{12}(\mathbf{r}_1) \rho_{21}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^6x \right\} = 0. \quad (23.22)$$

Первый из интегралов в выражении (23.22) представляет собой *энергию кулоновского взаимодействия* двух 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 $C_1 \rightarrow C_2$:

$$C_2(E' - K) - C_1 A = 0. \quad (23.26)$$

Из двух последних уравнений находим:

$$1) \quad E' = K + A, \quad C_1 = C_2, \quad (23.27)$$

и

$$2) \quad E' = K - A, \quad C_1 = -C_2. \quad (23.28)$$

*) Заметим, что эти плотности не имеют классического аналога.

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 *)

$$\psi^a = C_1(u - v), \quad (23.31)$$

$$E^a = E^0 + K - A. \quad (23.32)$$

Чтобы определить коэффициент C_1 , воспользуемся условием нормировки волновых функций ψ^c и ψ^a

$$\int \psi^{*c} \psi^c d^6x = \int \psi^{*a} \psi^a d^6x = 1.$$

Тогда получим $2C_1^2 = 1$, или $C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Таким образом, для ψ^c и ψ^a окончательно имеем **)

$$\psi^c = \frac{1}{\sqrt{2}}(u + v), \quad (23.29a)$$

$$\psi^a = \frac{1}{\sqrt{2}}(u - v). \quad (23.31a)$$

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

$$E' = K, \quad (23.34)$$

т. е. никакой обменной энергии здесь не возникает.

Для волновой же функции получается одно-единственное симметричное решение:

$$\psi^c = u = \psi_{n_1}(r_1) \psi_{n_1}(r_2), \quad (23.35)$$

*) 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 ψ^c в результате такой операции не изменяет своего знака (симметричная функция), в то время как функция ψ^a изменяет его на противоположный (антисимметричная функция).

**) Здесь, так же как и в эффекте Штарка (см. § 13), возмущение снижает вырождение, и поэтому коэффициенты C_1 и C_2 , которые в нулевом приближении из-за вырождения оставались неопределенными, принимают определенные значения.

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).

в) Кулоновское взаимодействие электронов. Найдем выражение кулоновской энергии двух электронов, которые находятся в наименее энергетических состояниях ($n_1 = n_2 = 1$). В этом случае энергия каждого электрона и его волновая функция будут соответственно равны

$$E_1 = -\frac{Z^2 e_0^2}{2a_0}, \quad \psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}, \quad (23.37)$$

где $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e_0^2}$ — радиус первой борховской орбиты.

Для кулоновской энергии взаимодействия двух электронов имеем

$$K = \int \psi_1^2(\mathbf{r}_1) \psi_1^2(\mathbf{r}_2) \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^6x. \quad (23.38)$$

Здесь $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \vartheta}$, а ϑ — 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 ψ_1 их выражение (23.37), в результате интегрирования по углам находим

$$K = \frac{32Z^6 e_0^2}{a_0^6} \int_0^\infty r_1^2 dr_1 e^{-2Zr_1/a_0} \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-2Zr_2/a_0} dr_2. \quad (23.38a)$$

Примечание. При интегрировании по углу ϑ ($x = \cos \vartheta$) мы учли соотношение

$$I = \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 x}} = \begin{cases} \frac{2}{r_2} & \text{при } r_1 < r_2, \\ \frac{2}{r_1} & \text{при } r_1 > r_2. \end{cases}$$

Принимая во внимание, что выражение $\psi_1^2(\mathbf{r}_1) \psi_1^2(\mathbf{r}_2)$ симметрично относительно переменных r_1 и r_2 , мы можем при вычислении интеграла заменить в случае $r_1 \geq r_2$ радиус r_1 на r_2 и радиус r_2 на r_1 . Тогда найдем для (23.38).

тот же результат, если положим

$$I = \begin{cases} \frac{4}{r_2} & \text{при } r_1 < r_2, \\ 0 & \text{при } r_1 > r_2. \end{cases}$$

Далее, интегрируя по r_1 и r_2 , окончательно получаем

$$K = \frac{5}{8} \frac{Ze_0^2}{a_0}. \quad (23.39)$$

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:

$$E = E^0 + K = -\frac{Z^2 e_0^2}{a_0} + \frac{5}{8} Z \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (23.41)$$

В качестве примера применения формулы (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

$$E_{\text{экср}}^{\text{ион}} = 0,9 \frac{e_0^2}{a_0} = 24,48 \text{ эВ}. \quad (23.43a)$$

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

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.

г) *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 § 6, среднее значение энергии определяется формулой (см. (6.19))

$$\langle E \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n. \quad (23.45)$$

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, и поэтому 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 ψ 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 г.). 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

$$\psi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z'r/a_0}, \quad (23.47)$$

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 то, 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 приравняв нулю полученное выражение, находим:

$$Z' = Z - \frac{5}{16}.$$

Отсюда для минимальной энергии электронов в атоме гелия получаем

$$E^{\text{мин}} = -\left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (23.55)$$

При этом для энергии ионизации имеем

$$E^{\text{ион}} = E_1 - E^{\text{мин}} = \frac{e_0^2}{2a_0} \left(Z^2 - \frac{5}{4} Z + \frac{25}{128} \right).$$

В частности, в случае атома гелия ($Z = 2$)

$$E^{\text{ион}} \approx 0,85 \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (23.56)$$

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 $E^{\text{мин}}$ 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.

д) *Получение уравнения Шредингера вариационным методом.* Рассмотрим один из наиболее общих случаев вариационной задачи, когда выбор пробной волновой функции ψ при отыскании среднего значения гамильтониана

$$\langle E \rangle = \int \psi^* H \psi d^3x \quad (23.57)$$

для движения одной частицы ограничен только условием нормировки

$$\int \psi^* \psi d^3x = 1. \quad (23.58)$$

Варьируя $\langle E \rangle$ по ψ и учитывая самосопряженность оператора H , получаем

$$\delta \langle E \rangle = \int (\delta \psi^* H \psi + \delta \psi H^* \psi^*) d^3x = 0. \quad (23.59)$$

Здесь вариации $\delta \psi$ и $\delta \psi^*$ мы не можем считать независимыми, так как они связаны между собой условием нормировки (23.58); чтобы эти вариации сделать независимыми, проварьируем условие (23.58)

$$\int \psi \delta \psi^* d^3x + \int \psi^* \delta \psi d^3x = 0.$$

Умножая последнее равенство на постоянный множитель Лагранжа λ и подбирая его так, чтобы вариации были уже независимыми, сложим полученное равенство с (23.59). Поскольку теперь все вариации $\delta \psi$ и $\delta \psi^*$ произвольны, из вариационного принципа автоматически следует уравнение Шредингера для ψ

и ψ^* :

$$(H - E)\psi = 0, \quad (H^* - E)\psi^* = 0, \quad (23.60)$$

и становится ясным физический смысл параметра λ , равного энергии с обратным знаком ($\lambda = -E$).

Таким образом, вариационный принцип с учетом лишь условия нормировки приводит к уравнению Шредингера. Из полученного результата видно, что собственные значения уравнения Шредингера (23.60) дают экстремумы вариационного интеграла. Более детальный анализ показывает, что эти экстремумы являются минимумами, причем энергии основного состояния соответствует абсолютный минимум — наименьшее возможное значение энергии. Расчет возбужденных состояний, как было только что отмечено, требует подчинения волновых функций не только условию нормировки, но и дополнительным условиям ортогональности волновым функциям более низких энергетических состояний, что в теории Шредингера выполняется автоматически.

е) *Метод самосогласованного поля Хартри — Фока.* Мы рассмотрели два крайних случая вариационного метода решения задачи. В одном случае (метод Ритца — Хиллерааса) вариация волновой функции сводилась к нахождению «наилучших» значений параметров, введенных в выбранное выражение для волновой функции. В другом же выбор пробных функций ничем (кроме условия нормировки) не ограничивался. Последний случай привел нас к уравнению Шредингера.

Возможен также и промежуточный случай. Волновая функция хотя и остается неопределенной, но равняется произведению функций, каждая из которых зависит лишь от координат, характеризующих положение одного электрона. Конкретный вид этих отдельных функций может быть найден путем решения методом последовательных приближений некоторого уравнения, следующего из вариационного принципа.

Один из таких методов был предложен Хартри (1928 г.). Суть этого метода с точки зрения вариационного принципа, который впоследствии был сформулирован Фоком, состоит в следующем.

Запишем вариационный принцип для двух частиц в общем виде *)

$$\langle E \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3x_1 d^3x_2 = \min. \quad (23.61)$$

В качестве дополнительного условия потребуем, чтобы общая волновая функция равнялась произведению функций, зависящих

*) Аналогичным путем этот принцип можно обобщить также на случай трех и более частиц.

от координат каждой из частиц в отдельности:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2). \quad (23.62)$$

Кроме того, необходимо учесть условие нормировки

$$\int \psi_1^* \psi_2^* \psi_1 \psi_2 d^3x_1 d^3x_2 = 1, \quad (23.63)$$

которое может быть записано отдельно для каждой частицы

$$\int \psi_1^* \psi_1 d^3x_1 = \int \psi_2^* \psi_2 d^3x_2 = 1.$$

Подставляя пробную функцию (23.62) в выражение для энергии (23.61) и варьируя его отдельно по ψ_1 и ψ_2 , получаем

$$\int \left[(\psi_2^* \delta \psi_1^* + \psi_1^* \delta \psi_2^*) \left(H_1 + H_2 + \frac{e_0^2}{r_{12}} \right) \psi_1 \psi_2 + \right. \\ \left. + \psi_1^* \psi_2^* \left(H_1 + H_2 + \frac{e_0^2}{r_{12}} \right) (\psi_2 \delta \psi_1 + \psi_1 \delta \psi_2) \right] d^3x_1 d^3x_2 = 0, \quad (23.64)$$

где $H_j = \frac{1}{2m_0} p_j^2 + V_j(\mathbf{r}_j)$ — гамильтониан, описывающий движение одного электрона ($j = 1, 2$), а $\frac{e_0^2}{r_{12}}$ представляет собой энергию взаимодействия двух электронов.

Из условия нормировки (23.63) находим связь между вариациями:

$$\int (\delta \psi_1^* \psi_2^* \psi_1 \psi_2 + \psi_1^* \delta \psi_2^* \psi_1 \psi_2 + \psi_1^* \psi_2^* \delta \psi_1 \psi_2 + \psi_1^* \psi_2^* \psi_1 \delta \psi_2) d^3x_1 d^3x_2 = 0.$$

Умножая последнее соотношение на множитель Лагранжа $\lambda = -E$ и складывая его с (23.64), можем выбрать λ таким образом, чтобы все вариации $\delta \psi_1^*$, $\delta \psi_2^*$ и т. д. были бы независимыми. Отсюда получаем уравнения Хартри

$$\left(H_1 + \int \psi_2^* H_2 \psi_2 d^3x_2 + \int \psi_2^* \frac{e_0^2}{r_{12}} \psi_2 d^3x_2 - E \right) \psi_1 = 0, \\ \left(H_2 + \int \psi_1^* H_1 \psi_1 d^3x_1 + \int \psi_1^* \frac{e_0^2}{r_{12}} \psi_1 d^3x_1 - E \right) \psi_2 = 0. \quad (23.65)$$

Аналогичные уравнения находим также и для комплексно-сопряженных функций.

Умножая первое уравнение на ψ_1^* и интегрируя его по всему пространству первой частицы, а второе — на ψ_2^* и интегрируя его по всему пространству второй частицы, и взяв полусумму от по-

лученных уравнений, находим выражение для энергии

$$E = \sum_I \int \psi_I^* H_I \psi_I d^3x_I + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{I'} \int \psi_I^* \psi_{I'}^* \frac{e_0^2}{r_{II'}} \psi_I \psi_{I'} d^3x_I d^3x_{I'}, \quad (23.66)$$

причем в случае двух частиц $j, j' = 1, 2$. Однако этим же выражением с успехом можно пользоваться также и в случае большего числа частиц.

Если пренебречь энергией взаимодействия, т. е. положить члены, содержащие e_0^2/r_{12} , равными нулю, то, принимая во внимание, что

$$E = E_1 + E_2 \quad \text{и} \quad E_j = \int \psi_j^* H_j \psi_j d^3x_j,$$

уравнение Хартри можно разбить на систему двух независимых уравнений

$$(H_j - E_j) \psi_j = 0,$$

описывающих движение каждой частицы в отдельности.

Поскольку в задачах, решаемых методом Хартри, электроны (или другие частицы), как правило, движутся во внешнем поле (например, в поле ядра) и в поле самих же электронов, этот метод получил название метода *самосогласованного поля*.

Фок (1930 г.) обобщил метод Хартри, последовательно проводя учет обменных эффектов. Согласно Фоку, пробная функция в первоначальном уравнении (23.61) выбирается с учетом принципа Паули. Поэтому класс пробных функций ограничивается еще требованием антисимметрии (более подробно выбор антисимметричных функций, удовлетворяющих принципу Паули, будет рассмотрен нами в следующем параграфе).

Система уравнений Хартри (а также Фока), например, для электронной оболочки атома, решается методом последовательных приближений. Вначале определяется волновая функция в нулевом приближении (без учета потенциала взаимодействия между электронами). Учитывая далее потенциал взаимодействия между электронами, получают уравнения первого приближения. Затем решение с учетом первого приближения вновь подставляется в уравнения Хартри — Фока, и находится следующее приближение и т. д.

Расчет повторяется до тех пор, пока решения не начнут воспроизводить друг друга, т. е. пока не будет получено самосогласованное решение. Заметим, что эффективное решение этой системы возможно только численными методами интегрирования. С помощью современных счетных машин удалось определить энергии, а также волновые функции не только для легких, но и для тяжелых элементов.

Кроме этих приближенных методов, для исследования тяжелых атомов применяется также *статистический метод Томаса — Ферми*, который, хотя и не является столь точным, как метод самосогласованного поля Хартри — Фока, но позволяет вскрыть сравнительно просто многие закономерности в сложных атомах. Этот метод мы используем в наших дальнейших исследованиях и рассмотрим его в § 25 в связи с теорией периодической системы элементов Менделеева.

ж) *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

$$E = E^0 + K \pm A, \quad (23.67)$$

причем здесь знак плюс соответствует функции ψ^c , а минус — функции ψ^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

$$\psi^c(t) = \psi^c e^{-\frac{i}{\hbar} E^c t} \quad \text{и} \quad \psi^a(t) = \psi^a e^{-\frac{i}{\hbar} E^a t}. \quad (23.68)$$

Вводя обозначения

$$\frac{E_0 + K}{\hbar} = \omega, \quad \frac{A}{\hbar} = \delta, \quad (23.69)$$

соотношение (23.68) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \psi^c(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u + v) e^{-i\omega t - i\delta t}, \\ \psi^a(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u - v) e^{-i\omega t + i\delta t}. \end{aligned} \quad (23.70)$$

Рассмотрим состояние системы, описываемое суперпозицией решений $\psi^c(t)$ и $\psi^a(t)$ *):

$$\Psi(t) = C^c \psi^c(t) + C^a \psi^a(t). \quad (23.71)$$

*) Такая суперпозиция симметричного и антисимметричного состояний возможна лишь без учета спина частиц, когда мы не можем указать физического различия между ними. С учетом же спина симметричное состояние соответ-

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

$$\Psi(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (C^c + C^a)u + (C^c - C^a)v \} \quad (23.72)$$

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

$$C^c = C^a = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (23.73)$$

Из последних равенств для функции (23.71) находим

$$\Psi(t) = e^{-i\omega t} \{ u \cos \delta t - iv \sin \delta t \} = e^{-i\omega t} \{ C_u u + C_v v \}, \quad (23.74)$$

где

$$C_u = \cos \delta t, \quad C_v = -i \sin \delta t. \quad (23.75)$$

Очевидно, что амплитуды C_u и C_v , удовлетворяющие условию нормировки

$$|C_u|^2 + |C_v|^2 = 1, \quad (23.76)$$

характеризуют соответственно вероятности пребывания системы в состоянии, описываемом либо функцией u , либо функцией v .

При $t = 0$ коэффициенты равны $C_v = 0$, $C_u = 1$. Это означает, что система в начальный момент времени находилась в состоянии, описываемом функцией u . Однако спустя время

$$\tau = \frac{\pi}{2\delta} \quad (23.77)$$

коэффициенты C_u и C_v согласно (23.75) становятся равными

$$C_u = 0 \quad \text{и} \quad C_v = -i,$$

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 τ , наоборот, первый электрон окажется в состоянии n_2 , а второй в состоянии n_1 . Время τ , за которое происходит «обмен» электронными

спин, 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.

состояниями, называется *временем «обмена»*. Оно связано с обменной энергией A простым соотношением:

$$\tau = \frac{\pi}{2\delta} = \frac{\pi\hbar}{2A}. \quad (23.78)$$

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*). 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 колебаний 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

а) *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 остается неизменным при обмене частиц местами. Рассмотрим проявление этих свойств на простейшем примере двух тождественных частиц. Состояние отдельной частицы с радиус-вектором 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

$$\Psi(n_1, s_1, r_1; n_2, s_2, r_2), \quad (24.1)$$

*) Простые расчеты показывают, что в атоме гелия время обмена двух электронов, находящихся соответственно в состояниях $1s$ и $2s$, имеет порядок 10^{-15} с.

Если же второй электрон удалить в состоянии $10s$, то тогда волновые функции фактически не будут перекрываться и время обмена увеличивается до нескольких лет, т. е. практически до бесконечности.

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к первой и второй частицам.

Введем далее оператор перестановки частиц P , действие которого на волновую функцию заключается в том, что он меняет местами квантовые числа n_1, s_1 и n_2, s_2 *) у частиц, т. е.

$$P\Psi(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_2, s_2, \mathbf{r}_2) = \Psi(n_2, s_2, \mathbf{r}_1; n_1, s_1, \mathbf{r}_2). \quad (24.2)$$

Нетрудно найти собственные значения этого оператора

$$P\Psi(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_2, s_2, \mathbf{r}_2) = \lambda\Psi(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_2, s_2, \mathbf{r}_2). \quad (24.3)$$

В самом деле, как следует из (24.2), двукратное применение этого оператора P должно привести систему к исходному состоянию

$$P^2\Psi(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_2, s_2, \mathbf{r}_2) = \Psi(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_2, s_2, \mathbf{r}_2). \quad (24.4)$$

С другой стороны, из (24.3) следует, что

$$P^2\Psi(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_2, s_2, \mathbf{r}_2) = \lambda^2\Psi(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_2, s_2, \mathbf{r}_2). \quad (24.5)$$

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*)

$$\Psi^c(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_2, s_2, \mathbf{r}_2) = \Psi^c(n_2, s_2, \mathbf{r}_1; n_1, s_1, \mathbf{r}_2), \quad (24.7)$$

либо меняет знак: $\lambda = -1$ (такие функции называются *антисимметричными*)

$$\Psi^a(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_2, s_2, \mathbf{r}_2) = -\Psi^a(n_2, s_2, \mathbf{r}_1; n_1, s_1, \mathbf{r}_2). \quad (24.8)$$

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 симметрична), либо состояния антисимметричные (волновая функция антисимметрична).

б) *Статистики Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна.* Как известно, тождественные частицы делятся на два класса с 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 ; $s = 1/2, 3/2, \dots$) подчиняют-

*) Это эквивалентно перестановке обеих частиц.

ся статистике Ферми — Дирака (фермионы). К числу фермионов относятся, например, электроны, протоны, нейтроны, мю-мезоны (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 статистике Бозе — Эйнштейна в каждом состоянии может находиться любое (без ограничения) число частиц. В случае же статистики Ферми — Дирака в каждом состоянии, характеризуемом четырьмя квантовыми числами, может находиться не более одной частицы (см. § 22). Эта характерная для фермионов особенность была установлена эмпирически Паули (1923 г.) 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 *)

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1 s_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 s_2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{n_2 s_2}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_1 s_1}(\mathbf{r}_2)), \quad (24.9)$$

поскольку состояние, когда обе частицы обладают одними и теми же квантовыми числами

$$n_1 = n_2, \quad s_1 = s_2, \quad (24.10)$$

становится невозможным, так как волновая функция (24.9) обращается в нуль:

$$\Psi^a(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_1, s_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (24.11)$$

что находится в согласии с принципом Паули.

Точно так же для описания бозонов следует взять симметричное решение

$$\Psi^c = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1 s_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 s_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{n_2 s_2}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_1 s_1}(\mathbf{r}_2)), \quad (24.12)$$

*) Мы предполагаем, что функции $\psi_{n_1 s_1}$ и $\psi_{n_2 s_2}$ взаимно ортогональны и нормированы на единицу. Поэтому для нормировки Ψ^a введен множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

которое не запрещает наличия в одном и том же квантовом состоянии (см. (24.10)) обеих частиц, поскольку

$$\Psi^c(n_1, s_1, \mathbf{r}_1; n_1, s_1, \mathbf{r}_2) \neq 0. \quad (24.13)$$

в) *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 (l_1 и l_2) и двух спиновых (s_1 и 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 под такими углами, чтобы в геометрической сумме мы имели либо целое, либо полуцелое значения в зависимости от того, является ли алгебраическая сумма целым, либо полуцелым числом.

Поэтому сложение этих четырех векторов мы можем произвести двумя путями.

Можно 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 название *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 моменты (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 зна-

чение 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 энергией спин-орбитального взаимодействия. Кулоновская энергия взаимодействия между двумя электронами (см. формулу (23.39)) равна

$$K = e_0^2 \int \frac{\rho_{11}(\mathbf{r}_1) \rho_{22}(\mathbf{r}_2) d^3x}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \sim ZR\hbar. \quad (24.21)$$

Спин-орбитальное же взаимодействие определяется выражением (см. (20.9))

$$E^{c.o.} = \frac{Ze_0^2}{2m_0^2c^2} \left\langle (\mathbf{L}\mathbf{S}) \frac{1}{r^3} \right\rangle \sim R\hbar Z^4 \alpha^2. \quad (24.22)$$

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.

г) *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, 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 *):

$$\Psi^a = C^c(s_1, s_2) \Psi_{n_1 n_2}^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (24.24)$$

$$\Psi^c = C^a(s_1, s_2) \Psi_{n_1 n_2}^c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (24.25)$$

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

$$u = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2}(\mathbf{r}_2), \quad (24.28)$$

$$v = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2}(\mathbf{r}_1).$$

Обратимся теперь к исследованию спиновой части волновой функции двух электронов. В случае связи Рессела — Саундера 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

$$S^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2). \quad (24.30)$$

Здесь двухрядные матрицы Паули σ (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 $\sigma_1^2 = 1$ и т. д., из уравнения (24.32) находим $\lambda_2 = 3/4$. Матричное же уравнение (24.31) для определения λ_1^2

*) Обе функции Ψ^a и Ψ^c являются антисимметричными при перестановке всех четырех квантовых чисел. В данном случае индексы u этих функций определяют характер симметрии относительно пространственных координат,

эквивалентно системе двух однородных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} c_1 (1/2 - \lambda_1) &= 0, \\ c_2 (1/2 + \lambda_1) &= 0, \end{aligned} \quad (24.33)$$

из которых следует, что существуют два решения, соответствующие двум возможным ориентациям спина относительно оси z :

$$1) \lambda_1 = 1/2, \quad c_1 = 1, \quad c_2 = 0.$$

При этом спин направлен параллельно оси z . Волновая функция, принадлежащая собственному значению $1/2$, имеет вид (см. (16.48))

$$C (1/2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (24.34)$$

$$2) \lambda_1 = -1/2, \quad c_1 = 0, \quad c_2 = 1.$$

В этом случае спин направлен антипараллельно оси z . Соответствующая волновая функция равна

$$C (-1/2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (24.35)$$

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

$$C^+ (1/2) C (1/2) = C^+ (-1/2) C (-1/2) = 1,$$

а

$$C^+ (1/2) C (-1/2) = 0.$$

Действие же матриц Паули на спиновые функции (24.34) и (24.35) будет следующим:

$$\begin{aligned} \sigma_1 C (\pm 1/2) &= C (\mp 1/2), & \sigma_2 C (\pm 1/2) &= \pm i C (\mp 1/2), \\ \sigma_3 C (\pm 1/2) &= \pm C (\pm 1/2). \end{aligned} \quad (24.36)$$

При наличии двух электронов оператор проекции полного спина на ось z , а также оператор квадрата полного спина соответственно равны

$$S_z = S'_z + S''_z = 1/2 \hbar (\sigma'_3 + \sigma''_3), \quad (24.37)$$

$$S^2 = \hbar^2 (3/2 + 1/2 (\sigma' \sigma'')). \quad (24.38)$$

Здесь штрих и два штриха у матриц Паули означают, что эти матрицы должны действовать на спиновые функции соответственно первого ($C'(\pm 1/2)$) и второго ($C''(\pm 1/2)$) электронов.

Из спиновых функций обоих электронов мы можем составить три симметричные комбинации:

$$\begin{aligned} C_1^c &= C'(1/2)C''(1/2), \\ C_2^c &= C'(-1/2)C''(-1/2), \\ C_3^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} [C'(1/2)C''(-1/2) + C'(-1/2)C''(1/2)], \end{aligned} \quad (24.39)$$

и одну антисимметричную:

$$C^a = \frac{1}{\sqrt{2}} [C'(1/2)C''(-1/2) - C'(-1/2)C''(1/2)]. \quad (24.40)$$

Для того чтобы найти ориентацию спина относительно оси z , действуем на спиновые симметричные функции оператором (24.37).

С помощью равенств (24.36) можно показать, что

$$S_z C_1^c = \hbar C_1^c, \quad (24.41)$$

$$S_z C_2^c = -\hbar C_2^c, \quad (24.42)$$

$$S_z C_3^c = 0, \quad (24.43)$$

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 $z(\rightleftharpoons)$.

Для того чтобы найти абсолютное значение общего спина, воспользуемся соотношением, которое легко получить, учитывая (24.36):

$$S^2 C_{1,2,3}^c = \hbar^2 [3/2 + 1/2(\sigma'\sigma'')] C_{1,2,3}^c = \hbar^2 S(S+1) C_{1,2,3}^c, \quad (24.44)$$

где $S = 1$, т. е. общий спин симметричного состояния равен единице (спины обоих электронов параллельны).

Учитывая (24.36), равенства (24.41)–(24.44) можно получить по следующей схеме:

$$\begin{aligned} (\sigma'_3 + \sigma''_3) C_1^c &= C''(1/2)\sigma'_3 C'(1/2) + C'(1/2)\sigma''_3 C''(1/2) = 2C'(1/2)C''(1/2) = 2C_1^c, \\ (\sigma'\sigma'') C_1^c &= \sigma'_1 C'(1/2)\sigma''_1 C''(1/2) + \sigma'_2 C'(1/2)\sigma''_2 C''(1/2) + \\ &+ \sigma'_3 C'(1/2)\sigma''_3 C''(1/2) = C'(-1/2)C''(-1/2) - C'(-1/2)C''(-1/2) + \\ &+ C'(1/2)C''(1/2) = C_1^c \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (24.45)$$

При действии спиновых операторов на антисимметричную спиновую комбинацию (24.40) аналогичным путем легко пока-

зять, что

$$S^2 C^a = \hbar^2 (3/2 + 1/2 (\sigma' \sigma'')) C^a = 0, \quad (24.46)$$

$$S_z C^a = 0, \quad (24.47)$$

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 (см. замечание к формуле (24.24))

$$\Psi^c = C^a (s_1, s_2) \psi^c, \quad (24.48)$$

$$\psi^c = u = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2). \quad (24.49)$$

д) *Пара-, ортогелий*. Мы получили волновые функции, которые характеризуют две системы состояний. Одна система состояний (*парагелий*) имеет место, 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 (рис. 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 (дипольный момент системы пропорционален $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$):

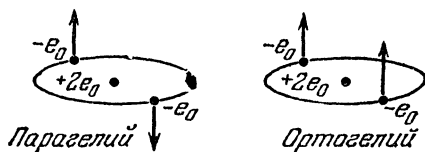


Рис. 24.1. Ориентация спинов электронов в атоме гелия.

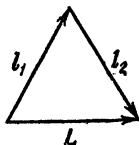
$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_{c. a} \rangle &= \int \psi^{*c}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \psi^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^6x = \\ &= \int \psi^{*c}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) (\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1) \psi^a(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d^6x = \\ &= - \int \psi^{*c}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \psi^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^6x, \end{aligned} \quad (24.50)$$

оказывается равным нулю, поскольку *)

$$\langle \mathbf{r}_{c. a} \rangle = - \langle \mathbf{r}_{c. a} \rangle = 0. \quad (24.51)$$

*) В (24.50) мы произвели замену переменных интегрирования и воспользовались свойством симметрии волновых функций.

е) *Энергетический спектр атома гелия.* Общий орбитальный момент L , получающийся в результате сложения орбитальных моментов двух электронов l_1 и l_2 (рессел-саундерсовская связь), должен принимать целочисленные значения. В частном случае, если $l_1 = l_2 = 1$ (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: $l_1 \uparrow \uparrow l_2$, $L = l_1 + l_2 = 2$.
 - 2) $L = 1$. Складываемые моменты расположены под углом 60° : $L = l_1 + l_2 - 1 = 1$.
 - 3) $L = 0$. Моменты антипараллельны: $l_1 \uparrow \downarrow l_2$, $L = l_1 - l_2 = 0$.
- В общем случае при $l_1 \geq l_2$ число L принимает всевозможные целые значения

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad l_1 + l_2 - 2, \quad \dots, \quad l_1 - l_2. \quad (24.52)$$

В отличие от водородоподобного атома, термы сложных атомов с определенным орбитальным моментом L обозначаются большими латинскими буквами:

- $L = 0$, S -состояние;
- $L = 1$, P -состояние;
- $L = 2$, D -состояние;
- $L = 3$, F -состояние и т. д.

Мультиплетность этих термов определяется согласно векторной модели числом значений, которые может принимать при заданном L полный момент количества движения

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \quad \dots, \quad |L - S|. \quad (24.53)$$

Отсюда видно, что число этих значений при $L \geq S$ равно

$$\nu = 2S + 1, \quad (24.54)$$

а при $L < S$

$$\nu = 2L + 1. \quad (24.55)$$

Поэтому все уровни парагелия ($S = 0$) должны быть синглетными ($\nu = 1$, $J = L$) и при любых полях должен наблюдаться нормальный эффект Зеемана.

Для ортогелия ($S = 1$) уровни, как правило, должны представлять собой триплеты ($\nu = 3$, $J = L + 1, L, L - 1$), за исклю-

чением состояния с $L = 0$ (см. (24.55)), когда уровни должны быть синглетными*).

Несмотря на это исключение, все уровни ортогелия обозначаются индексом $\nu = 3$. 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 ($\nu = 1$ — парагелий, $\nu = 3$ — 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 наинизшим уровнем в ортогелии является уровень $(1s, 2s)^3S_1$, который оказывается метастабильным, ибо переход на более низкий уровень

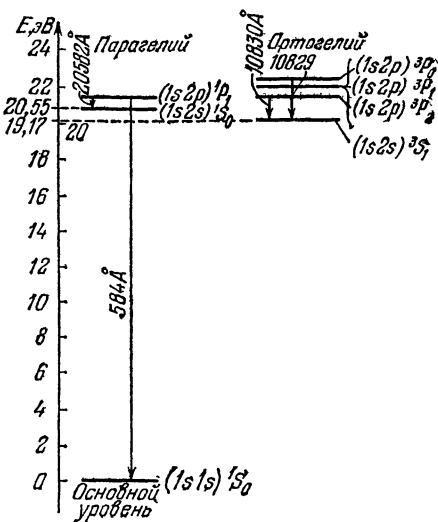


Рис. 24.2. Схема энергетических уровней атома гелия. Расщепление 3P -уровней дано не в масштабе. Длина волны задается в ангстремах (Å), причем $1 \text{ Å} = 10^{-8}$ см.

*) 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.

($1s, 1s$), принадлежащий парагелию, запрещен правилами отбора.

Общая схема энергетических уровней пара- и ортогелия приведена на рис. 24.2.

Для элементов третьей группы ($S = 1/2$ или $3/2$) 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

а) Общие сведения. Согласно современным представлениям атомы состоят из атомных ядер, вокруг которых вращаются 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 также должно равняться Z (напомним, что заряды протона и электрона равны по абсолютному значению, но имеют противоположные знаки), то порядковый номер Z должен определять основные свойства атома.

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 частицы принято выражать в единицах ее собственной энергии, которая в свою очередь задается в миллионах электронвольт (МэВ). Простой расчет показывает, что масса в $1 \text{ МэВ} = 1,8 \cdot 10^{-27} \text{ г}$.

В энергетических единицах массы покоя электрона (m_0), протона (M_p) и нейтрона (M_n) соответственно равны:

$$\begin{aligned} m_0 &= 0,51 \text{ МэВ}, \\ M_p &= 938,3 \text{ МэВ}, \\ M_n &= 939,5 \text{ МэВ}. \end{aligned}$$

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, отрицательна, 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 МэВ у ${}^1_1\text{H}$, 2,8 МэВ у ${}^3_1\text{H}$ и достигает практически насыщения 7 МэВ у ${}^4_2\text{He}$). У тяжелых элементов ΔM_0 слабо понижается с увеличением A . Максимум для ΔM_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*). До 1961 г. за единицу массы выбиралась единица, равная 1/16 массы атома кислорода. Однако после открытия редких изотопов кислорода ${}^{17}_8\text{O}$ и ${}^{18}_8\text{O}$ появились две единицы: химическая и физическая.

В химических единицах A_x за единицу массы берут 1/16 средней массы естественной смеси кислорода**), а в физических единицах A_ϕ — 1/16 массы изотопа ${}^{16}_8\text{O}$.

Переход от химической шкалы (до 1961 г. фактически ее главным образом и использовали) к физической повел бы к заметному увеличению атомных весов ($A_\phi = A_x \cdot 1,000275$). Приемлемой оказалась углеродная единица (A_c), равная 1/12 части массы изотопа ${}^{12}_6\text{C}$. С прежними химическими весами она связана соотношением: $A_c = A_x \cdot 1,000043$, 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

$$E = - \frac{Z^2 R \hbar}{n^2}, \quad (25.1)$$

*) Если бы мы выбрали за единицу массы массу водорода ${}^1_1\text{H}$, то масса других элементов была бы далеко не кратна этой массе, поскольку энергия связи для ядра водорода, очевидно, равна нулю.

**) Заметим, что пропорция изотопов с каждым годом все время уточняется, и это вносит известные неудобства в определение A_x .

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 $n = 1, 2, 3, \dots$,
- 2) орбитальное $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$,
- 3) магнитное $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$,
- 4) спиновое $m_s = \pm 1/2$, 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 $j = |l \pm 1/2|$,
- 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 (jj) -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 буквенное обозначение (рентгеновская классификация слоев):

$$K(n=1), \quad L(n=2), \quad M(n=3), \quad N(n=4), \\ O(n=5), \quad P(n=6), \quad Q(n=7).$$

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 ($m_s = \pm 1/2$). 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:

$$\begin{aligned} N_n &= \sum_{l=0}^{n-1} N_l = 2(1 + 3 + \dots + (2n - 1)) = \\ &= 2n \frac{1 + 2n - 1}{2} = 2n^2. \end{aligned} \quad (25.2a)$$

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 метода самосогласованного поля, развитого в работах Хартри и Фока (см. § 23). Этим методом 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 распределение 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 расчетам сложных атомов (см. конец этого параграфа).

б) *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 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 рис. 25.1.

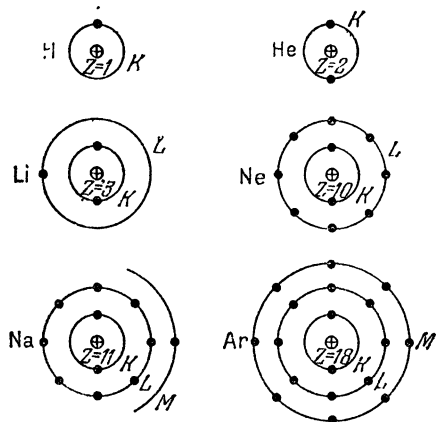


Рис. 25.1. Схема заполнения электронных оболочек в различных атомах. Слева — атомы, у которых начинается заполнение внешних оболочек (водород, щелочные металлы); справа — атомы с заполненными оболочками (инертные газы). Черными точками обозначены электроны, а светлыми кружками (с плюсом) — ядра.

электронов, лежащих во внутренних слоях, требуется соответственно энергия 76 и 122 эВ.

Поскольку у атомов первой группы (Li, Na, K, Rb, Cs и т. д.), получивших название *щелочных металлов*, во внешнем слое находится, так же как 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 совершает 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

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

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 атома водорода (см. § 12):

$$E_n^0 = -\frac{R\hbar}{n^2}. \quad (25.3)$$

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» внутрь 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 (рис. 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 волновая 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 поляризации

$$F_{\text{пол}} = -(Z-1)e_0^2 \times \left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+x)^2} \right] = -\frac{2e_0^2(Z-1)x}{r^3}. \quad (25.6)$$

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 β — 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:

$$\Delta E_{\text{пол}} = \int \psi_{nlm}^* V_{\text{пол}} \psi_{nlm} d^3x = - \frac{\beta e_0^2}{2} \left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle. \quad (25.10)$$

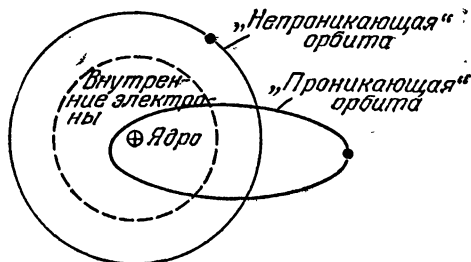


Рис. 25.2. «Непроникающие» и «проникающие» орбиты в атомах щелочных металлов.

Так как согласно (12.40а)

$$\left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle = \frac{3}{2a_0^4} \frac{1 - \frac{l(l+1)}{3n^2}}{n^3 (l - 1/2) l (l + 1/2) (l + 1) (l + 3/2)},$$

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

$$\begin{aligned} \delta &= \delta_1 - \frac{\delta_2}{n^2}, \\ \delta_1 &= \frac{3\beta}{4a_0^3 (l - 1/2) l (l + 1/2) (l + 1) (l + 3/2)}, \\ \delta_2 &= \frac{l(l+1)}{3} \delta_1. \end{aligned} \quad (25.12)$$

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 δ_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 электронов по объему атомного остова, должна определяться выражением

$$\Delta E_{об} = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 V_{об} d^3x, \quad (25.14)$$

где $V_{об}$ — 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 δ для s -орбит, предположим, что $Z - 1$ электронов внутренних орбит равномерно заполняют объем радиуса R . Тогда имеем

$$V_{об} = -\frac{(Z-1)e_0^2}{r} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r}{R} + \frac{1}{2} \frac{r^3}{R^3}\right). \quad (25.15)$$

Далее, заменяя волновую функцию ее значением в нуле (см. (25.5)), найдем следующее приближенное выражение для дополнительной энергии s -орбит:

$$\Delta E_{об} \approx -\frac{2}{5} \frac{Ze_0^2 R^2}{a_0^3 n^3} = -\frac{e_0^2}{2a_0} \frac{2\delta}{n^3}, \quad (25.16)$$

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 γ — 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):

$$E_{n, l=0} = -\frac{R\hbar}{(n-\delta)^2} = -\frac{e_0^2}{2a_0 n_{эфф}^2}, \quad (25.19)$$

где $n_{эфф} = n - \delta$, но теперь δ 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 наимизшего состояния ($n = 2$) значение $\delta_p \sim 0,04$. В то же самое время для «проникающей» s -орбиты соответствующее выражение для δ_s согласно формуле (25.17) должно быть на порядок больше.

Следует заметить, что с увеличением n при $l = \text{const}$ эксцентриситет орбиты приближается к единице, т. е. эллиптические орбиты становятся все более вытянутыми (см. (12.63)):

$$e^2 = 1 - \frac{l^2 + l + 1}{n^2}, \quad (25.20)$$

благодаря чему к числу «проникающих» орбит для тяжелых ядер следует постепенно относить не только орбиты с $l = 0$, но и все орбиты с большими значениями l .

Примечание. Заметим, что поправка δ для «проникающих» орбит значительно больше, чем для «непроникающих».

Соответствующие значения, установленные на основе эмпирических данных, приведены в следующей таблице (табл. 25.1) (δ для «проникающих» орбит отмечены звездочкой), которая заимствована из книги В. Н. Кондратьева. Структура атомов и молекул. — М.: Наука, 1959, с. 181.

Таблица 25.1

Поправка δ к спектрам щелочных металлов

Z	Элемент	δ_s	δ_p	δ_d	δ_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

$$\begin{aligned} (1s) &= \frac{R}{1^2} = R, \\ (2s) &= (2p) = \frac{R}{2^2} = \frac{R}{4}, \\ (3s) &= (3p) = (3d) = \frac{R}{3^2} = \frac{R}{9}, \end{aligned} \quad (25.22)$$

т. е. в атоме H состояния являются вырожденными не только по m , но и по l . Схема энергетических уровней в атоме водорода изображена на рис. 25.3.

В случае атома Li энергетические уровни K-слоя ($n = 1$) заполнены (рис. 25.1), и поэтому внешним слоем является L-слой.

Наиболее сильно влияние K-слоя 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 $n - 1$ *)

$$(ns) = (n^*s) = \frac{R}{(n - \delta_s)^2} = \frac{R}{(n^* + s)^2}, \quad (25.23)$$

где $n^* = n - 1$; $\delta_s = 0,412$; $s = 1 - \delta_s = 0,588$. Для отличия первоначального обозначения этого термина (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 ($n^* = n - 1$) (рис. 25.3).

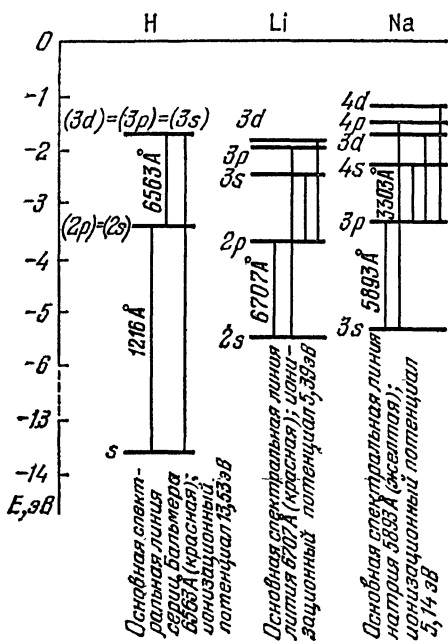


Рис. 25.3. Схема энергетических уровней одновалентных атомов. Обычно отсчет потенциала (в эВ) ведется, начиная с нижнего уровня вверх. Здесь же мы хотим сравнить энергетические уровни различных атомов, и за нулевой уровень взяли потенциал внешнего пространства.

) 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:

$$\begin{aligned} \text{для H: } & (1s) - (np) \text{ (серия Лаймана), } n^* = n, \\ \text{для Li: } & (2s) - (np), \quad n^* = n, \\ \text{для Na: } & (3s) - (np), \quad n^* = n - 1. \end{aligned} \quad (25.24)$$

2. Вторая побочная (или резкая) серия. Переменным является s -терм (sharp — резкий):

$$\omega = (2^*p) - (n^*s),$$

что означает:

$$\begin{aligned} \text{для H: } & (2p) - (ns) \text{ (серия Бальмера), } n^* = n, \\ \text{для Li: } & (2p) - (ns), \quad n^* = n - 1, \\ \text{для Na: } & (3p) - (ns), \quad n^* = n - 2. \end{aligned} \quad (25.25)$$

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)):

$$-\frac{\Delta E_{nlj}}{\hbar} = \frac{RZ^4\alpha^2}{n^4} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right), \quad (25.28)$$

где $\alpha = e_0^2/\hbar c = 1/137$ — постоянная тонкой структуры.

В щелочных металлах действие электронов внутренних слоев можно учесть, заменив, например, Z на некоторое эффективное значение $Z_{\text{эфф}} < Z$:

$$-\frac{\Delta E_{n,l,j}}{\hbar} = \frac{R\alpha^2}{n^4} Z_{\text{эфф}}^4 \left(\frac{n}{j+1/2} - 3/4 \right). \quad (25.29)$$

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

$$\begin{aligned} j &= 1/2 && \text{при } l = 0, \\ j &= l \pm 1/2 && \text{при } l \neq 0, \end{aligned}$$

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:

$$-\frac{\Delta E_{j=l+1/2}}{\hbar} = \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эфф}}^4}{n^4} \left(\frac{n}{l+1} - 3/4 \right) \quad (25.30)$$

и, во-вторых, когда они антипараллельны ($l \neq 0$)

$$-\frac{\Delta E_{j=l-1/2}}{\hbar} = \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эфф}}^4}{n^4} \left(\frac{n}{l} - 3/4 \right). \quad (25.31)$$

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:

$$\Delta\omega_n = \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эфф}}^4}{2n^3},$$

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 се-

рии оказывается неизменным (эквидистантные дублеты):

$$\Delta\omega_2 = \frac{R\alpha^2 Z_{\text{эф}}^4}{16}.$$

Для остальных серий мультиплетное расщепление носит более сложный характер, так как и начальный, и конечный терм оказываются расщепленными.

в) *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 антиматериала электронной трубки (рис. 25.4).

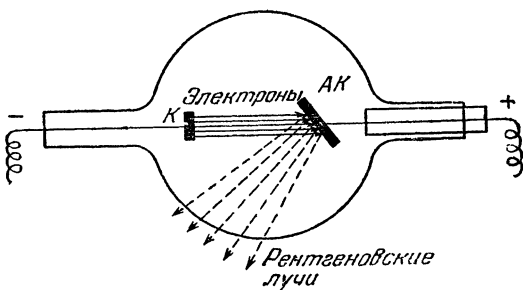


Рис. 25.4. Схема рентгеновской трубки: К — катод; АК — антиматериал, с которым соединен также анод, что является необязательным.

Анализ спектров рентгеновского излучения обнаруживает два различных типа спектров: сплошной и линейчатый. Сплошной спектр возникает вследствие торможения электронов при попадании их на антиматериал, в связи с чем его называют также спектром торможения. Когда энергия падающих на антиматериал 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., самой коротковолновой из этих серий является *K*-серия, затем идет *L*-серия и т. д.

Механизм возникновения характеристического (рентгеновского) спектра, зависящего от материала антикатада, был объяснен Косселем (1914 г.). Падающий на антикатод электрон, выбивая электрон, например, из K -слоя атома антикатада, оставляет в K -слое одно вакантное место (рис. 25.5). На это вакантное место может перейти электрон со слоя L, M, N, \dots , образуя

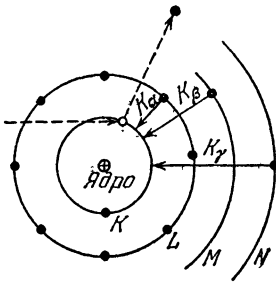


Рис. 25.5. Схема возникновения характеристического спектра по Косселю: ● — электроны. Штриховой линией показан процесс выбивания электрона с K -оболочки.

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 учетом 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 слоя приводит к экранировке (эффективному уменьшению) заряда ядра Ze_0 на величину $S_n e_0$, благодаря чему общий потен-

циал становится равным

$$\Phi = \frac{(Z - S_n) e_0}{r}. \quad (25.35)$$

Например, при исследовании гелиеподобных атомов (см. § 23) было показано, что учет взаимодействия электронов K -слоя сводится в конечном счете к уменьшению эффективного заряда ядра, который формально можно положить равным $Z' = Z - \frac{5}{16}$, т. е. величина S_n в этом случае равнялась $5/16$.

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 $Z - S_n$:

$$E_n = - \frac{(Z - S_n)^2 R h}{n^2}. \quad (25.36)$$

Из последней формулы для частоты линии K_α находим выражение

$$\omega_{K_\alpha} = \frac{E_2 - E_1}{h} = R \left[\frac{(Z - S_1)^2}{1^2} - \frac{(Z - S_2)^2}{2^2} \right]. \quad (25.37)$$

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 г.), 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

$$\sqrt{\frac{T_n}{R}} = \sqrt{-\frac{E_n}{R h}} = \frac{Z - S_n}{n}. \quad (25.38)$$

Последняя зависимость и получила название закона Мозли; она, как правило, исследуется графически.

Придавая главному квантовому числу n различные значения, имеем (см. рис. 25.6):

для K -термов ($n = 1$)

$$\sqrt{\frac{T_1}{R}} = \frac{Z - S_1}{1}, \quad (25.38a)$$

для L -термов ($n = 2$)

$$\sqrt{\frac{T_2}{R}} = \frac{Z - S_2}{2}, \quad (25.38б)$$

для M -термов ($n = 3$)

$$\sqrt{\frac{T_3}{R}} = \frac{Z - S_3}{3}. \quad (25.38в)$$

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.

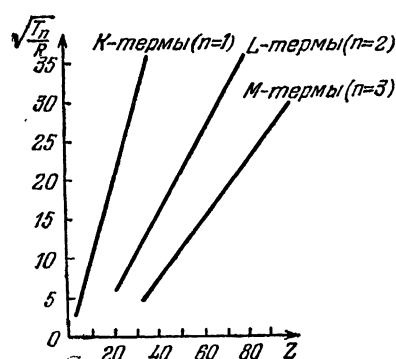


Рис. 25.6. Диаграмма Мозли.

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

$$\sqrt{\frac{T_{nlj}}{R}} = \frac{Z - S_{nl}}{n} + \frac{1}{2} \frac{(Z - S_{nl})^3 \alpha^2}{n^3} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right). \quad (25.39)$$

Из (25.39) следует, что для K -термов расщепления нет, так как возможно лишь одно состояние $1s_{1/2}$ ($n = 1$, $l = 0$, $j = 1/2$). Для L -термов имеем три компоненты:

$$L_I(2s_{1/2}), \quad L_{II}(2p_{1/2}) \quad \text{и} \quad L_{III}(2p_{3/2}).$$

Учитывая зависимость поправки на экранирование от l , когда $S_{2s} = 3$ и $S_{2p} = 4$, для L -термов получаем

$$\begin{aligned} L_I: \quad \sqrt{\frac{T_{2s^{1/2}}}{R}} &= \frac{Z-3}{2} + \frac{5\alpha^2}{64} (Z-3)^3, \\ L_{II}: \quad \sqrt{\frac{T_{2p^{1/2}}}{R}} &= \frac{Z-4}{2} + \frac{5\alpha^2}{64} (Z-4)^3, \\ L_{III}: \quad \sqrt{\frac{T_{2p^{1/2}}}{R}} &= \frac{Z-4}{2} + \frac{\alpha^2}{64} (Z-4)^3. \end{aligned} \quad (25.39a)$$

Параллельные дублеты L_I и L_{II} , связанные с различной экранировкой ядра, получили название *иррегулярных дублетов*; расходящиеся же L_I и L_{III} , обязанные учету спиновых и релятивистских эффектов, — *регулярных дублетов*.

Точно так же M -термы должны содержать пять компонент

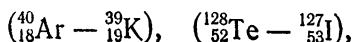
$$(3s_{1/2}, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 3d_{3/2}, 3d_{5/2}).$$

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 $4d$ (лантаниды). 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.

г) *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, иод 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 ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{H}$).

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 время открытия периодического закона (1869 г.) 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 дейтронами получил элемент с $Z = 43$, названный технецием. Период полураспада наиболее устойчивого изотопа ${}_{43}^{99}\text{Tc}$ 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 лишь в 1947 г. и назван прометием. Период полураспада наиболее устойчивого изотопа ${}_{61}^{147}\text{Pm}$ 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 ${}_{85}^{210}\text{At}$ 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 ${}_{87}^{223}\text{Fr}$ равен 22 минутам.

Наконец, следует подчеркнуть, что с развитием ядерной физики оказалось возможным получить трансурановые элементы, начиная с нептуния ($Z = 93$).

В настоящее время синтезировано уже 14 трансурановых элементов. Последним из надежно установленных является химический элемент с порядковым номером $Z = 106$. Было также предварительное сообщение о наблюдении в Дубне короткоживущего спонтанноделящегося изотопа элемента с $Z = 107$.

д) *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 (25.33) 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 втором внутреннем слое, если за первый внутренний слой взять слой, расположенный непосредственно вблизи к внешнему, и т. д.

Примечание. 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 сум-

мы заполняются, как правило, в порядке возрастания n (правило Клечковского). Учитывая, что l принимает значения $0, 1, 2, \dots, n-1$, 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. (Клечковский В. М. — ДАН СССР, 1951, 80, с. 603. См. также: Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. — М.: Наука, 1968).

Попробуем это показать на конкретных примерах. В пределах первого и второго 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 -оболочка.

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 ($_{11}\text{Na} - _{18}\text{Ar}$) 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 ($_{21}\text{Sc} - _{28}\text{Ni}$) заполняется сначала оболочка $3d$ (включая ферромагнитные элементы), а затем уже, начиная с $_{29}\text{Cu}$ и кончая $_{30}\text{Zn}$, продолжается нормальное заполнение оболочек. Таким образом, четвертый период содержит 18 элементов и состоит из оболочек $4s, 3d, 4p$.

Следующий, пятый, период целиком повторяет четвертый период ($_{37}\text{Rb} - _{54}\text{Xe}$), т. е. содержит также 18 элементов (заполняются оболочки $5s, 4d, 5p$).

Шестой период содержит 32 элемента (^{55}Cs — ^{86}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}Th — ^{103}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 элемента (седьмой период является незаконченным). Порядок заполнения слоев и оболочек в атомах изображен на рис. 25.7.

е) *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. таблицу Менделеева на форзаце 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, яв-

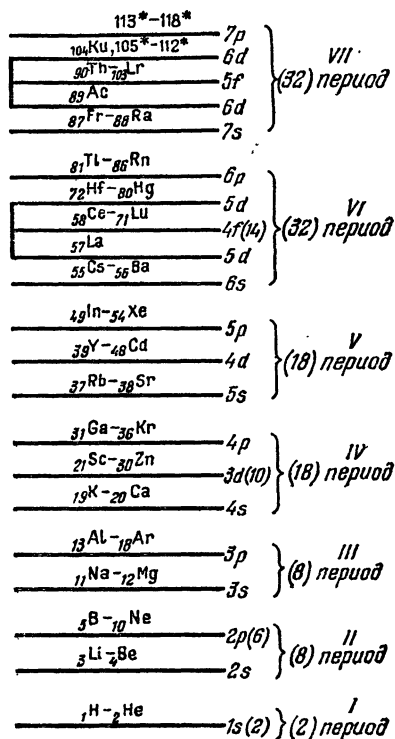


Рис. 25.7. Схема заполнения электронами энергетических уровней в атомах периодической системы элементов Менделеева. Оболочки s и p могут лежать во внешнем слое. Оболочки d могут лежать, начиная с первого внутреннего слоя. Оболочки f могут лежать, начиная со второго внутреннего слоя (звездочкой обозначены номера неоткрытых элементов).

ляются одновалентными*). 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 равняется 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 седьмой 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 восемь 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 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. 453).

*) 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.

Как видно из периодической таблицы Менделеева (см. форзац книги), начиная со скандия ($Z = 21$) и кончая никелем ($Z = 28$), идет заполнение внутренней $3d$ -оболочки. 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. 452), 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*).

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.

Квантовая теория позволила также вскрыть особенности заполнения электронных слоев элементов группы *лантанидов*.

Для атомов этих элементов характерно последовательное заполнение глубоко лежащей $4f$ -оболочки (второй внутренней N -слоя), 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.

*) 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 ($Z = 64$),

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 $6s$ -, $6p$ - $7s$ -термах. Заканчивается группа актинидов лоренсием ($Z = 103$).

ж) 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 $Z = N$, и поэтому $\Phi_{\infty} = 0$, т. е. электроны полностью экранируют заряд ядра.

При построении статистической теории следует учесть три вида энергии взаимодействия:

1. Электростатическую энергию притяжения электронов к ядру. Эта энергия связана с плотностью электронов ρ_0 (число электронов, находящихся в единице объема) соотношением

$$V_{я.-э} = -e_0 \int \rho_0 \Phi_{я} d^3x, \quad (25.41)$$

где $e = -e_0$ — заряд электрона, а $\Phi_{я} = \frac{Ze_0}{r}$ — потенциал.

2. Электростатическую энергию отталкивания между электронами

$$V_{э.-э} = -\frac{e_0}{2} \int \rho_0 \Phi_э d^3x, \quad (25.41a)$$

где

$$\Phi_э(r) = -e_0 \int \frac{\rho_0(r')}{|r-r'|} d^3x'.$$

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 (5.78) и (5.79)*) связана с плотностью электронов ρ_0 соотношением ($T_{ср} = E_{ср}$)

$$T_{ср} = \chi \rho_0^{2/3}, \quad (25.41б)$$

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:

$$T = \chi \int \rho_0^{2/3} d^3x. \quad (25.43)$$

Таким образом, полная энергия электронного газа в поле ядра, равная сумме потенциальной, состоящей из двух частей (см. (25.41) и (25.41a)), и кинетической (см. (25.43)) энергий, равна

$$E = T + V_{я.-э} + V_{э.-э} =$$

$$= \chi \int \rho_0^{2/3} d^3x - e_0 \int \rho_0 \Phi_я d^3x + \frac{1}{2} e_0^2 \int \frac{\rho_0(r) \rho_0(r') d^3x d^3x'}{|r-r'|}. \quad (25.44)$$

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:

$$\delta \{E + e_0 \Phi_0 N\} = 0, \quad (25.46)$$

*) 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.

находим соотношение между полным потенциалом $\Phi = \Phi_{\text{я}} + \Phi_{\text{э}}$ и плотностью электронов ρ_0

$$\rho_0 = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2m_0 e_0 (\Phi - \Phi_0))^{3/2}, \quad (25.47)$$

где множитель Лагранжа Φ_0 , играющий роль некоторого постоянного потенциала, должен быть найден из граничных условий. При выводе последнего соотношения мы учли, что

$$\begin{aligned} \delta \int \rho_0^{5/2} d^3x &= \frac{5}{3} \int \rho_0^{3/2} \delta \rho_0 d^3x, \\ \delta \int \rho_0 \Phi_{\text{я}} d^3x &= \int \Phi_{\text{я}} \delta \rho_0 d^3x, \quad \delta N = \int \delta \rho_0 d^3x, \\ \delta \frac{e_0^2}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3x d^3x' &= \\ &= \frac{e_0^2}{2} \int \frac{[\delta \rho_0(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}') + \rho_0(\mathbf{r}) \delta \rho_0(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3x d^3x' = -e_0 \int \Phi_{\text{э}} \delta \rho_0 d^3x. \end{aligned} \quad (25.48)$$

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.

Примечание. Заметим, что численное интегрирование этого уравнения имеет известное преимущество перед численным интегрированием уравнений Хартри — Фока в двух отношениях: во-первых, уравнение 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

$$\sqrt{x} \frac{d^2 f}{dx^2} = f^{3/2}. \quad (25.50a)$$

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 ρ_0 при $r \rightarrow 0$, который имеет вид

$$\rho_0 = \text{const } r^{-3/2}. \quad (25.57)$$

Решение (25.56) для нейтрального атома дает завышенное значение для Φ 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.

з) *Решение задачи Томаса — Ферми вариационным методом Ритца.* При решении задач вариационным методом Ритца можно предложить бесчисленное множество пробных функций, зависящих от различных вариационных параметров λ .

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 пробной функции, удовлетворяющей этим требованиям, возьмем следующую:

$$\rho_0 = \frac{N\lambda^{3/2}}{16\pi r^{3/2}} e^{-\sqrt{\lambda}r}. \quad (25.58)$$

Эта функция уже нормирована на общее число электронов

$$\int \rho_0 d^3x = \frac{N\lambda^{3/2}}{4} \int_0^\infty \sqrt{r} e^{-\sqrt{\lambda}r} dr = N, \quad (25.58a)$$

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

$$\Phi_0 = -\frac{Ne_0}{r} (1 - e^{-\sqrt{\lambda}r} - \sqrt{\lambda}r e^{-\sqrt{\lambda}r}). \quad (25.59)$$

В этом нетрудно убедиться, подставив соответственно выражения (25.58) и (25.59) для ρ_0 и Φ_0 в уравнение

$$\nabla^2 \Phi_0 = 4\pi e_0 \rho_0.$$

Кроме того, учитывая выражение для $\Phi_A = Ze_0/r$, находим, что общий потенциал удовлетворяет граничному условию (25.52) при $r = r_0 \rightarrow \infty$, когда плотность заряда, а вместе с тем экспоненциальный член $e^{-\sqrt{\lambda}r_0}$ обращаются в нуль.

Найдем, далее, выражение для кинетической энергии через вариационный параметр λ . Согласно формулам (25.43) и (25.58) имеем

$$T = 4\pi\chi \left(\frac{N}{16\pi}\right)^{3/2} \lambda^{3/2} \int_0^\infty \frac{e^{-3/2\sqrt{\lambda}r}}{\sqrt{r}} dr = \frac{9}{400} \left(\frac{3\pi}{2}\right)^{3/2} N^{5/2} \lambda^2 e_0^2 a_0. \quad (25.60)$$

Для потенциальной энергии взаимодействия ядра с электронами (см. (25.41)), а также для энергии взаимодействия между электронами (см. (25.41a)) соответственно находим выражения:

$$V_{я.-э} = -\frac{ZNe_0^2}{8} \lambda^{3/2} \int_0^\infty \frac{e^{-\sqrt{\lambda}r}}{\sqrt{r}} dr = -\frac{ZNe_0^2\lambda}{2}, \quad (25.61)$$

$$V_{э.-э} = \frac{N^2 e_0^2}{8} \lambda^{3/2} \int_0^\infty \frac{dr}{\sqrt{r}} e^{-\sqrt{\lambda}r} (1 - e^{-\sqrt{\lambda}r} - \sqrt{\lambda}r e^{-\sqrt{\lambda}r}) = \frac{N^2 e_0^2 \lambda}{16}. \quad (25.62)$$

Складывая выражения (25.60) — (25.62), для полной энергии электронного облака (25.44) получаем

$$E = A\lambda^2 - B\lambda,$$

где

$$A = \frac{9}{400} \left(\frac{3\pi}{2}\right)^{3/2} N^{5/2} e_0^2 a_0, \quad B = \frac{1}{2} Ne_0^2 \left(Z - \frac{N}{8}\right). \quad (25.63)$$

Вариационный параметр λ , 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

$$E^{\text{T.-Ф}} = -0,769 \dots \frac{e_0^2}{a_0} Z^{7/3} = -20,94 Z^{7/3} \text{ эВ}. \quad (25.66a)$$

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 (в единицах e_0^2/a_0)

Элемент	Теор.	Эксп.
H	0,769	0,5
Li	9,982	7,5
Na	206,9	162
Hg	21 207	18 130

и) *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 г.).

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 $P = p_{\text{макс}}$, 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 § 12, при квазиклассическом рассмотрении проблемы атома квадрат момента количества движения следует полагать равным (см. (12.99))

$$L^2 = \hbar^2 (l + 1/2)^2. \quad (25.68)$$

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 $P = p_{\text{макс}}$ связан с плотностью электронного газа ρ_0 выражением (5.77)

$$P^2 = \hbar^2 (3\pi^2 \rho_0)^{2/3}. \quad (25.69)$$

Плотность электронов ρ_0 может быть найдена из уравнения Томаса — Ферми, которое, как мы указывали, решается лишь приближенными или численными способами. Хорошей аппроксимацией ρ_0 , следующей из решения уравнения Томаса — Ферми, является выражение (см. (25.58))

$$\rho_0 = \frac{Z\lambda^{3/2}}{16\pi r^{3/2}} e^{-\sqrt{\lambda}r}, \quad (25.70)$$

причем коэффициент λ был найден нами вариационным методом Ритца.

Подставляя указанные значения для P^2 и L^2 в неравенство (25.67), получаем

$$\left(\frac{3\pi Z}{16}\right)^{2/3} \frac{\lambda}{r} e^{-2/3\sqrt{\lambda}r} > \frac{(l + 1/2)^2}{r^2}. \quad (25.71)$$

Вводя новую переменную $\lambda r = x$, имеем

$$e^{-1/2} \sqrt{x} > \frac{D}{x}, \quad (25.72)$$

где

$$D = (l + 1/2)^2 \left(\frac{16}{3\pi Z} \right)^{1/2}. \quad (25.73)$$

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

$$e^{-1/2} \sqrt{x} = \frac{D}{x}. \quad (25.74)$$

Условием же появления состояний с заданным значением l является равенство обеих 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

$$\frac{1}{3\sqrt{x}} e^{-1/2} \sqrt{x} = \frac{D}{x^2}. \quad (25.75)$$

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 γ найдем весьма близкое значение

$$\gamma_{\text{Т.-Ф}} = 0,155.$$

Отсюда мы еще раз убеждаемся, что плотность (25.70) представляет собой хорошую аппроксимацию плотности, следующей из численного решения уравнения Томаса — Ферми.

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)	0,15	4,2	19,4	53,2
Эмпирическое значение Z	1 (H)	5 (B)	21 (Sc)	58 (Ce)

Подсчитаем с помощью формулы (25.76) значения Z , при которых могут начать заполняться s -, p -, d -, f -состояния.

Результаты вычисления даны в табл. 25.3. Первая строка дает дробные значения Z , вычисленные по формуле (25.76) с $\gamma_{т.-ф.} = 0,155$. 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.

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 γ 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 табл. 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 порядка 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 электрон-позитронных пар и т. д.

§ 26. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

а) *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

$$(E - H) \psi(r_i, R_j) = 0, \quad (26.1)$$

где r_i — координаты электронов, R_j — координаты ядер, а гамильтониан системы H связан с операторами кинетической энергии 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 ψ_r является функцией координат электронов r_i , а ψ_R будет зависеть только от координат ядер R_j . При этом ψ_r параметрически зависит также и от R_j , однако по сравнению с быстрым движением электронов мы можем считать $R_j = \text{const}$ (адиабатическое приближение).

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 *).

*) 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.

Таким образом, адиабатическое приближение позволяет уравнение Шредингера для молекулы разбить на два: уравнение для ядер

$$(E_R - U(\mathbf{R}_j) - T_R) \psi_R = 0 \quad (26.7)$$

и уравнение для электронов

$$(E_r(\mathbf{R}_j) - T_r - V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)) \psi_r = 0, \quad (26.8)$$

где

$$E_r = E - E_R + U(\mathbf{R}_j)$$

при условии, что в (26.8) ядра покоятся

$$\mathbf{R}_j = \text{const.} \quad (26.9)$$

В дальнейшем мы ограничимся исследованием двухатомных молекул. Тогда величину U следует рассматривать как энергию связи атомов в молекуле. Для сложных атомов ее проще всего задавать с помощью полуэмпирического закона, хотя в некоторых простейших случаях, например, молекулы водорода, энергию можно вычислить в принципе из теоретических соображений (см. ниже) путем решения уравнения (26.8).

б) *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 (см. § 12, п. е)),

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2, \quad (26.10)$$

то тогда мы можем написать

$$\mathbf{P}_1 = -\mathbf{P}_2 = -i\hbar\nabla,$$

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 $M_{\text{пр}}$ может быть найдена из соотношения

$$\frac{1}{M_{\text{пр}}} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}. \quad (26.13)$$

Хотя потенциальная энергия $U(r)$ у нас не задана, мы все же можем сделать некоторые общие выводы о характере ее изменения, необходимым 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 $U(r \rightarrow 0) \rightarrow \infty$. Кроме того, 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 была бы распасться). Общий характер изменения потенциальной энергии изображен на рис. 26.1.

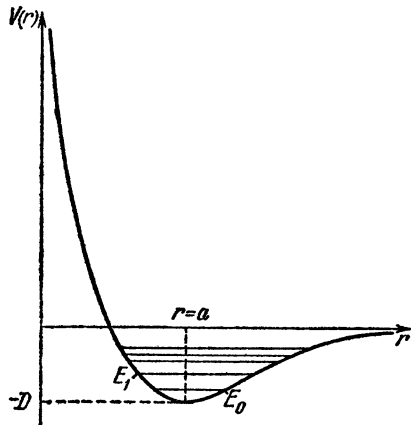


Рис. 26.1. Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы.

Если отклонения $x = r - a$ молекулы от равновесного состояния (определяемого значением a) сравнительно невелики ($x \ll a$), то потенциальную энергию $U(r)$ можно разложить в ряд вблизи точки $r = a$:

$$U(r) = U(a + x) = U(a) + xU'(a) + \frac{x^2}{2} U''(a) + \dots \quad (26.14)$$

Ограничиваясь 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

$$U(r) = -D + \frac{M_{\text{пр}} \omega^2 x^2}{2} \quad *) \quad (26.15)$$

*) 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

Здесь $U''(a) = M_{\text{пр}}\omega^2$ и $U(a) = -D$ представляют собой соответственно коэффициент упругости и энергию диссоциации молекулы *).

Чтобы найти энергетические уровни рассматриваемой молекулы (а тем самым и ее спектр), обратимся к уравнению Шредингера (10.21) 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 (10.21) 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:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2M_{\text{пр}}}{\hbar^2} \left\{ E + D - M_{\text{пр}} \frac{\omega^2 x^2}{2} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2M_{\text{пр}} r^2} \right\} u = 0. \quad (26.18)$$

Так как $x \ll a$, то в малом последнем члене можно считать $\frac{1}{r^2} = \frac{1}{(a+x)^2} \approx \frac{1}{a^2}$. 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 (7.14) для гармонического осциллятора, и поэтому

$$E' = \hbar\omega(\kappa + 1/2), \quad (26.21)$$

где квантовое число

$$\kappa = 0, 1, 2, 3, \dots$$

от межатомного расстояния. Физическая сторона вопроса о возникновении межмолекулярных сил с учетом квантовой теории будет рассмотрена нами в § 27.

*) 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.

Таким образом, для энергии E молекулы при учете не только ротационного, но и колебательного движения имеем

$$E = -D + B\hbar l(l+1) + \hbar\omega(\kappa + 1/2). \quad (26.22)$$

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

$$B\hbar l(l+1) + \hbar\omega(\kappa + 1/2) \geq D$$

молекула должна распасться.

Качественно распад молекулы при больших квантовых числах можно объяснить следующим образом. При $\kappa \gg 1$ 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 ($\lambda_{\text{вибр}} \sim 10^{-3}$ см, а $\lambda_{\text{рот}} \sim 10^{-2}$ см). Тогда, принимая во внимание, что спонтанные переходы могут происходить только сверху вниз, т. е. с изменением κ на $\kappa - 1$, квантовое число l 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

$$\omega' = \frac{E(\kappa, l) - E(\kappa - 1, l \pm 1)}{\hbar}$$

согласно (26.22) находим

$$\omega' = \omega + \omega_{l,l'}. \quad (26.23)$$

Здесь в соответствии с (11.29) и (11.30) $\omega_{l, l-1} = 2Bl$,

$$\omega_{l, l+1} = -2B(l+1),$$

а

$$\omega = \frac{E_{\kappa} - E_{\kappa-1}}{\hbar}.$$

Таким образом, получаем две ветви (рис. 26.2)

$$\omega^{+} = \omega_{\text{вибр}} + 2Bl \quad \text{и} \quad \omega^{-} = \omega_{\text{вибр}} - 2B(l+1). \quad (26.24)$$

Подобные вибрационно-ротационные спектры наблюдаются, например, в молекулах HCl и CO.

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.

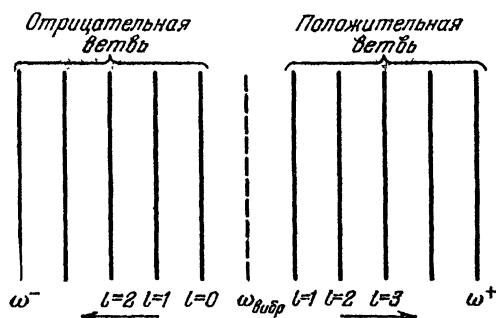


Рис. 26.2. Вибрационно-ротационный спектр двухатомной молекулы.

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. § 12)

$$E_n = -\frac{R\hbar}{n^2}. \quad (26.26)$$

Для энергии колебательного и вращательного движения соответственно имеем

$$E_K = -D + \hbar\omega(\kappa + 1/2) \quad (26.27)$$

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 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. За счет этого ротационная часть энергии еще несколько изменяется и становится равной

$$E_{l'} = B' \hbar l' (l' + 1). \quad (26.28a)$$

Дальнейший анализ мы проведем для случая $B' < B$.

Для частоты излучения $\omega_m = \frac{E_m - E_{m'}}{\hbar}$ 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

всего обязана изменению момента инерции, обусловленному переходами внутри атома.

Принимая во внимание (26.31), представим ω^+ , ω^- и ω^0 в форме

$$\omega^+ = \omega_0 + (B - B')l^2 + (B + B')l, \tag{26.32a}$$

$$\omega^- = \omega_0 + (B - B')(l + 1)^2 - (B + B')(l + 1), \tag{26.33a}$$

$$\omega^0 = \omega_0 + (B - B')(l^2 + l), \tag{26.34a}$$

и изобразим эти ветви графически (рис. 26.3), откладывая по оси абсцисс частоту, а по оси ординат — орбитальное квантовое число l (диаграмма Фортра). Таким образом, видно, что в результате наложения ротационных линий $\omega_{l, l'}$ на электронно-вибрационную, определяемую частотой ω_0 , вместо одной линии получится целая полоса с резкой границей слева и размытой границей справа, что находится в полном согласии с экспериментальными фактами*).

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), *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. Только спектрографы с высокой разрешающей силой позволяют установить, что полоса состоит из множества отдельных линий.

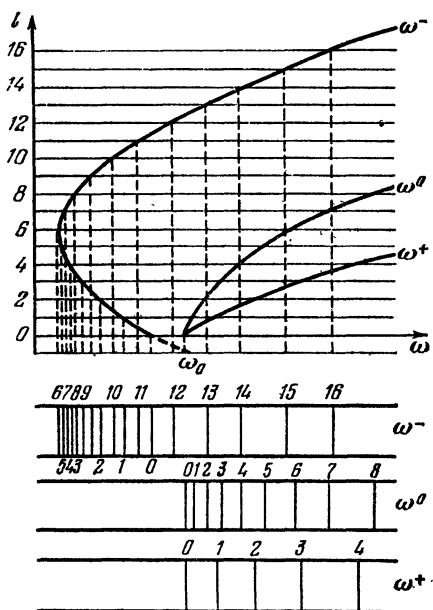


Рис. 26.3. Полосатые спектры молекул (диаграмма Фортра): ω^+ — положительная R-ветвь; ω^- — отрицательная R-ветвь; ω^0 — нулевая Q-ветвь.

*) Аналогично легко провести анализ в случае $B < B'$ и $B = B'$.

Как только что было показано, эти полосатые спектры непосредственно связаны с вращательным характером движений молекул.

§ 27. ПРОСТЕЙШИЕ МОЛЕКУЛЫ

а) *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 спиновая). Рассмотрим более подробно каждые из этих типов химической связи.

б) *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 сродства 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 для электронов внешнего слоя электроны внутренних орбит будут полностью экранировать соответствующую часть заряда ядра. Поэтому кулоновская потенциальная энергия, удерживающая внешние электроны, равна

$$V = - \frac{Z_a e_0^2}{r}.$$

Точно так же внешние электроны должны полностью экранировать оставшуюся часть заряда ядра Z_{ae_0} для оболочек, лежащих за пределами внешней (т. е. оболочек возбужденных состояний). В самом же внешнем слое этот заряд будет скомпенсирован не полностью, и поэтому оставшаяся часть заряда ядра способна удержать во внешнем слое дополнительные электроны, что может привести к образованию отрицательных ионов атома*).

Кривая зависимости потенциала ионизации от Z изображена на рис. 27.1. Она имеет минимум для щелочных металлов и достигает максимального значения у инертных газов. Вообще же

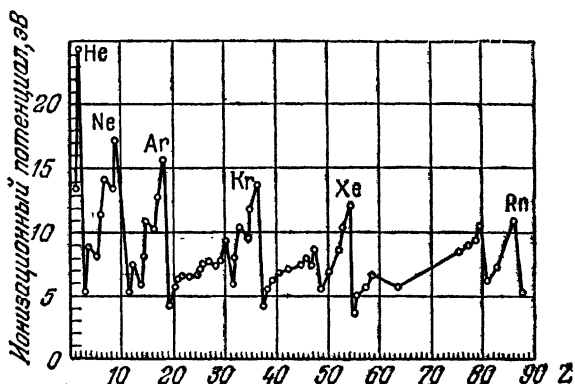


Рис. 27.1. Зависимость энергии ионизации нейтрального атома от атомного номера.

эта кривая повторяет периодичность чисел электронов во внешнем слое.

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

*) 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 легче превратится в отрицательный ион Cl^- , чем атом натрия. Наоборот, атом натрия легче отдаст свой внешний электрон и образует положительный ион Na^+ .

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 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 (см. табл. 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 Косселю (1916 г.), исходившему из представлений боровской теории атома.

Таблица 27.1

Энергия сродства элементов к электрону

Элемент	Энергия сродства к электрону, эВ	Элемент	Энергия сродства к электрону, эВ
H	0,71	Cl	3,72
F	4,13	O	3,07

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 и 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 NaCl .

При переходе валентного электрона натрия на внешнюю орбиту хлора, т. е. при образовании ионов Na^+ и Cl^- (рис. 27.2 и 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 Na^+ и Cl^- (рис. 27.3).

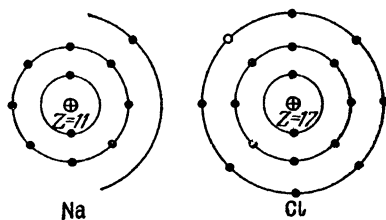


Рис. 27.2. Два независимых и нейтральных атома Na и Cl. Черными точками указаны электроны; светлой — свободное для электронов место, которое может занять электрон благодаря энергии сродства.

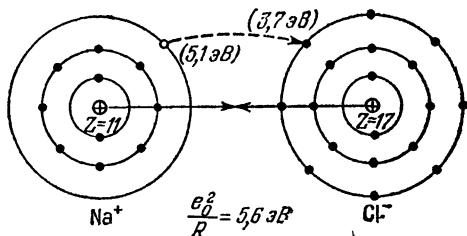


Рис. 27.3. Образование молекулы NaCl из ионов Na^+ и Cl^- . В скобках указаны энергия ионизации натрия (5,1 эВ) и энергия сродства атома хлора к электрону (3,7 эВ). Кулоновская энергия связи между ионами в молекуле равна 5,6 эВ.

Для энергии связи атома 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.

*) 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.

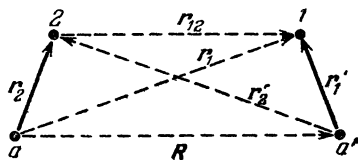
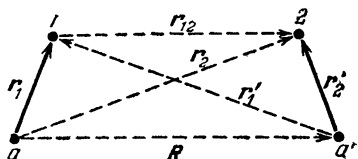


Рис. 27.4. Схемы взаимодействий в молекуле H_2 . Сплошные линии соединяют частицы, взаимодействие между которыми учтено в нулевом приближении. Штриховыми линиями обозначены взаимодействия, рассматриваемые как возмущения; a и a' — ядра атомов водорода; 1 и 2 — электроны.

в) *Гомеополлярные 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 *гомеополлярных*.

Заметим, что образование гомеополлярных молекул нельзя понять даже качественно на основе классических или полуклассических

представлений. Эти теории могут подойти к объяснению молекулярных соединений только в том случае, когда в основе их образования лежит силы электростатического происхождения, например, гетерополярные молекулы.

Теория простейшей гомеополлярной молекулы водорода впервые была построена Гайтлером и Лондоном (1927 г.) с помощью введения квантовых обменных сил.

Гайтлер и Лондон, теорию которых мы хотим изложить, использовали в своих расчетах метод теории возмущений. 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 гомеополлярной связи *).

*) 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 гомеополлярных молекул.

Молекула водорода состоит из двух протонов (ядер) a, a' (рис. 27.4) и двух электронов, которые пронумерованы индексами 1 и 2.

Обозначим через R расстояние между ядрами, которое при исследовании движения электронов можно считать постоянной величиной (адиабатическое приближение, см. § 26).

Обозначим далее через r_1 и r_2 радиусы-векторы, характеризующие положение первого и второго электрона относительно ядра a , а через r'_1 и r'_2 — относительно ядра a' , причем

$$r'_1 = r_1 - R, \quad r'_2 = r_2 - R. \quad (27.1)$$

Тогда уравнение Шредингера для молекулы водорода может быть записано в виде

$$(E - H) \psi(r_1, r_2) = 0, \quad (27.2)$$

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

$$V_{aa'} = -\frac{e_0^2}{r_1} - \frac{e_0^2}{r'_2}, \quad V_{a'a} = -\frac{e_0^2}{r'_1} - \frac{e_0^2}{r_2}, \quad V_{12} = \frac{e_0^2}{R} + \frac{e_0^2}{r_{12}}. \quad (27.4)$$

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 рис. 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 ψ_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. § 12)

$$\psi_a(\mathbf{r}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1), \quad \psi_{a'}(\mathbf{r}'_2) = \psi_1(\mathbf{r}'_2), \quad (27.14)$$

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 первой боровской орбиты.

Случай 2: электрон 2 находится у ядра a , а электрон 1 у ядра a' (см. нижний рис. 27.4). Тогда гамильтониан в нулевом приближении, а также энергия возмущения соответственно равны

$$H^0_{aa'} = T + V_{a'a}, \quad (27.17)$$

$$V'_{aa'} = V_{aa'} + V_{12}. \quad (27.18)$$

Для волновой функции и энергии в нулевом приближении имеем

$$\psi_{a'a} = \psi_a(r_2) \psi_{a'}(r'_1) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{r_2+r'_1}{a_0}}, \quad E^0 = -2R\hbar = -\frac{e_0^2}{a_0}. \quad (27.19)$$

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 ψ^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

$$\begin{aligned} E &= E^0 + E' + \dots, \\ \psi &= \psi^0 + \psi' + \dots \end{aligned} \quad (27.21)$$

Подставляя (27.21) в (27.2) и оставляя члены лишь первого порядка малости, найдем

$$\begin{aligned} (E^0 - T - V_{aa'} - V_{a'a}) \psi' &= \\ &= -C_1 (E' - V'_{aa'}) \psi_{aa'} - C_2 (E' - V'_{a'a}) \psi_{a'a}, \end{aligned} \quad (27.22)$$

причем если волновая функция первого приближения ψ' 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:

а) *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

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} (\Psi_{aa'} - \Psi_{a'a}), \quad (27.33)$$

$$E^{ra} = U^a(R) = \frac{K-A}{1-S^2}. \quad (27.34)$$

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:

$$S = e^{-\frac{R}{a_0}} \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\}. \quad (27.35)$$

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 $R \ll a_0$ находим:

$$S^2 = 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 + \frac{1}{9} \left(\frac{R}{a_0} \right)^4 - \dots \quad (27.36)$$

Примечание. Величина S может быть вычислена следующим образом: волновую функцию основного состояния атома водорода (см. (27.15)) мы можем представить в виде интеграла Фурье

$$\psi_1(r) = \frac{k_0^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-rk_0} = \left(\frac{k_0}{\pi} \right)^{3/2} \int \frac{e^{i\mathbf{k}r}}{(k^2 + k_0^2)^2} d^3k,$$

где

$$k_0 = \frac{1}{a_0}.$$

Подставляя это разложение в равенство (27.26а) и принимая во внимание соотношение

$$\int e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')r} d^3x = 8\pi^3 \delta(\mathbf{k}+\mathbf{k}'),$$

найдем

$$S = \frac{8k_0^5}{\pi^2} \int \frac{e^{i\mathbf{k}R}}{(k^2 + k_0^2)^4} d^3k.$$

Для того чтобы вычислить последний интеграл, мы воспользуемся равенством

$$\frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\mathbf{k}R}}{k^2 + k_0^2} d^3k = \frac{e^{-k_0 R}}{R},$$

которое следует три раза продифференцировать по k_0^2 . Тогда мы получим для величины S значение (27.35). Обменное взаимодействие A не может быть представлено в виде простых функций. Как показал японский физик Сугиура, оно выражается следующим образом *):

$$A = 2A_1 S + A_2 + \frac{e_0^2}{R} S^2, \quad (27.36a)$$

где

$$A_1 = -\frac{e_0^2}{a_0} e^{-R/a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right),$$

$$A_2 = \frac{1}{5} \frac{e_0^2}{a_0} \left\{ -e^{-2R/a_0} \left[-\frac{25}{8} + \frac{23}{4} \frac{R}{a_0} + 3 \left(\frac{R}{a_0}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0}\right)^3 \right] + \right.$$

$$\left. + 6 \frac{a_0}{R} \left[S^2 \left(C + \ln \frac{R}{a_0} \right) + S'^2 \operatorname{Ei} \left(-4 \frac{R}{a_0} \right) - 2SS' \operatorname{Ei} \left(-2 \frac{R}{a_0} \right) \right] \right\}.$$

В этих формулах S — интеграл перекрытия (27.35), интеграл S' равен

$$S' = e^{R/a_0} \left[1 - \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0}\right)^2 \right],$$

C — постоянная Эйлера

$$C = \int_0^1 \frac{1-e^{-t}}{t} dt - \int_1^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \approx 0,57722,$$

$\operatorname{Ei}(-x)$ — интегральная показательная функция

$$\operatorname{Ei}(-x) = - \int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt, \quad x > 0.$$

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 $R \ll a_0$ 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 $R \ll a_0$ из (27.36a) после довольно сложных выкладок получаем

$$A = \frac{e_0^2}{R} \left\{ 1 - \frac{11}{8} \frac{R}{a_0} - \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0}\right)^2 + \frac{13}{12} \left(\frac{R}{a_0}\right)^3 + \dots \right\}. \quad (27.39)$$

*) См.: Слэтер Дж. Электронная структура молекул. — М.: Мир, 1965, с. 69.

Найдем, наконец, изменение потенциальной энергии взаимодействия двух атомов водорода в зависимости от симметрии состояния. При этом мы ограничимся случаем $R \ll a_0$, 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

$$U^a(R) = \frac{K-A}{1-S^2} = \frac{e_0^2}{R} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{R}{a_0} + \dots \right). \quad (27.41)$$

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 рис. 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 экспе-

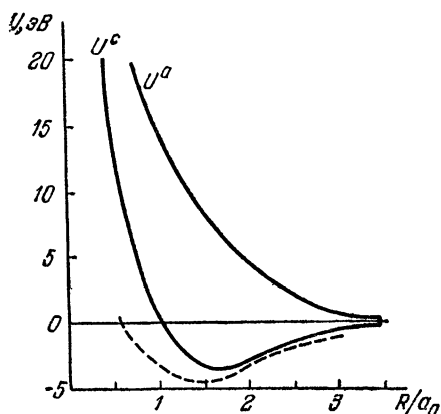


Рис. 27.5. Кривые зависимости потенциальной энергии взаимодействия двух атомов водорода для симметричного (U^c) и антисимметричного (U^a) состояний. Штриховой линией дана экспериментальная кривая.

риментальные значения равны

$$R_0^{\text{экс}} = 0,7395 \text{ \AA}, \quad D^{\text{экс}} = 4,48 \text{ эВ}$$

(нулевая энергия исключена из рассмотрения)*).

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:

$$R_0 = 0,76 \text{ \AA}, \quad D^{\text{вар}} = 3,76 \text{ эВ}.$$

Подбор большего числа параметров позволил еще несколько улучшить эти численные результаты**).

Плотность вероятности распределения электронов 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 (рис. 27.6), то мы получим, что вероятность пребывания электронов в середине линии, соединяющей оба ядра, в случае

*) 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.

**) 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 Гайтлера 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.

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,

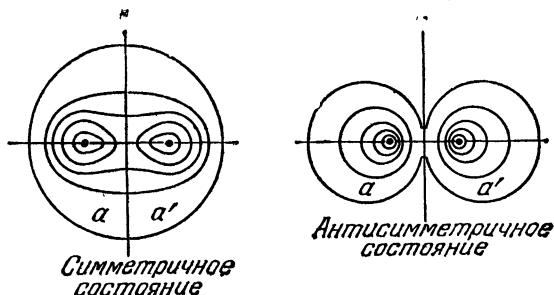


Рис. 27.6. Распределение плотности электронов в ионе молекулы водорода.

характеризующие распределение электронов вокруг ядер, как бы сливаются друг с другом, и это может наглядно характеризовать гомеополлярную связь.

г) *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 ψ 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 Рессэла — 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^c вместе с антисимметричной координатной функцией ψ^a описывает состояние с общим спином, равным единице (спины параллельны)*). В молекуле водорода лишь симметричное координатное решение 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 Λ . Конкретные состояния с различными Λ записывают буквами: Σ (термы с $\Lambda = 0$), Π ($\Lambda = 1$), Δ ($\Lambda = 2$) и т. д.

Кроме того, каждое электронное состояние должно характеризоваться полным спином S всех электронов в молекуле. При заданном значении S возможно $\nu = 2S + 1$ состояний. Величина ν , так же как и в атоме, определяет мультиплетность термина.

В случае, если общий спин равен нулю ($S = 0$), то мультиплетность $\nu = 1$. Для состояний с $S = 1$ мультиплетность $\nu = 3$ и т. д.

Таким образом, в молекуле спин электронов фактически определен мультиплетностью ν . Соответствующий терм обозначается так: ${}^{\nu}\Lambda$.

В этих обозначениях симметричное решение для координатной части волновой функции ψ^c (одно состояние) соответствует терму ${}^1\Sigma$ ($\Lambda = 0, S = 0, \nu = 1$), а антисимметричное ψ^a (три состояния)**) ${}^3\Sigma$ -терму ($\Lambda = 0, S = 1, \nu = 3$).

Посмотрим, как изменяются проекции моментов на ось симметрии z при зеркальном отражении в плоскости, проходящей через эту ось***).

Для простоты ограничимся рассмотрением состояний, когда орбитальный момент равен нулю, т. е. $\Lambda = 0$ (Σ -термы). Если

*) 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).

**) Спин может быть направлен либо параллельно, либо антипараллельно, либо перпендикулярно относительно оси симметрии.

***) Как известно, момент количества движения, равный векторному произведению $L = [rp]$, является аксиальным вектором, направление которого имеет лишь условный характер (в правой системе координат одно, а в левой — противоположное). Однако направление контура, ограничивающего пло-

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 (рис. 27.7, первоначальный и зеркально отраженный спины характеризуются вращениями $II = II'$). Соответствующие термы с неизменным при зеркальном отражении вращением обозначаются символом Σ^+ .

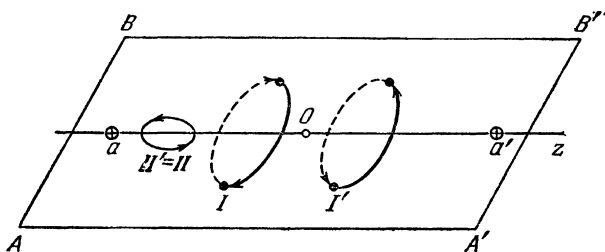


Рис. 27.7. Изменение момента количества движения при отражении в плоскости $AA'B'B$, проходящей через ось симметрии. Если вращение, характеризующее момент количества движения, происходит в плоскости, перпендикулярной к плоскости $AA'B'B$ (см. I), то после отражения направление этого вращения будет противоположным (см. I'). Если же вращение происходит в плоскости отражения, то при отражении оно не меняется ($II' = II$).

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. рис. 27.7, первоначальный спин характеризуется вращением I и зеркально отраженный — вращением I'). Соответствующие термы с изменяющимся вращением обозначаются символом Σ^- .

Таким образом, возможны следующие термы молекулы водорода с $\Lambda = 0$:

$$\begin{aligned} & {}^1\Sigma^+ \quad (\Lambda = 0, S = 0), \\ & {}^3\Sigma^+ \quad (\Lambda = 0, S = 1, S_z = 0), \\ & {}^3\Sigma^- \quad (\Lambda = 0, S = 1, S_z = \pm 1), \end{aligned} \quad (27.47)$$

щадь и построенного на векторах r и p , как в правой, так и левой системах координат остается неизменным. Аналогичное замечание можно сделать и о спине; значение которого можно характеризовать или аксиальным вектором, или контуром, указывающим направление круговой поляризации.

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 рис. 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 ψ^c остается неизменной, т. е. будет четной (что обозначается индексом g), а антисимметричная функция ψ^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 ортоводородом. Эта терминология относится не к ориентации спинов электронов, а к ориентации спинов ядер. У параводорода спины ядер направлены антипараллельно, а у ортоводорода — 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% ортоводорода. 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. Ортоводород в чистом виде не получен. Различие в теплопроводностях при низких температурах (у параводорода большая) используется для определения процентного содержания смеси. Точно так же у пара- и ортоводорода несколько различны энергии диссоциации и оптические свойства.

д) *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 некомпенсированными спинами.

С целью иллюстрации этих положений рассмотрим конкретные примеры. На рис. 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. Из рис. 27.8 видно, что конфигурация внешнего слоя атома водорода $(1s^1)^2S$ соответствует одновалентной связи. Валентность, равная единице для водорода, на единицу меньше мультиплетности его термов, равной двум (мультиплетность обозначается индексом слева сверху у символа термина 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. 453).

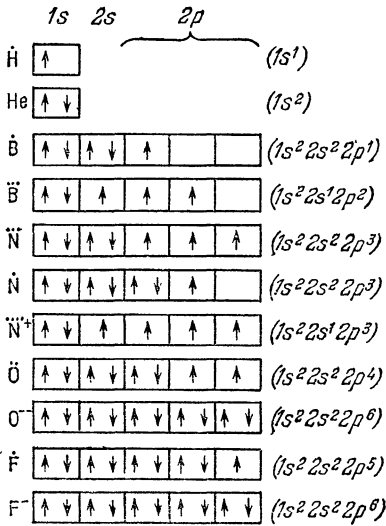


Рис. 27.8. Схема заполнения электронных оболочек некоторых атомов с учетом **спин**а. Гомеоплярная валентность атома отмечена точкой, а ионная валентность — знаком «+» (положительная) или «-» (отрицательная).

несколькими различными валентностями, атомы O и F обнаруживают лишь основную валентность. Последнее объясняется тем обстоятельством, что для повышения мультиплетности этих атомов электрон должен быть переведен в слой с большим

мультиплетности. 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

Таблица 27.2

Мультиплетность и гомеоплярная 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.

значением главного квантового числа, что является энергетически невыгодным (оболочка d у них отсутствует).

Отметим также, что согласно приведенной на рис. 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 пяти-, валентным ($1s^2 2s^1 2p^3$), 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 г.) были открыты соединения тяжелого инертного газа ${}_{54}\text{Xe}$, например XeF_2 . Появление гомеополярной валентности, равной 2, 4, 6 или 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 (H^-), если при образовании молекулы он, как и фтор (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 H_2 является то, что она сумела объяснить насыщение гомеополярных соединений как насыщение спиновых электронных слоев при объединении электронов в пары с антипараллельными спинами.

В частности, благодаря этому не может образоваться молекула H_3 , поскольку в этом случае нельзя скомпенсировать спины трех электронов.

В заключение все же подчеркнем, что теория Гайтлера — Лондона разработана только для молекулы водорода H_2 , являющейся простейшей, и поэтому распространение ее выводов на сложные молекулы пока что носит качественный характер.

е) *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

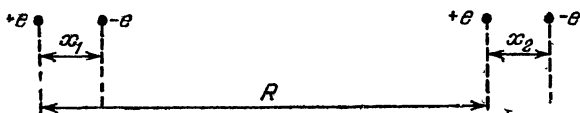


Рис. 27.9. Взаимодействие двух электрических диполей (сила Ван-дер-Ваальса).

на расстоянии R , значительно большем, чем размеры диполей (рис. 27.9). Тогда потенциальная энергия взаимодействия равна

$$V = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_2-x_1} - \frac{e^2}{R+x_2} - \frac{e^2}{R-x_1} \approx \frac{2e^2}{R^3} x_1 x_2. \quad (27.48)$$

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. § 7) 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

$$\alpha = \frac{2m_{\text{np}}E}{\hbar^2}, \quad \beta = \frac{m_{\text{np}}\omega}{\hbar}, \quad \gamma = \frac{2m_{\text{np}}e^2}{\hbar^2 R^3},$$

$m_{\text{пр}}$ — приведенная масса *), а ω — частота колебаний каждого из осцилляторов. В случае отсутствия взаимодействия энергия равна сумме энергий осцилляторов

$$E = E_1 + E_2 = \hbar\omega (n_1 + n_2 + 1), \quad (27.50)$$

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

$$\frac{\gamma}{\beta^2} = \frac{2e^2}{m_0\omega^2 R^3}, \quad (27.54)$$

мы найдем, что нулевая энергия с учетом взаимодействия между осцилляторами несколько уменьшается и становится равной

$$E'_0 = \hbar\omega + V,$$

где величина

$$V = -\frac{1}{2} \hbar\omega \frac{e^4}{m_0^2\omega^4 R^6} \quad (27.55)$$

трактруется 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 борковского круга $a = \gamma \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = \gamma a_0$ (γ — коэффициент порядка единицы), представим потенциальную энергию

*) В дальнейшем приведенную массу мы положим равной массе электрона ($m_{\text{пр}} = m_0$).

(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.

§ 28. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА *)

Применение методов квантовой механики оказалось очень плодотворным при объяснении многих свойств твердых тел, которые нельзя было понять на основе классической теории. Как и во многих других случаях, квантовая механика открыла возможность не только качественного, но и количественного описания важнейших закономерностей, вытекающих из особенностей структуры твердого тела. При этом физическая картина явлений получила особую законченность и ясность.

а) Движение электрона в периодическом поле. Функции Блоха. Как известно, наиболее характерным свойством твердых тел является их кристаллическая структура — структура решетки, т. е. такое положение ядер атомов, которое может быть получено путем повторения элементарной ячейки. В силу этой особенности (*трансляционная инвариантность*) мы можем определить структуру кристалла, зная структуру лишь одной ячейки. Действительно, вводя вектор решетки

$$\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (28.1)$$

где \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 — единичные некопланарные базисные векторы, а n_1 , n_2 и n_3 — любые целые числа, можно сказать, что трансляционная инвариантность кристалла проявляется в неизменно-

*) Более подробное изложение теории твердого тела см., например: Давыдов А. С. Теория твердого тела. — М.: Наука, 1976; Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. — М.: Наука, 1967; Харрисон У. Теория твердого тела. — М.: Мир, 1972; Займан Дж. Принципы теории твердого тела. — М.: Мир, 1974.

сти его структуры относительно смещений на вектор \mathbf{n} при любых целых числах n_i .

Электроны твердого тела движутся в электрическом поле атомных ядер, а также взаимодействуют между собой. Среди различных методов приближенного рассмотрения общей сложной задачи движения таких электронов оказался весьма плодотворным метод одноэлектронного приближения. Согласно этому методу движение многих электронов заменяется движением одного электрона в поле заданного эффективного потенциала, учитывающего наряду с полем ядер частично и взаимодействие с остальными электронами.

Волновая функция одноэлектронной задачи должна, таким образом, удовлетворять стационарному уравнению Шредингера

$$\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (28.2)$$

где оператор Гамильтона

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (28.3)$$

включает в себя эффективную потенциальную энергию $V(\mathbf{r})$. В силу изложенного функция $V(\mathbf{r})$ должна обладать трансляционной симметрией, т. е. являться периодической функцией с периодом решетки

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = V(\mathbf{r}). \quad (28.4)$$

В дальнейшем будем предполагать кристалл безграничным, что позволяет ввести граничные циклические условия.

Обсудим теперь ряд общих свойств собственных функций, вытекающих из периодической структуры кристалла. Прежде всего рассмотрим оператор трансляции $T_{\mathbf{n}}$, действие которого на волновую функцию заключается в смещении координаты на период решетки

$$T_{\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{n}). \quad (28.5)$$

В силу (28.4) очевидно, что оператор $T_{\mathbf{n}}$ коммутирует с гамильтонианом (28.3) и поэтому обладает общими с ним собственными функциями

$$\begin{aligned} (\mathbf{H} - E)\psi &= 0, \\ (T_{\mathbf{n}} - t_{\mathbf{n}})\psi &= 0. \end{aligned} \quad (28.6)$$

Заметим далее, что нормировка волновой функции не должна зависеть от смещения начала координат. Поэтому собственные значения оператора трансляции $t_{\mathbf{n}}$

$$T_{\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = t_{\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}) \quad (28.7)$$

должны равняться по модулю единице. Запишем это в виде

$$t_{\mathbf{n}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}, \quad (28.8)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, причем $\hbar\mathbf{k}$ называется *квазиимпульсом*. Свойства этого вектора мы рассмотрим несколько позже, пока лишь заметим, что в случае свободного движения электронов ($V(\mathbf{r})=0$) $\hbar\mathbf{k}$ является истинным импульсом. Таким образом, состояния электронов в кристалле можно характеризовать значениями квазиимпульса $\hbar\mathbf{k}$:

$$T_n \psi_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \psi_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}), \quad (28.9)$$

где под λ будем понимать другие (кроме \mathbf{k}) квантовые числа.

Перейдем теперь к более удобной и физически более наглядной форме записи волновой функции (28.9) и представим $\psi_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r})$ в виде

$$\psi_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}). \quad (28.10)$$

Функции (28.10), называемые *функциями Блоха*, представляют собою плоские модулированные волны, причем амплитуда модуляции зависит от вида периодического потенциала $V(\mathbf{r})$ и величины квазиимпульса. Существенной особенностью функций $U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r})$ является их периодичность. Действительно, возвращаясь к (28.9) и подставляя в это уравнение функцию Блоха (28.10), получаем

$$e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{n})} U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}), \quad (28.11)$$

т. е. функция $U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r})$, характеризующая амплитуду модуляции плоской волны, обладает периодом решетки

$$U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}). \quad (28.12)$$

Подставляя, наконец, функцию Блоха (28.10) в исходное уравнение Шредингера (28.2), получаем уравнение для функции $U_{\mathbf{k}, \lambda}$

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + E_\lambda(\mathbf{k}) - V(\mathbf{r}) \right\} U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}) = 0, \quad (28.13)$$

которое достаточно решить для области одной элементарной ячейки. При этом циклические граничные условия дадут возможность периодического продолжения этих решений в соседние ячейки.

б) *Квазиимпульс*. Вектор $\hbar\mathbf{k}$, входящий в выражение функции Блоха (28.10), как уже отмечалось, называется *квазиимпульсом*, причем в случае перехода к свободному движению электрона, когда $V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, эта величина переходит в истинный импульс. В общем случае функции Блоха не являются собственными для оператора импульса $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ и, соответственно, $\hbar\mathbf{k}$ не будет собственным значением этого оператора.

Кроме того, в силу периодичности потенциальной энергии квазиимпульс определяется неоднозначно. Действительно, вектор \mathbf{k}' определяется с точностью до преобразования

$$\begin{aligned}\mathbf{k}' &= \mathbf{k} + \mathbf{G}, & \mathbf{G} &= 2\pi\boldsymbol{\tau}, \\ \boldsymbol{\tau} &= m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3.\end{aligned}\quad (28.14)$$

Здесь m_i — целые числа, $\boldsymbol{\tau}$ — вектор так называемой обратной решетки, а \mathbf{b}_i — ее базисные векторы, связанные с основными векторами прямой решетки соотношениями

$$\mathbf{b}_1 = \frac{[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{V_0}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]}{V_0}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{V_0}, \quad (28.15)$$

где $V_0 = |(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])|$ — объем элементарной ячейки. Из определения (28.15) следуют равенства

$$\mathbf{a}_i\mathbf{b}_j = \delta_{ij}. \quad (28.16)$$

Учитывая разложение \mathbf{n} и $\boldsymbol{\tau}$ по базисным векторам

$$\mathbf{n} = \sum_j n_j\mathbf{a}_j, \quad \boldsymbol{\tau} = \sum_i m_i\mathbf{b}_i, \quad (28.17)$$

получаем, что

$$e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{n}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}}e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{n}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}}, \quad (28.18)$$

так как

$$\mathbf{G}\cdot\mathbf{n} = 2\pi\boldsymbol{\tau}\cdot\mathbf{n} = 2\pi \sum_{ij} m_i n_j \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \sum_{ij} m_i n_j \delta_{ij} = 2\pi \sum_i m_i n_i, \quad (28.19)$$

а сумма произведений целых чисел равна целому числу.

Рассмотрим теперь состояние $\psi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r})$ с энергией $E(\mathbf{k})$. В силу (28.14) можно записать, что

$$\psi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}U_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}U_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\lambda}(\mathbf{r}). \quad (28.20)$$

При этом функция

$$U_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\lambda}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}U_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) \quad (28.21)$$

обладает периодичностью прямой решетки.

Таким образом, волновые функции $\psi_{\mathbf{k},\lambda}$ и $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\lambda}$ соответствуют одному и тому же энергетическому состоянию, другими словами, собственные значения энергии электрона, находящегося в периодическом поле, периодичны в обратной решетке

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}). \quad (28.22)$$

С целью однозначности определения квазиимпульса обычно отбирается его наименьшее значение, т. е. \mathbf{k} рассматривается только в пределах первой ячейки обратной решетки, линейные размеры которой умножены на 2π . Эта ячейка носит название *зоны Бриллюэна*.

С целью выяснения физического смысла квазиимпульса рассмотрим движение электрона в периодическом поле при воздействии на него внешней силы \mathbf{F} , например, внешнего электрического поля. Движение локализованной частицы мы можем описать, составив волновой пакет из функций Блоха в области волновых чисел $(\mathbf{k}_0 - \Delta\mathbf{k}, \mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k})$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{(\Delta\mathbf{k})} U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i \frac{E t}{\hbar}} d^3\mathbf{k}; \quad E = E(\mathbf{k}). \quad (28.23)$$

Как известно (см. (1.48)), центр тяжести такого волнового пакета перемещается с групповой скоростью

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}), \quad (28.24)$$

совпадающей со скоростью движения частицы. Действительно, выбирая интервал волновых чисел $\Delta\mathbf{k}$ достаточно малым, $|\Delta\mathbf{k}| \ll |\mathbf{k}_0|$, мы можем считать амплитуду $U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r})$ в этом интервале практически постоянной, и тогда можно воспользоваться общими выводами о движении волнового пакета (см. § 1).

С другой стороны, работа внешней силы \mathbf{F} изменяет энергию частицы, в частности, имеем:

$$\frac{dE(\mathbf{k})}{dt} = \text{grad}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{v} \mathbf{F}. \quad (28.25)$$

Но тогда

$$\frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \mathbf{F} = \text{grad}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{dt}, \quad (28.26)$$

откуда следует, что

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{d}{dt} \hbar \mathbf{k}. \quad (28.27)$$

Это уравнение представляет собой, очевидно, закон Ньютона, в котором импульс заменен на квазиимпульс. Оно остается, таким образом, справедливым не только для свободного электрона, но и для электрона, движущегося в периодическом поле.

в) Зонная структура спектра энергии. Одной из важнейших особенностей движения электрона в периодическом поле является так называемая *зонная структура* энергетического спектра.

Как видно из уравнения Шредингера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E_{\lambda}(\mathbf{k}) \right\} \psi_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}) = 0, \quad (28.28)$$

в простейшем случае, когда потенциальная энергия $V(\mathbf{r})$ является постоянной величиной, функция Блоха переходит в обыч-

ную плоскую волну

$$\psi_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}) \rightarrow C e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (28.29)$$

ибо $U_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{r}) \rightarrow \text{const}$, а энергия электрона оказывается связанной с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ обычным соотношением, характерным для свободного движения частицы

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (28.30)$$

В общем случае движения частицы в периодическом поле энергия $E(\mathbf{k})$ уже не является всюду непрерывной функцией импульса. Вместо этого $E(\mathbf{k})$ распадается на ряд зон (или полос), т. е. энергия непрерывна в широких областях изменения $\hbar\mathbf{k}$ и претерпевает разрывы при определенных значениях \mathbf{k} . Весь энергетический спектр разбивается при этом на ряд зон (или полос) так называемых *разрешенных значений энергии*, разделенных энергетическими щелями — областями запрещенных значений *).

Рассмотрим конкретные примеры движения электронов в периодическом поле с целью определения энергетического спектра.

г) *Случай почти свободных электронов.* Рассмотрим для простоты одномерное движение электрона в потенциальном поле $V(x)$, обладающем периодом решетки a

$$V(x+a) = V(x). \quad (28.31)$$

Тогда уравнение Шредингера (28.28) принимает следующий вид:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E(k) \right\} \psi_k(x) = 0. \quad (28.32)$$

Будем далее предполагать, что поле $V(x)$ является очень слабым, т. е. таким, что его можно учесть по теории возмущений. При таком допущении в отсутствие возмущения решением уравнения (28.32) являются плоские волны де Бройля

$$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}. \quad (28.33)$$

Здесь $L = Na$ — нормировочная длина, равная области, соответствующей размерам кристалла.

При этом энергия электрона имеет вид

$$E^0(k) \equiv \varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}, \quad (28.34)$$

и весь энергетический спектр является непрерывным.

*) Зонная структура энергетического спектра характерна для любого уравнения (определяющего собственные значения), остающегося инвариантным относительно трансляции решетки.

Далее применим метод теории возмущений, согласно которому поправки к волновой функции и к энергии имеют вид (см. (8.22), (8.33))

$$\begin{aligned}\psi_k(x) &= \psi_k^0(x) + \sum_{k' \neq k} \frac{V_{k'k}}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k')} \psi_{k'}^0(x), \\ E(k) &= \varepsilon(k) + V_0 + \sum_{k' \neq k} \frac{|V_{k'k}|^2}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k')}.\end{aligned}\quad (28.35)$$

Здесь матричные элементы оператора потенциальной энергии равны

$$V_{k'k} = \int \psi_{k'}^{0+} V \psi_k^0 dx = \frac{1}{L} \int_0^L e^{i(k-k')x} V(x) dx. \quad (28.36)$$

При этом мы учитываем поправки к энергии второго порядка теории возмущений, так как поправка первого порядка V_0 , равная диагональному матричному элементу ($V_0 = V_{kk}$), не зависит от k и приводит лишь к незначительному сдвигу всех значений энергии на одинаковую величину. Этот сдвиг мы в дальнейшем не будем принимать во внимание, полагая $V_0 = 0$.

Заметим далее, что недиагональные члены выражения для матричных элементов (28.36) содержат под знаком интеграла периодическую функцию. Очевидно, что такие интегралы будут отличны от нуля только в том случае, если экспоненты имеют ту же периодичность, что и функция $V(x)$, т. е. a . Тогда должно выполняться условие

$$e^{i(k-k')(x+a)} = e^{i(k-k')x},$$

или

$$e^{i(k-k')a} = 1.$$

Другими словами, матричные элементы оператора потенциальной энергии (28.36) дают отличный от нуля вклад только в том случае, если

$$k - k' = \frac{2\pi m}{a} = G, \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (28.37)$$

Напомним, что вектор \mathbf{G} связан с вектором обратной решетки соотношением (28.15). С учетом этих замечаний для энергии $E(k)$ в (28.35) мы получаем следующее выражение:

$$E(k) = \varepsilon(k) + \sum_{m \neq 0} \frac{|V_{k - \frac{2\pi m}{a}, k}|^2}{\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[k^2 - \left(k - \frac{2\pi m}{a} \right)^2 \right]}. \quad (28.38)$$

Нетрудно заметить, что в этом выражении есть быстро растущие члены суммы, для которых знаменатель близок к нулю. В случае, если

$$k^2 = \left(k - \frac{2\pi m}{a}\right)^2 \quad \text{или же} \quad k = \frac{\pi m}{a} = \frac{G}{2}, \quad (28.39)$$

$$(m = \pm 1, \pm 2, \dots),$$

метод теории возмущений, которому мы следовали, неприменим. Полученные нами формулы справедливы только вдали от границ зон Бриллюэна *) $k = \frac{\pi m}{a}$, которые, как мы сейчас покажем, оказываются точками разрыва функции $E(k)$.

Для того чтобы получить результаты, справедливые вблизи от точек разрыва, т. е. вблизи от границ зон Бриллюэна, учтем неоднозначность определения квазимпульса (28.14). Тогда в нулевом приближении задача оказывается вырожденной, ибо состояния $\psi_k^0(x)$ и $\psi_{k-G}^0(x)$ относятся к одному и тому же значению энергии.

Таким образом, в нулевом приближении мы имеем

$$E^0(k) = \varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}, \quad \psi_k^0(x) = A\psi_k(x) + B\psi_{k-G}(x), \quad (28.40)$$

где A и B — произвольные коэффициенты, а $\psi_k(x)$ — плоские волны

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}. \quad (28.41)$$

При фиксированном значении m задача имеет двукратное вырождение.

В соответствии с общими положениями теории возмущений при наличии вырождения (см. § 8, п. д) в первом приближении получаем

$$E(k) = \varepsilon(k) \pm \sqrt{|V_{k, k-G}|^2} = \varepsilon(k) \pm \sqrt{\left|V \frac{\pi m}{a}, -\frac{\pi m}{a}\right|^2}, \quad (28.42)$$

причем соответственно

$$A = \pm B. \quad (28.43)$$

Отсюда следует, что на границах зон Бриллюэна энергия терпит разрыв, причем величина разрыва оказывается конечной

$$\Delta E = 2 \left| V \frac{\pi m}{a}, -\frac{\pi m}{a} \right|. \quad (28.44)$$

*) Просьба не путать термины: зоны Бриллюэна, относящиеся к обратной решетке и в одномерном случае определяемые соотношением $k = \frac{\pi m}{a}$ (первая зона простирается от $-\frac{\pi}{a}$ до $\frac{\pi}{a}$), и энергетические зоны — полосы разрешенных и запрещенных значений энергии.

Волновая функция при этом имеет вид

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2L}} \left(e^{\frac{i\pi mx}{a}} \mp e^{-\frac{i\pi mx}{a}} \right). \quad (28.45)$$

Типичный вид зависимости $E(k)$ для случая почти свободных электронов представлен на рис. 28.1. Энергия теперь не является непрерывной функцией квазиимпульса $\hbar k$. Вместо этого энергия распадается на зоны или полосы, претерпевая разрывы вблизи определенных значений k (на границах зон Бриллюэна). В энергетическом спектре возникают области запрещенных значений энергии — *энергетические щели*. В зонах разрешенных значений энергии по-прежнему остается непрерывной функцией k .

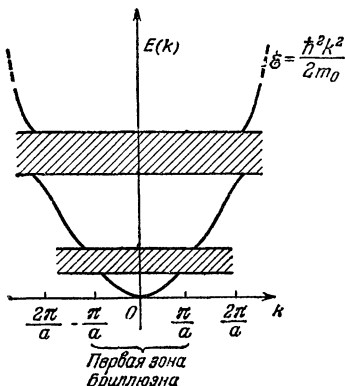


Рис. 28.1. Зависимость энергии для случая почти свободных электронов. Заштрихованы области запрещенных значений энергий.

Заметим, что энергетические зоны являются следствием периодической структуры кристалла *) и вместе с тем они представляют собою фундаментальные характеристики электронной структуры твердого тела. Расчет энергетических зон в каждом конкретном случае — доста-

точно сложная и трудоемкая задача. Мы здесь ограничимся лишь еще одним примером — так называемой задачей Кронига и Пенни.

д) *Задача Кронига и Пенни*. Один из простейших примеров одномерного периодического поля, рассмотренный Кронигом и Пенни (1931 г.), допускает точное решение задачи. Несмотря на схематичность модели кристалла, этот пример заслуживает внимания, ибо он наглядно показывает природу возникновения зонной структуры энергетического спектра.

Рассмотрим движение электрона в одномерном периодическом поле, изображенном на рис. 28.2.

Решения уравнения Шредингера выберем в виде

$$\psi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m_0 E}}{\hbar} \quad (28.46)$$

*) Заметим, что важные зонные соотношения $k' - k = G$, $k'^2 = k^2$ встречаются в теории дифракции рентгеновских лучей на кристаллах (так называемое уравнение Лауэ). Это указывает на тесную связь появления зон энергии с волновыми свойствами электронов.

— в областях, где потенциальная энергия равна нулю, и

$$\psi_2(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m_0(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (28.47)$$

— в области барьера.

Условия сшивания функции и ее производной на границах $-b, 0, a - b$ запишем в виде

$$\psi_2(0) = \psi_1(0), \quad \psi_2'(0) = \psi_1'(0), \quad (28.48)$$

а также

$$\begin{aligned} \psi_2(-b) &= e^{-i\lambda a} \psi_1(a - b), \\ \psi_2'(-b) &= e^{-i\lambda a} \psi_1'(a - b), \end{aligned} \quad (28.49)$$

где λ — действительная величина.

В последних соотношениях мы воспользовались общими свойствами волновых функций электрона в периодическом поле, подчиняющихся закону трансляции (см. (28.9)),

$$\psi(x + a) = e^{i\lambda a} \psi(x).$$

Подставляя решения уравнения Шредингера (28.46) и (28.47) в условия сшивания (28.48) и (28.49), получаем уравнения для определения неизвестных постоянных A, B, C, D, λ :

$$\begin{aligned} C + D &= A + B, \\ C - D &= i \frac{\alpha}{\beta} (A - B), \\ Ce^{-\beta b} + De^{\beta b} &= e^{-i\lambda a} [Ae^{i\alpha(a-b)} + \\ &\quad + Be^{-i\alpha(a-b)}], \\ Ce^{-\beta b} - De^{\beta b} &= \\ &= \frac{i\alpha}{\beta} e^{-i\lambda a} [Ae^{i\alpha(a-b)} - Be^{-i\alpha(a-b)}]. \end{aligned} \quad (28.50)$$

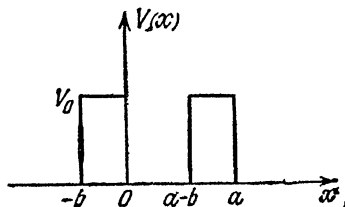


Рис. 28.2. Потенциал Кронига—Пенни.

Комбинируя эти равенства, нетрудно получить

$$\begin{aligned} (A + B) [\operatorname{ch} \beta b - e^{-i\lambda a} \cos \alpha (a - b)] &= \\ &= i(A - B) \left[\frac{\alpha}{\beta} \operatorname{sh} \beta b + e^{-i\lambda a} \sin \alpha (a - b) \right], \\ (A + B) \left[\operatorname{sh} \beta b - \frac{\alpha}{\beta} e^{-i\lambda a} \sin \alpha (a - b) \right] &= \\ &= i(A - B) \left[\frac{\alpha}{\beta} \operatorname{ch} \beta b - \frac{\alpha}{\beta} e^{-i\lambda a} \cos \alpha (a - b) \right]. \end{aligned} \quad (28.51)$$

Эти уравнения совместны, если определитель равен нулю, т. е. если

$$\cos \lambda a = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh} \beta b \sin \alpha (a - b) + \operatorname{ch} \beta b \cos \alpha (a - b). \quad (28.52)$$

Отсюда графическим методом можно определить энергетический спектр, имея в виду, что правая часть равенства по модулю не должна превышать значение, равное единице. С целью упрощения задачи и большей наглядности ее решения перейдем в выражении для потенциальной функции (рис. 28.2) к цепочке дельта-функций, полагая, что $b \rightarrow 0$, $V_0 \rightarrow \infty$. Но при этом предельном переходе величина

$$\frac{m_0 V_0}{\hbar^2} ab = \gamma, \quad (28.53)$$

пропорциональная площади внутри барьера, остается конечной. Тогда, учитывая, что в этом приближении $\text{sh } \beta b \simeq \beta b$, $\text{ch } \beta b \simeq 1$, вместо (28.52) получаем

$$\cos \lambda a = \gamma \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a. \quad (28.54)$$

Поскольку λ — действительная величина, это уравнение удовлетворяется в случае, если правая его часть изменяется в пределах от -1 до $+1$ (см. рис. 28.3).

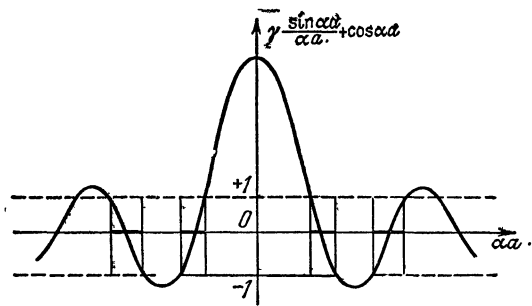


Рис. 28.3. График допустимых значений энергии в модели Кронига—Пеньи. Допустимые значения энергии (αa) показаны жирной чертой.

Таким образом, и в этом примере энергетический спектр обнаруживает зонную структуру — чередующиеся полосы разрешенных и запрещенных значений энергии.

В рассмотренных двух частных случаях движения электрона в периодическом поле вскрывается общая характерная особенность спектра энергии: чередование зон (или полос) разрешенных и запрещенных значений. В общем случае, независимо от конкретной модели периодического поля, этот вывод остается справедливым. Однако структура зон энергии может быть более сложной и, в частности, зоны разрешенных значений иногда могут перекрываться между собою.

Следует заметить, что расчет зон для конкретных кристаллов является сложной и трудоемкой задачей*).

Мы рассмотрели некоторые общие вопросы приложений квантовой механики к движению электронов в кристалле. Несмотря на ряд идеализаций, допущенных нами при решении этой задачи, выводы, особенно касающиеся структуры энергетического спектра, имеют в физике твердого тела важное значение.

Одним из наиболее существенных достижений теории явилось объяснение ряда закономерностей при изучении электропроводности твердых тел.

е) *Свойства электропроводности твердых тел с точки зрения зонной структуры спектра энергии.* Основываясь на зонной структуре энергетического спектра твердых тел, попытаемся классифицировать их электропроводящие свойства в зависимости от характера заполнения этих зон электронами.

Будем предполагать, так же как и при рассмотрении атомов, что в нормальном состоянии твердого тела электроны стремятся занять наименьшее энергетическое состояние. Напомним (см. (5.78)), что при температуре абсолютного нуля электроны заполняют все энергетические уровни вплоть до граничного верхнего уровня Ферми.

Таким образом, в основном состоянии кристалла будут заняты все состояния внутри некоторой поверхности в пространстве волновых векторов (импульсов), все же состояния вне этой поверхности оказываются свободными. Такая поверхность, называется *поверхностью Ферми*. Соответствующая энергия E_F , отсчитанная от дна зоны, называется *энергией Ферми*.

Заметим, что в случае почти свободных электронов, энергия которых квадратично зависит от импульса (см. (28.40)), поверхность Ферми представляет собой сферу $\hbar^2 k^2 \leq 2m_0 E_F$ (*сфера Ферми*).

Структура зон энергии твердого тела и характер их заполнения (положение уровня Ферми) позволяют разделить твердые тела по характеру их проводимости.

1. Проводники.

Характерной чертой проводников (металлов) является существование в основном состоянии частично заполненных зон разreshенных значений энергии (рис. 28.4)**).

Действительно, электроны в твердом теле можно себе представить разбитыми на пары, в каждой из которых электроны движутся в противоположных направлениях с одинаковой ско-

*) См. специальную литературу, цитированную на стр. 456.

**) Поскольку электроны обладают спином $1/2$ (см. § 16), то в соответствии с принципом Паули (см. § 24) в каждом обозначенном на рис. 28.4 состоянии могут находиться два электрона, отличающихся проекцией спина,

ростью. Тогда средний ток оказывается равным нулю, поскольку токи, текущие в различных направлениях, взаимно компенсируются. В случае не полностью заполненной зоны такое статистическое равновесие может быть легко нарушено, например, наложением слабого электростатического поля. Тогда электрон переходит на близлежащий свободный уровень, и средняя скорость электронов становится отличной от нуля — появляется ток. Поскольку уровни энергии вблизи границы Ферми располагаются близко друг к другу, возникновение тока может произойти при наложении весьма слабого поля.

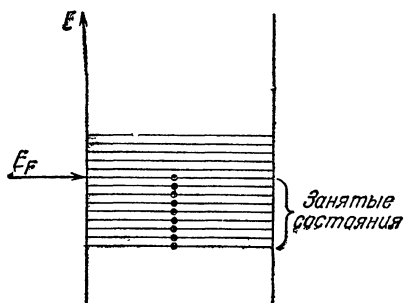


Рис. 28.4. Частично заполненная энергетическая зона, характерная для металла.

Такая картина заполнения энергетических уровней свойственна металлам. Положение

меняется, если основная зона, над которой имеется энергетическая щель, заполнена полностью.

2. Диэлектрики.

В случае, если основная зона (валентная зона) в твердом теле заполнена полностью, а свободные состояния последующей зоны отделены энергетической щелью (зоной запрещенных значений энергии) (см. рис. 28.5), то тогда для возбуждения тока,

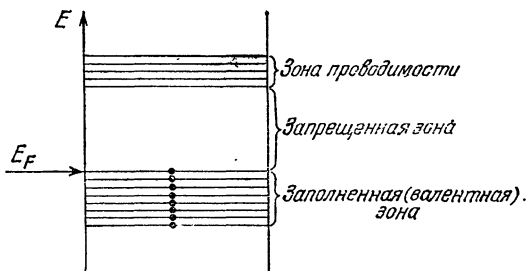


Рис. 28.5. Заполнение энергетических зон, характерное для диэлектриков.

т. е. преодоления этой щели, потребуется очень сильное электрическое поле и большие затраты энергии. Поэтому твердое тело с такими свойствами является *изолятором*, хотя его электроны и движутся в кристаллической решетке. Наличие в основном состоянии целиком заполненных нижних зон и пустых более высоколежащих зон, отделенных энергетическими щелями, типично и для *полупроводников*. Изоляторы суть полупроводники, энер-

гетические щели у которых достигают больших размеров. В самом деле, в чистом виде (без примесей) все тела с заполненной энергетической зоной при температуре абсолютного нуля являются изоляторами. Однако поскольку величина запрещенной зоны энергии (энергетической щели) у них различна, с возрастанием температуры обнаруживается также и различие в свойствах электропроводности. Так, в частности, у алмаза ширина энергетической щели достаточно большая (6—7 эВ), поэтому алмаз остается изолятором не только при абсолютном нуле, но и при комнатной температуре. У германия заполненная и свободная зоны близко расположены друг к другу — энергетическая щель мала (0,72 эВ). Поэтому уже при комнатной температуре в результате тепловых флуктуаций заметное число электронов перебрасывается в свободную (незаполненную) зону проводимости. Кристалл германия становится проводником. Таким образом, полупроводниками являются твердые тела, проводимость которых равна нулю при $T = 0$ и заметно растет при увеличении температуры.

Остановимся несколько подробнее на проводимости полупроводников.

1. Собственная проводимость.

Заметим, что при возбуждении электрона он перебрасывается из нижней зоны через энергетическую щель в более высоко-расположенную зону (см. рис. 28.6). Одновременно в заполнен-



Рис. 28.6. Схема электронной и дырочной проводимости полупроводника.

ной зоне образуется пустое место — «дырка». Движение «дырки» оказывается возможным интерпретировать как движение положительно заряженной частицы (Гейзенберг, 1931 г.). Таким образом, проводимость чистого полупроводника (*собственная проводимость*) может рассматриваться как движение электронов в верхней зоне (*электронная проводимость*) и движение дырок в нижней почти заполненной зоне (*дырочная проводимость* *).

*) Эта интерпретация имеет тесную аналогию с фоном Дирака (см. § 22).

2. Примесная проводимость.

Пока речь шла только о чистых полупроводниках. Следует заметить, что включение примесей в кристалл полупроводника может оказать существенное влияние на его проводимость. Так, например, включение одного атома бора на 10^5 атомов увеличивает прежнюю проводимость в 1000 раз.

Атомы примеси могут отдавать свои электроны в свободную зону проводимости кристалла — так называемые *донорные примеси*. Тогда в процессе проводимости участвуют электроны, которые движутся в незаполненной зоне проводимости. Такие электроны называются электронами проводимости, а полупроводники, легированные донорами, называются *полупроводниками n -типа* (n — negative). Атомы примеси могут захватывать электроны из нижней заполненной зоны кристалла — так называемые *акцепторные примеси*. Тогда в почти заполненной нижней зоне образуется дырка, движение которой можно рассматривать как движение положительно заряженной частицы. Полупроводники, легированные акцепторами, обладают дырочной проводимостью и называются *полупроводниками p -типа* (p — positive) (см. рис. 28.7). Таковы основные следствия зонной теории энергетического спектра, которые объясняют проводимость твердых

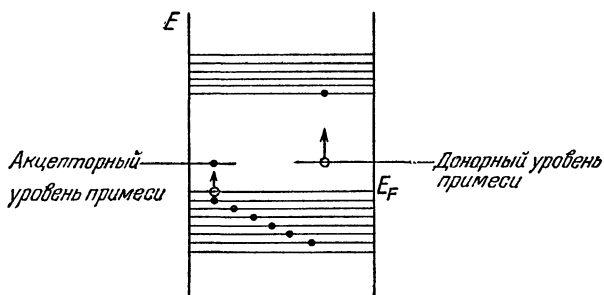


Рис. 28.7. Схема примесной проводимости полупроводника.

тел. Мы рассмотрели здесь только идеальные кристаллы. Дефекты решетки могут оказывать существенное влияние на электропроводность, однако эти и другие вопросы выходят за рамки нашего изложения, и мы отсылаем читателя к специальной литературе *).

Заметим, что зонная теория энергетического спектра твердых тел является приближенной моделью. Ряд выводов этой теории позволяет описать многие важные свойства твердого тела простым и наглядным способом. Однако такое описание нельзя

*) См. на стр. 456 монографии по теории твердого тела.

считать совершенным, ибо исходные положения теории являются во многом идеализированными.

ж) *Движение электрона в зоне проводимости. Эффективная масса.* Рассмотрим теперь движение электронов в зоне проводимости и введем понятие эффективной массы. В общем случае движения электронов в кристалле кинетическая и потенциальная энергии ведут себя довольно сложным образом. Полная энергия частицы поэтому не может быть выражена элементарно так, как это было в случае свободного движения.

Рассмотрим для простоты одномерный кристалл и разложим энергию $E(k)$ в ряд Тейлора в окрестности точки k_0 :

$$E(k) = E(k_0) + (k - k_0) \frac{\partial E(k_0)}{\partial k_0} + \frac{1}{2} (k - k_0)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial k_0^2} + \dots \quad (28.55)$$

Выберем далее точку k_0 так, чтобы она соответствовала экстремуму функции $E(k)$, и положим

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_0)^2 + \dots, \quad (28.56)$$

где *эффективная масса* m^* равна

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_0^2} (*). \quad (28.57)$$

Таким образом, в указанном приближении (приближение Блоха) электрон в полосе разрешенных значений энергии движется как частица с эффективной массой, определяемой соотношением (28.57). Легко заметить, что эффективная масса электрона отличается от истинной — это отличие касается и абсолютной величины и знака.

Действительно, пусть электрон движется в зоне проводимости, содержащей небольшое число частиц. Тогда электрон находится в состояниях, близких к дну зоны (т. е. к минимуму энергии), и поэтому k_0 — точка минимума $E(k)$, а $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} > 0$. Следовательно, электронная проводимость характеризуется положительной эффективной массой.

Напротив, если в энергетической зоне много электронов (почти заполненная зона), то k_0 будет соответствовать максимуму энергии. При этом, очевидно, $\partial^2 E / \partial k^2 < 0$ и эффективная

*) В случае трехмерного кристалла это выражение переходит в тензор эффективной массы

$$m_{ij}^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}.$$

масса отрицательна. Таким образом, вблизи верхнего края зоны электрон ведет себя как частица с отрицательной эффективной массой $m^* < 0$.

Как уже было отмечено, в энергетических зонах, почти заполненных электронами, удобно учитывать не занятые состояния, а свободные, т. е. дырки. Отсутствие электрона в заполненной зоне эквивалентно появлению положительной заряженной частицы с эффективной массой $m_{\text{дырки}}^* = -m^* > 0$. Поэтому движение электронов с отрицательной эффективной массой соответствует так называемой *дырочной проводимости*. Это нетрудно проиллюстрировать также общей формулой, являющейся аналогом закона Ньютона классической механики. С помощью выражений (28.24) для скорости электрона и (28.27) для квазимпульса получаем

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{d\hbar k}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} F = \frac{1}{m^*} F, \quad (28.58)$$

где m^* — эффективная масса.

Если теперь речь идет о движении электрона под действием электромагнитных сил, то F — сила Лоренца:

$$F = -e_0 \mathcal{E} - \frac{e_0}{c} [v \mathcal{H}]. \quad (28.59)$$

Тогда из (28.58) следует, что электрон с отрицательной эффективной массой эквивалентен частице с положительным зарядом и положительной эффективной массой *).

Как мы уже говорили, когда электрон диэлектрика забрасывается в зону проводимости, в нижней зоне остается незанятое состояние — дырка. Эта дырка, как было установлено, обладает положительным зарядом. Таким образом, возбужденный электрон должен испытывать взаимодействие с положительно заряженной дыркой. Можно представить себе электрон и дырку вращающимися друг относительно друга. Такая связанная пара называется *экситоном* **).

з) *Колебания решетки. Фононы*. В предыдущем изложении этого параграфа было рассмотрено движение электронов в периодическом поле. Эта задача относится к основам теории твердого тела, поскольку кристаллическая структура является для него характерной и определяющей ряд важнейших свойств. Общие выводы рассмотренной нами теории были основаны на предположении о неподвижности атомов (ионов), составляющих решетку. В действительности такая постановка задачи является

*) Ср. с фоном Дирака, § 22.

***) См., например, Давыдов А. С. Экситоны. — М.: Наука, 1968.

идеализацией, поскольку атомы (ионы) решетки подвержены колебаниям. Эти колебания оказываются весьма существенными, так как они определяют такие физические свойства твердых тел, как например, теплоемкость, электрическое сопротивление и др.

Рассмотрим движение решетки более подробно. При этом мы будем предполагать, что атомы совершают гармонические колебания относительно своих положений равновесия в узлах решетки. Детальное описание движения атомов весьма затруднительно, так как требует знания особенностей структуры данного кристалла. Между тем колебания с малой частотой (длинноволновые колебания) можно описать сравнительно просто. При этом используется следующая идеализация: длинноволновые колебания суть звуковые колебания твердого тела, которые представляют собой коллективные движения атомов твердого тела. Эти движения можно рассматривать, таким образом, как волны деформации (звуковые волны), распространяющиеся в твердом теле, не интересуясь деталями перемещения каждого атома в отдельности.

Для простоты вначале будем предполагать, что возможны только одномерные колебания, причем в каждой ячейке находится один атом. Положение ячейки будем характеризовать вектором (28.1)

$$\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (28.60)$$

где \mathbf{a}_i — базисные векторы решетки, а n_i — целые числа. Обозначим через $X_{\mathbf{n}}$ смещение атома от своего положения равновесия в \mathbf{n} -й ячейке. Тогда энергия колебаний решетки может быть записана в виде

$$H = \sum_{\mathbf{n}} \frac{M}{2} \dot{X}_{\mathbf{n}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{m}} C_{\mathbf{m}} X_{\mathbf{n}} X_{\mathbf{n}+\mathbf{m}}, \quad (28.61)$$

где M — масса атома, а коэффициенты $C_{\mathbf{m}}$ удовлетворяют условию

$$C_{\mathbf{m}} = C_{-\mathbf{m}}. \quad (28.62)$$

Второе слагаемое в равенстве (28.61) представляет собой потенциальную энергию взаимодействия атомов между собой. Его явный вид и условие (28.62), наложенное на коэффициенты $C_{\mathbf{m}}$, определяются тем требованием, чтобы силы взаимодействия между атомами зависели только от относительного расстояния между ячейками, в которых они расположены.

Классическое уравнение движения для \mathbf{n} -й ячейки, соответствующее энергии (28.61), с учетом условия (28.62) получается в виде

$$M \ddot{X}_{\mathbf{n}} = - \sum_{\mathbf{m}} C_{\mathbf{m}} X_{\mathbf{n}+\mathbf{m}}. \quad (28.63)$$

Решение последнего уравнения представим в виде разложения в ряд Фурье

$$X_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q (X_q e^{iqn} + X_q^* e^{-iqn}), \quad (28.64)$$

где N — число ячеек в кристалле, а суммирование ограничено значениями волновых векторов q , лежащих внутри области $-\pi \leq qa_i \leq \pi$ ($i = 1, 2, 3$), т. е. в пределах ячейки обратной решетки (28.15).

Коэффициенты разложения X_q должны следующим образом зависеть от времени:

$$X_q(t) = X_q^0 e^{-i\omega_q t}, \quad (28.65)$$

тогда уравнение (28.63) удовлетворяется, а для частот ω_q находим

$$M\omega_q^2 = \sum_m C_m e^{iqm}. \quad (28.66)$$

Обозначая результат преобразования Фурье для коэффициентов C_m через C_q :

$$C_q = \sum_m C_m e^{iqm}, \quad (28.67)$$

получим собственные частоты колебаний $\omega_q^2 = C_q/M$.

Преобразуем теперь выражение для энергии (28.61) с помощью разложения (28.64) и равенства (28.65). Для кинетической энергии, таким образом, получаем

$$\sum_n \frac{1}{2} M \dot{X}_n^2 = \sum_q \frac{1}{2} M \omega_q^2 (X_q X_q^* + X_q^* X_q - X_q X_{-q} - X_q^* X_{-q}^*), \quad (28.68)$$

причем здесь использовано соотношение

$$\sum_n e^{i(q+q')n} = N \delta_{q, -q'},$$

где $\delta_{q, -q'} = \delta_{q_x, -q'_x} \delta_{q_y, -q'_y} \delta_{q_z, -q'_z}$ — трехмерный символ Кронекера.

Аналогично, для потенциальной энергии находим

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_n \sum_m C_m X_n X_{n+m} = \\ & = \frac{1}{2} \sum_m \sum_q C_m (X_q X_q^* e^{-iqm} + X_q^* X_q e^{iqm} + X_q X_{-q} e^{-iqm} + X_q^* X_{-q}^* e^{iqm}). \end{aligned} \quad (28.69)$$

Используя далее уравнение для частот колебаний (28.66), потенциальную энергию можно записать в той же форме, что и кине-

тическую энергию (28.68), однако знаки перед последними двумя членами будут, согласно (28.69), положительными. В сумме получаем энергию колебаний

$$H = \sum_q (X_q X_q^* + X_q^* X_q) M\omega_q^2.$$

Перейдем теперь к квантованию колебаний кристалла, для чего классические смещения X_q и X_q^* следует заменить операторами X_q и X_q^+ (ср. с квантованием электромагнитного поля, § 9). Квантовое уравнение движения с учетом явной зависимости X_q от t (28.65) имеет вид

$$\frac{dX_q}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, X_q] = -i\omega_q X_q.$$

Это уравнение будет удовлетворено, если операторы X_q и X_q^+ подчинить следующим коммутационным соотношениям:

$$\begin{aligned} [X_q, X_{q'}^+] &= \frac{\hbar}{M\omega_q} \delta_{q', q}, \\ [X_q, X_{q'}] &= [X_q^+, X_{q'}^+] = 0. \end{aligned}$$

Введем вместо X_q и X_q^+ новые операторы *)

$$a_q = \sqrt{\frac{M\omega_q}{\hbar}} X_q, \quad a_q^+ = \sqrt{\frac{M\omega_q}{\hbar}} X_q^+, \quad (28.70)$$

для которых получим

$$[a_q, a_{q'}^+] = \delta_{q, q'}. \quad (28.71)$$

Заметим, что точно таким же коммутационным соотношениям удовлетворяют операторы, введенные нами ранее (см. § 7) при изучении гармонического осциллятора.

Используя операторы a_q и a_q^+ , гамильтониан системы с учетом условия (28.71) запишем в виде

$$H = \sum_q \hbar\omega_q (a_q^+ a_q + 1/2). \quad (28.72)$$

Квадратичная комбинация $a_q^+ a_q$, как было показано в § 7, представляет собой диагональный оператор, собственные значения которого — целые числа: $n_q = 0, 1, 2, \dots$. Поэтому энергия системы, т. е. собственное значение гамильтониана (28.72), оказывается равной

$$E = \sum_q (n_q + 1/2) \hbar\omega_q. \quad (28.73)$$

*) Здесь и далее, в отличие от § 9, операторы a и a^+ удобнее обозначать прямым шрифтом.

Этому выражению можно дать следующую интерпретацию. Целые числа n_q , стоящие под знаком суммы, можно понимать как числа элементарных возбуждений, или квазичастиц, каждая из которых обладает энергией $\hbar\omega_q$. Эти *квазичастицы*, называемые *фононами*, сопоставляются звуковым колебаниям кристалла. Сумма по всем значениям q представляет колебательную энергию кристалла как полную энергию всех фононов, находящихся в состояниях с энергией $\hbar\omega_q$ и квазиимпульсом ($\hbar q^*$). При этом оператор a_q^+ , увеличивающий число n_q на единицу ($n_q \rightarrow n_q + 1$) (§ 7), можно интерпретировать как оператор рождения фононов, а оператор a_q , уменьшающий число n_q ($n_q \rightarrow n_q - 1$) — как оператор уничтожения фононов.

Здесь мы рассмотрели частный случай одномерных колебаний при условии, что в каждой элементарной ячейке находится по одному атому. Точно так же проводится квантование и в общем случае, когда число атомов ячейки равно ν , причем каждый из них может совершать колебания в трех взаимно перпендикулярных направлениях. В результате элементарным возбуждениям кроме квазиимпульса $\hbar q$ мы должны приписать в соответствии с увеличившимся числом степеней свободы еще индексы α , указывающие тип колебания и изменяющиеся от 1 до 3ν . Формула для гамильтониана будет иметь, очевидно, тот же вид, что и (28.72), с заменой $\omega_q \rightarrow \omega_{q, \alpha}$, $a_q \rightarrow a_{q, \alpha}$, $n_q \rightarrow n_{q, \alpha}$, причем суммирование следует производить не только по q , но также и по индексам α , а энергия системы будет равна

$$E = \sum_{q, \alpha} (n_{q, \alpha} + 1/2) \hbar\omega_{q, \alpha}. \quad (28.74)$$

и) Взаимодействие электронов с фононами. Электропроводность. Электроны проводимости при своем движении воспринимают любые нарушения идеальной периодичности решетки. Поэтому колебания решетки, о которых идет речь в этом разделе, являются существенным дополнением общей картины движения электронов в кристалле. Взаимодействие электронов с колеблющимися атомами (ионами) решетки оказывается удобным рассматривать методом квантовой теории как взаимодействие с фононами. При этом имеет место известная аналогия такого рассмотрения с проблемой взаимодействия электронов с квантованным электромагнитным полем. На языке квантовой теории такое взаимодействие электронов с решеткой выражается в квантовых переходах электронов при поглощении и испускании фононов. Такое взаимодействие электронов с фононами может

*) Энергия основного состояния $1/2 \sum_q \hbar\omega_q$ может быть заменена нулем, если перейти к другому началу отсчета энергии. ✓

приводить к ряду эффектов, из которых мы здесь остановимся на двух: рассеяние электронов на фононах (процесс, лежащий в основе явления электрического сопротивления) и сверхпроводимость.

Очевидно, что в идеальной кристаллической решетке с покоящимися остовами средняя длина пробега электронов должна быть бесконечной. Действительно, в модели Блоха состояние электрона задается функцией $\psi_k = U_k(r) e^{ikr}$, причем скорость электрона в этом состоянии определяется как $v = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_k E(k)$.

В случае отсутствия каких-либо возмущений электрон остается в этом состоянии без всяких изменений сколь угодно долго.

Однако в обычных условиях (металл) имеются существенные отступления от идеальной решетки. В частности, решетка подвержена тепловым колебаниям, вследствие которых электроны могут испытывать рассеяние*). Участвуя в актах поглощения и испускания фононов, электрон меняет свой квазимпульс, что приводит к хаотическому движению. Это и обуславливает *электрическое сопротивление металлов*.

Рассмотрим сейчас задачу о рассеянии электронов на продольных (акустических) колебаниях решетки. Решение этой задачи мы проведем методом теории возмущений, рассматривая в качестве энергии возмущения некоторый эффективный потенциал, включающий в себя квантованные амплитуды колебаний решетки.

Пусть, например, имеется ионный кристалл, причем положительные и отрицательные ионы колеблются по периодическому закону с одинаковой амплитудой. Тогда смещение этих ионов в противоположных направлениях можно представить в виде следующих фурье-компонент:

$$\delta r_i^+ = \frac{Q}{\sqrt{N}} e^{i(qr_i^+ - \omega t)}, \quad \delta r_i^- = -\frac{Q}{\sqrt{N}} e^{i(qr_i^- - \omega t)}. \quad (28.75)$$

Здесь N — число ионов кристалла, Q — амплитуда колебаний, q — волновой вектор.

Пренебрегая далее разностью координат ионов, входящих в одну и ту же ячейку, можно записать выражение для дипольного момента системы двух ионов, рассчитанного на единицу объема

$$\mathcal{P} = \frac{2Ze_0}{\Omega_0} \frac{Q}{\sqrt{N}} e^{i(qr - \omega t)}. \quad (28.76)$$

*) Мы не рассматриваем здесь дефекты решетки, также играющие существенную роль в процессе рассеяния электронов. См. выше литературу по физике твердого тела на стр. 456.

Здесь Ω_0 — объем ячейки, Ze_0 — заряд иона, \mathcal{P} — вектор поляризации (в соответствии с определением, известным в электродинамике).

При этом возникает плотность локального заряда ρ :

$$\operatorname{div} \mathcal{P} = -\rho,$$

исключая которую с помощью уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \Phi = -4\pi\rho, \quad (28.77)$$

находим выражение для электростатического потенциала

$$\Phi_q = \frac{4\pi \operatorname{div} \mathcal{P}}{\nabla^2} = -\frac{8\pi Ze_0}{\Omega_0 \sqrt{N}} \frac{iqQ}{q^2} e^{iqr - i\omega t}. \quad (28.78)$$

Следовательно, дополнительная энергия электрон-фононного взаимодействия может быть записана в виде

$$V(r) = -e\Phi = \frac{8\pi Ze_0^2}{\Omega_0 \sqrt{N}} \sum_q \frac{iqQ}{q^2} e^{i(qr - \omega t)} = \sum_q D_q \frac{iqQ}{\sqrt{N}} e^{i(qr - \omega t)}, \quad (28.79)$$

где

$$D_q = \frac{8\pi Ze_0^2}{\Omega_0 q^2}. \quad (28.80)$$

Полученный здесь вывод, основанный на рассуждении применительно к ионным кристаллам, может быть обобщен введением так называемого *потенциала деформации*, характеризующего электрон-фононное взаимодействие

$$V(r) = \sum_q D \frac{iqQ}{\sqrt{N}} e^{i(qr - \omega t)}. \quad (28.81)$$

В дальнейшем мы рассматриваем только продольные колебания решетки (звуковые колебания), для которых q и Q параллельны. Поэтому

$$V(r) = \sum_q D \frac{iqQ}{\sqrt{N}} e^{i(qr - \omega t)}. \quad (28.82)$$

В этом выражении теперь необходимо заменить амплитуду гармонических колебаний Q соответствующим выражением через операторы рождения и уничтожения фононов (28.70)

$$Q = \frac{X_q + X_q^+}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} (a_q + a_q^+). \quad (28.83)$$

Напомним, что здесь a_q — оператор уничтожения, а a_q^+ — оператор рождения фонона с частотой ω_q , M — масса колеблющегося атома (иона).

Рассмотрим далее поглощение фононов методом теории возмущений и с этой целью запишем соответствующую поглощению часть оператора электрон-фононного взаимодействия

$$V^{\text{погл}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}}^{\text{погл}}, \quad V_{\mathbf{q}}^{\text{погл}} = D \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{\mathbf{q}}}} i q a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{q}}t}. \quad (28.84)$$

Обозначая теперь

$$V_{\mathbf{q}} = i q D \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2}, \quad (28.85)$$

запишем окончательное выражение для энергии возмущения, выделяя не зависящую от времени часть

$$V_{\mathbf{q}}^{\text{погл}} = V_{\mathbf{q}}^0 \text{погл} a_{\mathbf{q}} e^{-i\omega_{\mathbf{q}}t}, \quad V_{\mathbf{q}}^0 \text{погл} = \frac{V_{\mathbf{q}}}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}. \quad (28.86)$$

Воспользуемся нестационарной теорией возмущений. В соответствии с формулами § 8, п. ж), аналогично тому, как это было сделано в теории излучения (§ 9, п. в)), для вероятности квантовых переходов электрона из состояния \mathbf{k} в состояние \mathbf{k}' с поглощением фононов получаем следующее выражение:

$$\omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{2\pi n_{\mathbf{q}}}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V_{\mathbf{q}}^0 \text{погл} | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{k}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}}). \quad (28.87)$$

Здесь $n_{\mathbf{q}}$ — число фононов с энергией $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$; $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ — энергия электрона, свободно перемещающегося в зоне проводимости, а матричный элемент оператора $V_{\mathbf{q}}^0 \text{погл}$ должен быть рассчитан с помощью электронных волновых функций свободного движения

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (28.88)$$

Строго говоря, для состояния электронов в кристалле в невозмущенной задаче мы должны были бы в качестве волновых функций взять функции Блоха. Однако с хорошим приближением для движения электронов в зоне проводимости можно взять плоские волны (28.88). Тогда для матричных элементов в (28.87) получаем

$$\langle \mathbf{k}' | V_{\mathbf{q}}^0 \text{погл} | \mathbf{k} \rangle = \frac{V_{\mathbf{q}}}{\sqrt{N}} \frac{1}{L^3} \int_{-L/2}^{L/2} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} d^3x = \frac{V_{\mathbf{q}}}{\sqrt{N}} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}'}. \quad (28.89)$$

Таким образом, процесс поглощения фонона происходит при соблюдении законов сохранения энергии и импульса:

$$\varepsilon(\mathbf{k}') = \varepsilon(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{\mathbf{q}}, \quad (28.90)$$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}. \quad (28.91)$$

Поэтому окончательно для вероятности перехода, связанного с поглощением фононов, имеем выражение

$$\omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\text{погл}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2}{N} n_{\mathbf{q}} \delta(\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}}). \quad (28.92)$$

Мы рассмотрели сейчас процесс поглощения электроном фонона с импульсом $\hbar\mathbf{q}$, т. е. квантовый переход $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$. Очевидно, что тому же самому переходу $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ отвечает процесс испускания фонона с импульсом $-\hbar\mathbf{q}$ (при этом $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - (-\mathbf{q}) = \mathbf{k} + \mathbf{q}$). Расчет, аналогичный проведенному, приведет нас к формуле

$$\omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\text{исп}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2}{N} (n_{\mathbf{q}} + 1) \delta(\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{\mathbf{q}}). \quad (28.93)$$

Полную вероятность такого квантового перехода можно получить, несколько упростив результаты. Для этого заметим, что энергия фонона $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ значительно меньше, чем энергия электрона $\varepsilon(\mathbf{k})$.

Действительно, полагая $\hbar\omega_{\mathbf{q}} = \hbar q v_0$, где v_0 — скорость звука, имеем также, что энергия электрона равна $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar k v_e}{2}$. Но скорость электронов v_e намного больше скорости звука. Поэтому в дальнейших вычислениях мы пренебрегаем членами $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$, входящими в аргумент дельта-функции, и, объединяя (28.93) и (28.92), получаем

$$\begin{aligned} \omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} &= \frac{4\pi}{\hbar} \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2}{N} n_{\mathbf{q}} \delta[\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})] = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{D^2 n_{\mathbf{q}}}{N M v_0^2} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \delta[\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})]. \end{aligned} \quad (28.94)$$

Заметим, что, полагая число фононов достаточно большим $n_{\mathbf{q}} \gg 1$, мы отбросили в (28.94) единицу по сравнению с $n_{\mathbf{q}}$. Вообще говоря, как это видно из (28.93), процесс рассеяния может происходить даже, если в начальном состоянии фононы отсутствуют. Это следует из того, что множитель $n_{\mathbf{q}} + 1$ никогда не обращается в нуль. Среднее число фононов в зависимости от температуры решетки удобно выразить с помощью функции распределения Бозе — Эйнштейна

$$\bar{n}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_{\text{B}}T} - 1}. \quad (28.95)$$

Итак, вероятность квантовых переходов электрона $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ при рассеянии имеет следующее выражение:

$$\omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{D^2 \hbar\omega_{\mathbf{q}}}{N M v_0^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_{\text{B}}T} - 1} \delta[\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})]. \quad (28.96)$$

При вычислении электрического сопротивления металлов обычно интересуются так называемой скоростью хаотизации импульса

$$\frac{d\langle \mathbf{k} \rangle}{dt} = \sum_{\mathbf{k}'} (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = -\frac{\langle \mathbf{k} \rangle}{\tau}, \quad (28.97)$$

где τ — параметр, называемый *временем релаксации*. Смысл этой величины непосредственно вытекает из определения, поскольку решением (28.97) является

$$\langle \mathbf{k}(t) \rangle = \mathbf{k}(0) e^{-t/\tau}. \quad (28.98)$$

Заметим, что *проводимость металла* σ связана со временем релаксации τ соотношением *)

$$\sigma = \frac{N_e e_0^2 \tau}{m}, \quad (28.99)$$

где N_e — число свободных электронов в единице объема.

Итак, для нахождения проводимости необходимо найти сумму (28.97), имея в виду, что $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$. Вводя далее угол θ между векторами \mathbf{k} и \mathbf{q} , имеем с помощью (28.97)

$$\frac{1}{\tau} = - \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \frac{q}{k} \cos \theta. \quad (28.100)$$

Рассмотрим два предельных случая.

1. Случай высоких температур.

В этом случае $k_B T \gg \hbar \omega_{\mathbf{q}}$, и тогда из (28.95) получаем

$$\frac{1}{n_{\mathbf{q}}} = \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\mathbf{q}}}. \quad (28.101)$$

Подставляя это выражение в формулу (28.96) и переходя от суммы (28.100) по \mathbf{q} к интегралу

$$\frac{1}{N \Omega_0} \sum_{\mathbf{q}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q, \quad (28.102)$$

получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & - \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^\infty q^2 dq \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \times \\ & \times \left\{ \frac{q}{k} \cos \theta \frac{2\pi}{\hbar} \frac{D^2 k_B T}{M v_0^2} \delta \left[\frac{\hbar^2}{2m} (2kq \cos \theta + q^2) \right] \right\}. \quad (28.103) \end{aligned}$$

*) См. литературу, цитированную на стр. 456.

Мы здесь сделали замену, полагая $\omega_q = qv_0$, где v_0 — скорость звука. Проводя интегрирование по углу θ с помощью дельта-функции и восстанавливая правильный предел интеграла по dq по обычным правилам интегрирования дельта-функций, получаем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega_0 D^2 k_B T}{4\pi \hbar M v_0^2} \frac{m}{k^3 \hbar^2} \int_0^{2k} q^3 dq = \frac{\Omega_0}{\pi} \frac{D^2 k_B T m k}{\hbar^3 M v_0^2}. \quad (28.104)$$

Как следует из этой формулы, время релаксации зависит от энергии рассеиваемого электрона, поскольку входит множитель k , пропорциональный импульсу электрона $\hbar k$. Далее, учитывая (28.99), можно утверждать, что для металлов при высокой температуре сопротивление линейно зависит от T .

2. Случай низких температур.

В этом случае необходимо использовать полный вид распределения Бозе — Эйнштейна (28.95). Тогда интегрирование по углу θ в (28.103) снимается, а интеграл по q получает следующий вид:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega_0}{4\pi} \frac{D^2}{\hbar^3} \frac{m}{M v_0^2 k^3} \frac{(k_B T)^5}{(\hbar v_0)^4} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^x - 1}, \quad (28.105)$$

где

$$x = \frac{\hbar \omega_q}{k_B T} = \frac{\hbar q v_0}{k_B T}, \quad (28.106)$$

причем верхний предел с учетом экспоненты под знаком интеграла при $kT \ll \hbar \omega_q$ можно положить равным ∞ *).

Характерная зависимость этого результата от температуры наблюдалась при низких температурах для многих металлов.

Не вдаваясь в более детальное рассмотрение проблемы электрического сопротивления твердых тел, заметим еще раз, что физической причиной этого является рассеяние электронов проводимости при их взаимодействии с фононами, т. е. с акустическими колебаниями решетки.

*) Интеграл, входящий в равенство (28.105), равен

$$\int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^x - 1} = 24 \zeta(5),$$

где $\zeta(5) \approx 1,037$ — значение ζ -функции Римана $\zeta(x)$ при $x = 5$.

§ 29. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

а) *Сверхпроводящее состояние.* Как ни парадоксально на первый взгляд, но оказывается, что и явление сверхпроводимости тоже вызвано взаимодействием электронов с фононами. Взаимодействие электронов с колебаниями решетки может, таким образом, приводить и к рассеянию, обуславливая электрическое сопротивление, и к сверхпроводимости. Действительно интересно заметить, что хорошие проводники (Ag, Au, Cu) не переходят в сверхпроводящее состояние. Вместе с тем сильное электрон-фононное взаимодействие (Pb, Sn), приводящее к большому сопротивлению, способствует также и образованию сверхпроводящего состояния.

Как известно, явление сверхпроводимости было экспериментально обнаружено задолго до создания микроскопической теории этого явления. Действительно, еще в 1911 году было обнаружено, что сопротивление некоторых металлов при низкой температуре ($T \rightarrow 0$) падает до неизмеримо малой величины (Камерлинг-Оннес). В 1933 году было установлено также на опыте, что сверхпроводящее тело выталкивает приложенное извне магнитное поле, — явление, получившее название *эффекта Мейсснера* (Мейсснер, 1933 г.).

Развитие теории началось значительно позже. Разработка феноменологической теории сверхпроводимости Ландау — Гинзбурга в 1950 г. явилась важным этапом, поскольку эта теория одержала ряд успехов и оказалась хорошим аппаратом в приложениях. Однако микроскопический подход к явлению сверхпроводимости долгое время не удавался. В 1950 г. было высказано предположение о том, что косвенное взаимодействие электронов посредством фононов приводит к их особому *притяжению* (Фрелих, 1950 г.). И только более чем через 40 лет после экспериментального открытия явление сверхпроводимости получило теоретическое объяснение в рамках микроскопической теории. Это было сделано трудами Бардина, Купера и Шриффера (США), а также Н. Н. Боголюбова, давшего наиболее полную теорию этого явления. Микроскопическая теория сверхпроводимости явилась очень большим успехом квантовой теории. Развитие теории сверхпроводимости продолжается до настоящего времени.

Надо заметить, что математический аппарат теории обладает известной сложностью. Дело не только в том, что последовательное описание электрон-электронного взаимодействия посредством переноса его фононами требует квантования не только звукового поля, но и поля электронов и позитронов. Задача о расчете электрон-электронного взаимодействия оказывается сложной еще и потому, что обычный метод теории возмущений

для электрон-фононного взаимодействия оказывается неприменимым.

Не имея здесь возможности дать полное решение задачи *), постараемся передать физический смысл теории.

Одним из решающих моментов всей теории является электрон-фононное взаимодействие, или обмен виртуальными фононами между парой электронов. Физически это означает, что один электрон испытывает на себе деформацию решетки, вызываемую другим электроном. При этом оказывается (Купер, 1956 г.), что испускание электроном с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ фонона \mathbf{q} и поглощение этого фонона электроном с импульсом $\hbar\mathbf{k}'$ обуславливает взаимодействие электронов, имеющее характер притяжения. Образуется связанное состояние электронов — спаривание электронов (*куперовские пары*). Важно отметить, что наименьшая энергия такого спаривания достигается при условии противоположности импульсов и спинов обоих электронов. Характер движения электронов в этих условиях меняется: они движутся коррелированно, т. е. будучи попарно связанными. Энергетически это означает, что для куперовской пары минимальная энергия становится более низкой, чем E_F для обычных электронов. Тогда верхняя граница нормального состояния (верхняя граница Ферми) становится неустойчивой, и образование пары оказывается энергетически выгодным процессом.

Покажем, что межэлектронное взаимодействие может привести к неустойчивости нормального (несверхпроводящего) состояния электронов. Рассмотрим два выделенных электрона системы, взаимодействующих друг с другом. Остальными взаимодействиями между электронами будем пренебрегать. Тогда можно построить волновую функцию для двух электронов, зависящую только от их координат.

Поскольку оказывается, что наименьшей энергией при спаривании обладают электроны с противоположными импульсами и спинами, суммарный импульс и суммарный спин пары равняются нулю:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0, \quad \mathbf{s} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = 0. \quad (29.1)$$

Волновую функцию такой пары можно записать в виде

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\Omega} e^{i\mathbf{k}_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}, \quad (29.2)$$

где Ω — нормировочный объем.

*) Мы отсылаем читателя к специальной литературе, см., например, Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В. Новый метод в теории сверхпроводимости. — М.: Изд. АН СССР, 1958, а также сб. статей под ред. Н. Н. Боголюбова «Теория сверхпроводимости». — М.: ИЛ, 1960.

Эта волновая функция отвечает нормальному состоянию без взаимодействия между электронами с энергией $E_{\text{мин}} = 2E_F$ (см. ниже).

Теперь рассмотрим сверхпроводящее состояние системы двух электронов с учетом их взаимодействия. Природу этого взаимодействия можно пока не конкретизировать.

В связи с тем, что все уровни с энергией $E < E_F$ мы предполагаем занятыми другими электронами, т. е. считаем, что заняты состояния с импульсом $|\mathbf{k}| < k_F$, минимальная энергия двух выделенных взаимодействующих электронов составляет $2E_F$ (см. (29.2)). Для нахождения наименьшей энергии системы двух электронов со взаимодействием будем искать волновую функцию в виде суперпозиции состояний пар с импульсами, лежащими вне сферы Ферми (см. рис. 29.1):

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{|\mathbf{k}'| > k_F} a_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}}, \quad (29.3)$$

где $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$.

Если электрон-электронное взаимодействие отсутствует, то энергия такого состояния будет, конечно, выше, чем $2E_F$. Однако учет взаимодействия может изменить эту картину. Итак, постараемся найти совокупность коэффициентов $a_{\mathbf{k}'}$, учитывая взаимодействие электронов друг с другом. Тогда ψ -функция (29.3) должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$\{H_0 + V\} \psi = E\psi, \quad (29.4)$$

где $V = V_{ee}$ — энергия взаимодействия электронов, а H_0 — гамильтониан системы без взаимодействия, т. е. только оператор кинетической энергии. Подставим в (29.4) уравнение (29.3). Тогда

$$\sum_{\mathbf{k}' > k_F} a_{\mathbf{k}'} (E - H_0) e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{k}' > k_F} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}} V a_{\mathbf{k}'}. \quad (29.5)$$

Учитывая далее, что

$$H_0 e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}} = 2\varepsilon(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}}, \quad \varepsilon(\mathbf{k}') = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_0}, \quad (29.6)$$

из (29.5) получаем

$$\sum_{\mathbf{k}' > k_F} a_{\mathbf{k}'} (E - 2\varepsilon(\mathbf{k}')) e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}} V. \quad (29.7)$$

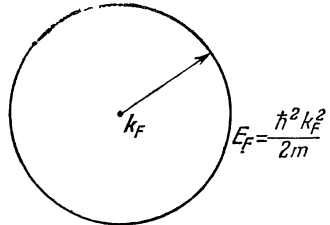


Рис. 29.1. Сфера Ферми. Все состояния с $\mathbf{k} < \mathbf{k}_F$ являются занятыми.

Умножим теперь левую и правую части (29.7) на сопряженную функцию

$$\Phi^* = \frac{1}{\Omega} e^{-i\mathbf{k}R} \quad (R = r_1 - r_2) \quad (29.8)$$

и проинтегрируем по всему пространству. Тогда будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \sum_{k' > k_F} a_{k'} (E - 2\varepsilon(k')) \int e^{iR(k'-k)} d^3x_1 d^3x_2 = \\ = \frac{1}{\Omega} \sum_{k' > k_F} a_{k'} \int e^{iR(k'-k)} V d^3x_1 d^3x_2. \end{aligned} \quad (29.9)$$

Учитывая, что

$$\int e^{iR(k'-k)} d^3x_1 d^3x_2 = \Omega^2 \delta_{kk'}, \quad (29.10)$$

окончательно получаем

$$a_k (E - 2\varepsilon(k)) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_{k' > k_F} a_{k'} \int e^{iKR} V d^3x_1 d^3x_2. \quad (29.11)$$

Здесь $K = k' - k$, $R = r_1 - r_2$. Таким образом, мы получили уравнение для определения коэффициентов $a_{k'}$ в общем виде. Заметим, что метод теории возмущений, как будет показано ниже, здесь неприменим — он приводит к противоречию и неправильным результатам.

Сделаем некоторые допущения, позволяющие довести расчет до конца. Решение же в общем виде оказывается невозможным. Допустим, что взаимодействие V имеет достаточно простую форму, такую, что интеграл в (29.11) можно представить в виде произведения

$$\frac{1}{\Omega^2} \int e^{iKR} V d^3x_1 d^3x_2 = \lambda W_k W_{k'}, \quad (29.12)$$

где постоянная величина λ соответствует либо притяжению ($\lambda < 0$), либо отталкиванию ($\lambda > 0$) электронов. Тогда мы получаем из (29.11), что

$$a_k (E - 2\varepsilon(k)) = \lambda W_k \sum_{k' > k_F} a_{k'} W_{k'}, \quad (29.13)$$

причем сумма в правой части не зависит от k , т. е. является постоянной величиной

$$C = \sum_{k'} a_{k'} W_{k'}. \quad (29.14)$$

Следовательно,

$$a_k = \frac{\lambda C W_k}{E - 2\varepsilon(k)}. \quad (29.15)$$

Подставляя (29.15) в (29.14) и исключая тем самым $a_{\mathbf{k}}$, мы приходим к условию существования отличного от нуля решения уравнения (29.13) в виде

$$1 = \lambda \sum_{\mathbf{k} > k_F} \frac{W_{\mathbf{k}}^2}{E - 2\varepsilon(\mathbf{k})}. \quad (29.16)$$

Из этого уравнения следует, что если взаимодействие электронов соответствует *отталкиванию* ($\lambda > 0$), то решение с энергией $E < 2E_F$ для системы *не существует*, ибо правая часть будет *отрицательной*. Если же электронное взаимодействие является *притяжением*, то тогда при подстановке в (29.16) $E < 2E_F$ мы получаем сумму *положительных* членов в силу того, что $\lambda < 0$. Таким образом, при $\lambda < 0$ (притяжение) существует состояние для системы двух электронов с энергией, лежащей ниже $2E_F$, т. е. ниже энергии Ферми системы без взаимодействия. Следовательно, существует особое когерентное состояние с наименьшей энергией, лежащей ниже, чем энергия нормального состояния. Тем самым показано, что образование пар (спаривание) является энергетически выгодным процессом.

Можно оценить далее величину энергии связи такой пары. Вернемся к выражению (29.16) и постараемся довести вычисления до количественных результатов. Для оценки сделаем предположение, что

$$W_{\mathbf{k}} = \begin{cases} G, & E_F \leq \varepsilon \leq E_{\text{макс}} \equiv E_m, \\ 0, & \varepsilon > E_{\text{макс}}. \end{cases} \quad (29.17)$$

Здесь G является некоторой константой, $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m_0$, а суммирование теперь следует производить по достаточно малому интервалу \mathbf{k} вблизи поверхности сферы Ферми.

Вводя плотность двухэлектронных состояний на единицу интервала энергий $g(\varepsilon)$ и переходя от суммы к интегралу, получим, что

$$1 = \frac{\lambda G^2}{2} \int_{E_F}^{E_m} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{E - 2\varepsilon}. \quad (29.18)$$

Здесь введен множитель $1/2$, ибо из всех электронных состояний пар мы берем только такие, в которых спины ориентированы противоположно. Ввиду малости интервалов интегрирования можно вынести функцию g в точке $\varepsilon = E_F$ за знак интеграла, и тогда

$$1 = \frac{|\lambda| G^2 g(E_F)}{4} \ln \left| \frac{2E_m - 2E_F + \Delta}{\Delta} \right|, \quad (29.19)$$

где $\Delta = 2E_F - E$ — величина, характеризующая *энергию связи пары*. При спаривании электронов и переходе их к коррелированному движению верхняя граница Ферми понижается на величину

$$E = 2E_F - \Delta. \quad (29.20)$$

Положим $E_m - E_F = E_D$, где $E_D = \hbar\omega_D$ и ω_D — соответственно *энергия и частота Дебая*. Эта частота, согласно модели Дебая, представляет собой максимальную частоту колебаний решетки, т. е. максимальную частоту фонона. В этом случае уравнение (29.19) запишется в виде

$$1 = \frac{|\lambda|G^2g}{4} \ln \left| \frac{2E_D + \Delta}{\Delta} \right|, \quad (29.21)$$

откуда для энергии связи Δ находим

$$\Delta = \frac{2E_D}{e^{\frac{4}{|\lambda G^2 g|}} - 1}. \quad (29.22)$$

Поскольку взаимодействие электронов, характеризуемое фактором λG^2 , является очень слабым, в показателе экспоненты стоит очень большая положительная величина. Тогда для энергии связи имеем приближенно

$$\Delta = 2E_D e^{-\frac{4}{|\lambda G^2 g|}}. \quad (29.23)$$

Таким образом энергия связи когерентного состояния — куперовской пары — пропорциональна энергии Дебая $E_D = \hbar\omega_D$. Из вида выражения (29.23) следует, что оно не может быть представлено степенным рядом (величина показателя экспоненты намного больше единицы). Поэтому мы убеждаемся здесь в неприменимости метода теории возмущений.

Итак, если между электронами, движущимися в кристаллической решетке, существуют силы притяжения, то электроны начинают переходить в когерентное состояние: они движутся парно, с противоположно направленными импульсами ($\mathbf{k}_1 \downarrow \mathbf{k}_2$) и спинами ($\mathbf{s}_1 \downarrow \mathbf{s}_2$). Такое коррелированное движение очень важно еще и в том отношении, что полный спин пары равен нулю, т. е. пара электронов подчиняется статистике Бозе — Эйнштейна — пара является бозе-квазичастицей. Поэтому все пары (их число не фиксировано) могут находиться в одном и том же когерентном состоянии.

В рассматриваемом примере мы не оговаривали специально вопроса о природе взаимодействия электронов λG^2 . Как уже упоминалось, в решетке электроны взаимодействуют друг с другом посредством виртуальных квантов звукового поля кристалла — виртуальных продольных фононов. Это взаимодействие

имеет характер притяжения и может превышать кулоновское отталкивание. Такое взаимодействие электронов проявляется в узкой области квазиимпульсов в непосредственной близости к границе Ферми, ограниченной условием

$$\left| \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_0} \right| < \hbar \omega_D.$$

Отсюда с учетом

$$\frac{\hbar k + \hbar k_F}{2m_0} \simeq \frac{\hbar k_F}{m_0} = v_F$$

получаем (см. рис. 29.2)

$$|k - k_F| < \frac{\omega_D}{v_F}. \quad (29.24)$$

Так возникает механизм, создающий условие для образования куперовских пар. Движение электронов становится коррелированным, причем все пары движутся когерентно как бозе-квазичастицы.

Энергия спаривания, вообще говоря, очень мала. Достаточно повысить температуру, и тепловое возбуждение может разрушить пару — разрушить когерентное состояние. Однако, для того чтобы разрушить пару, надо затратить энергию, не меньшую чем Δ — энергия связи пары. Поэтому при низких температурах когерентное движение электронов становится устойчивым. Все пары электронов, подчиняющиеся статистике Бозе, находятся в одном и том же состоянии, образуя конденсат; пары при этом движутся когерентно.

В последовательной микроскопической квантовой теории сверхпроводимости (см. сноску на стр. 484) наряду с понятием основного состояния сверхпроводника, т. е. совокупности спаренных электронов — куперовских пар, вводится также понятие возбуждений, или квазичастиц, с энергетическим спектром

$$E(k) = \sqrt{\xi^2(k) + \Delta^2(k)}, \quad (29.25)$$

где $\xi(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_0 - \hbar^2 k_F^2 / 2m_0$ — кинетическая энергия возбуждения отсчитанная от поверхности Ферми, а Δ — энергетическая щель, довольно сложным образом зависящая от величины квазиимпульса.

Для эффективной области взаимодействия электронов $\hbar \omega_D$ (дебаевская энергия) энергия связи пары Δ может считаться приблизительно постоянной величиной, определяемой формулой

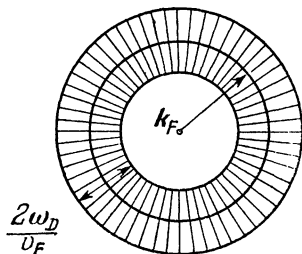


Рис. 29.2. Область эффективного взаимодействия электронов в процессе образования пар.

(29.22). Однако такое значение энергетической щели Δ принимает лишь при достаточно низких температурах $T \rightarrow 0$. С ростом температуры Δ начинает убывать, и при некоторой критической температуре T_c она обращается в нуль. Выше этой температуры, $T > T_c$, сверхпроводящее состояние невозможно, так как энергетическая щель отсутствует $\Delta(T > T_c) = 0$. Максимальная величина энергии Δ связана с критической температурой фазового перехода в сверхпроводящее состояние:

$$\Delta \approx k_B T_c, \quad (29.26)$$

где k_B — постоянная Больцмана, $T_c \sim 20$ К ($T_D \sim 100$ К).

Решающим моментом в теории сверхпроводимости является наличие в спектре энергии возбуждений энергетической щели. Здесь нет состояний, отстоящих от основного состояния на бесконечно малую величину, как это имеет место в нормальном металле. Поэтому сверхпроводящее состояние в этом смысле подобно полупроводнику с запрещенной зоной шириной 2Δ (в формуле (29.25) показана только положительная ветвь квадратного корня, соответствующая возбуждениям электронного типа; возбуждение дырочного типа описывается отрицательной ветвью). Следовательно, наименьшая энергия возбуждения равняется 2Δ , если при этом квазиимпульс $k = k_F$. Если в сверхпроводнике возбудить ток, то обычные процессы рассеяния не могут вызвать затухание тока, ибо когерентное основное состояние устойчиво, и для его разрушения, т. е. для возникновения возбуждений, надо затратить энергию, равную энергии связи куперовских пар 2Δ . Этим и объясняется поразительное свойство сверхпроводников, состоящее в том, что их сопротивление равно нулю.

Остановимся теперь на понятии о сверхпроводящей волновой функции. Как уже было сказано, при близких к абсолютному нулю температурах происходит внутренняя упорядоченность движения электронов — спаривание. Пары образуют макроскопическую квантовую систему — конденсат, который представляет собой основное состояние системы электронных пар, подчиняющихся статистике Бозе.

Исходя из соображений о полной упорядоченности движения пар, разумно ввести волновую функцию сверхпроводящего состояния ψ , отнесенную к конденсату. Эту функцию можно записать в виде

$$\psi = \sqrt{\rho} e^{i\varphi}, \quad (29.27)$$

где $\rho(\mathbf{r}, t)$ и $\varphi(\mathbf{r}, t)$ — действительные функции.

Тогда из общего выражения для плотности вероятности тока пары с зарядом $q = 2e$ в магнитном поле $\mathcal{H} = \text{rot } \mathbf{A}$ получим

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m_0} \{\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*\} - \frac{q\mathbf{A}}{m_0 c} \psi^* \psi, \quad (29.28)$$

для волновой функции (29.27)

$$\mathbf{j} = \left\{ \frac{\hbar}{m_0} \nabla \varphi - \frac{q}{m_0 c} \mathbf{A} \right\} \rho. \quad (29.29)$$

Фаза φ здесь входит как наблюдаемая величина. Важно еще раз подчеркнуть, что для сверхпроводящего состояния характерна макроскопическая когерентность, поэтому волновая функция (29.27) является единой для всего образца и описывает весь коллектив.

В строгой теории сверхпроводящая волновая функция конструируется из обычных электронных функций достаточно сложным образом. Заметим, что порядок абсолютной величины ψ -функции в рамках теории вторичного квантования получает следующую оценку:

$$\langle \psi \rangle \simeq \frac{\Delta}{\bar{V}_{\text{вз}}}, \quad (29.30)$$

где Δ — энергия связи пары, а $\bar{V}_{\text{вз}}$ — средняя энергия взаимодействия электронов. При разрушении сверхпроводящего состояния, когда $\Delta \rightarrow 0$, сверхпроводящая волновая функция стремится к нулю.

б) *Квантование магнитного потока в сверхпроводниках.* Свойствами сверхпроводящего состояния можно объяснить ряд эффектов, наблюдаемых в сверхпроводниках. Прежде всего обратимся к описанию весьма интересного явления — квантованию магнитного потока, проходящего сквозь сверхпроводящее кольцо.

Рассмотрим сверхпроводящее кольцо, помещенное в магнитное поле при обычной температуре (рис. 29.3, а). Магнитные

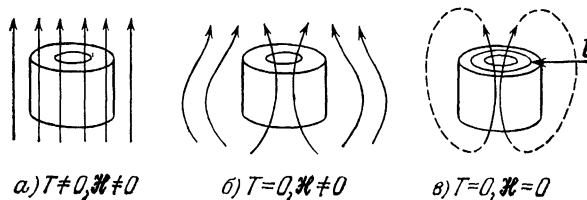


Рис. 29.3. Прохождение магнитного потока сквозь сверхпроводящее кольцо.

силовые линии проходят через толщу кольца, однако при охлаждении кольца до температуры, близкой к абсолютному нулю, магнитное поле выталкивается из сверхпроводника (эффект Мейсснера, 1933 г.) (см. рис. 29.3, б). При этом после перехода в сверхпроводящее состояние остается некоторый магнитный поток сквозь отверстие кольца даже при полном снятии внешнего магнитного поля (см. рис. 29.3, в). По кольцу течет сверхпрово-

дящий ток, сохраняя поток магнитного поля через отверстие кольца неизменным. Магнитное поле оказывается, таким образом, «замороженным» в сверхпроводнике.

Поскольку в сверхпроводящем кольце движется много электронов в коррелированном состоянии, квантовые свойства микрочастиц должны проявиться в макросистеме: захваченный магнитный поток оказывается квантованным.

Рассмотрим это явление, исходя из вида сверхпроводящей функции (29.27) и выражения для плотности тока (29.29). В толще сверхпроводящего кольца при $T = 0$ магнитного поля нет, поэтому

$$\mathcal{H} = 0, \quad \text{rot } \mathcal{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} = 0, \quad \mathbf{j} = 0. \quad (29.31)$$

Ток, отличный от нуля, может наблюдаться только вблизи поверхности кольца на глубине проникновения магнитного поля. Выберем теперь контур интегрирования l в толще кольца в качестве пути интегрирования (см. рис. 29.3, в). Тогда

$$\oint_l \mathbf{j} \, d\mathbf{l} = 0. \quad (29.32)$$

Возьмем далее плотность тока в виде выражения (29.29), записанного нами для сверхпроводящего состояния:

$$\mathbf{j} = \left(\frac{\hbar}{m_0} \nabla \varphi - \frac{q}{m_0 c} \mathbf{A} \right) \rho.$$

Учитывая, что $\rho = \rho_0$ на контуре является постоянной величиной, перепишем (29.32) в виде

$$\frac{\hbar c}{q} \oint_l \text{grad } \varphi \, d\mathbf{l} = \oint \mathbf{A} \, d\mathbf{l}. \quad (29.33)$$

Но поскольку

$$\oint \mathbf{A} \, d\mathbf{l} = \int \text{rot } \mathbf{A} \, d\mathbf{S} = \int \mathcal{H} \, d\mathbf{S} = \Phi, \quad (29.34)$$

где Φ — захваченный в кольце магнитный поток, и

$$\oint_l \text{grad } \varphi \, d\mathbf{l} = \oint \frac{d\varphi}{dl} \, dl = \oint d\varphi = 2\pi n, \quad (29.35)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ — целое число, характеризующее полное изменение фазы, мы получаем

$$\Phi = 2\pi n \frac{\hbar c}{q}, \quad (29.36)$$

т. е. захваченный магнитный поток оказывается квантованным: его величина может быть лишь целой кратной от кванта потока

Φ_0 , равного

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar c}{q}. \quad (29.37)$$

Его величина очень мала

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\mu_0}{r_0},$$

где $\mu_0 = e_0\hbar/2m_0c$ — магнетон Бора, а $r_0 = e^2/m_0c^2$ — классический радиус электрона. Поэтому экспериментальная проверка этого явления требует особо прецизионных измерений. Действительно, Φ_0 соответствует магнитному потоку, обусловленному магнитным моментом одного электрона. В реальных условиях магнитное поле (29.36) составляет величину порядка процента от магнитного поля Земли. Экспериментальная проверка соотношения (29.36) (Р. Долл, М. Небауэр, Дж. Файрбэнк, Б. Дивер, 1961 г.) показала полное подтверждение выводов теории. При этом оказалось, что величина заряда q равна удвоенному заряду электрона $q=2e_0$. Это является решающим аргументом в пользу микроскопической теории сверхпроводимости, согласно которой магнитный поток создается движением спаренных электронов. Так было открыто принципиально новое проявление квантовомеханических законов в крупномасштабных явлениях.

в) *Туннельный эффект в сверхпроводниках (эффект Джозефсона)*. Туннельный эффект является одним из ярких проявлений волновых свойств частиц и вместе с тем успехов квантовой механики в раскрытии закономерностей микромира. В последние годы особое внимание исследователей привлек туннельный эффект в сверхпроводниках, поскольку теоретически предсказанные и установленные экспериментально свойства такого туннелирования имеют важное практическое значение*).

Для лучшего понимания существа эффекта Джозефсона рассмотрим вначале обычный туннельный эффект в металлах. Этот процесс в известном смысле является обратным по отношению к явлению контактной разности потенциалов.

Рассмотрим модель, состоящую из двух металлов, разделенных диэлектриком толщины δ . Поскольку границы Ферми мы предполагаем у этих металлов одинаковыми — ток будет отсутствовать, — электроны будут находиться в равновесии (см. рис. 29.4, а).

Если теперь к металлам приложена разность потенциалов $e\Phi = V$, то границы Ферми смещаются друг относительно друга

*) Туннельный эффект в сверхпроводниках был теоретически предсказан Джозефсоном и наблюдался экспериментально (П. Андерсон, Дж. Роуэлл, 1963). За исследование туннельного эффекта в твердых телах Джозефсону в числе других исследователей в 1973 году была присуждена Нобелевская премия.

(см. рис. 29.4, б), и тогда возникает ток, величина которого пропорциональна приложенной разности потенциалов. Действительно, смещение уровней энергии электронов на величину $\Delta E = e\Phi = V$ приводит к возникновению электрического поля в

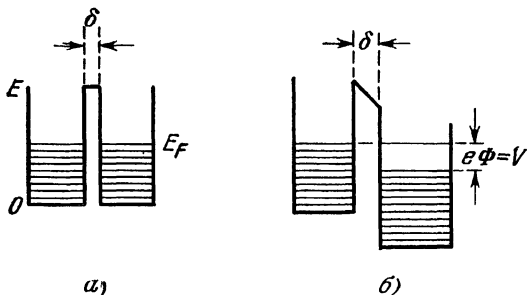


Рис. 29.4. Туннелирование электронов в металлах.

контакте $\mathcal{E} = \Phi/\delta$, которое и вызывает ток. Зарядки металлов при этом, очевидно, не происходит. Поэтому и плотность электронов, и положение уровней Ферми не меняется.

Рассмотрим сейчас величину тока туннелирования. Пусть электрон находится в состоянии с квазимпульсом $\hbar k$, т. е. $E = E(k)$. Тогда величину тока туннелирования мы можем записать в виде

$$J(k) = D(k) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k} \frac{e}{L} = D(k) \frac{ev}{L}. \quad (29.38)$$

Здесь $D(k)$ — коэффициент прозрачности барьера, e — заряд электрона, L — толщина металла, $v = \frac{\partial E}{\partial \hbar k}$ — скорость электрона.

Тогда полный ток J будет равен

$$J = \sum_s \sum_k \frac{eD(k)}{L} \frac{\partial E}{\partial \hbar k} = \frac{2e}{2\pi\hbar} \int D(k) \frac{\partial E}{\partial k} dk = \frac{e}{\pi\hbar} \int_{E_F - e\Phi}^{E_F} D(E) dE, \quad (29.39)$$

где суммирование по спину s дает коэффициент 2, а от суммы по k мы сделали переход к интегралу. Поскольку, далее, коэффициент прозрачности (см. (5.56))

$$D = \exp \left[- \frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m_0(V - E)} dx \right] \quad (29.40)$$

содержит потенциал Φ — малую величину — и является достаточно плавной функцией, на интервале интегрирования мы можем считать D приближенно постоянной величиной и вынести ее

из-под знака интеграла:

$$D(E) = D(E_F) = \bar{D}. \quad (29.41)$$

При этом

$$J = \frac{e}{\pi\hbar} \bar{D} e\Phi = \text{const} \Phi = \frac{V}{R}, \quad (29.42)$$

где $R = \frac{\pi\hbar}{e\bar{D}}$ — электрическое сопротивление.

Таким образом, туннелирование в обычных металлах приводит к электрическому току, величина которого пропорциональна приложенной разности потенциалов, т. е. в этом случае справедлив закон Ома.

Теперь рассмотрим туннелирование в сверхпроводниках. Это является новым примером прохождения частиц сквозь потенциальный барьер (в данном случае спаренных электронов). При сближении двух сверхпроводников на близкое расстояние (рис. 29.5) реализуются особые квантовые переходы Джозефсона с неожиданными, на первый взгляд, свойствами.

Дадим сейчас приближенную качественную теорию этого явления. При этом мы будем следовать предложенному Фейнманом методу*), который благодаря своей наглядности и простоте находит сейчас ряд применений**). Будем описывать поведение спаренных электронов в сверхпроводящем состоянии с помощью сверхпроводящей функции (29.27). Тогда система уравнений Шредингера для волновых функций ψ_1 и ψ_2 первого и второго сверхпроводников должна иметь вид

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_1 &= V_1 \psi_1 + k \psi_2, \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_2 &= V_2 \psi_2 + k \psi_1. \end{aligned} \quad (29.43)$$

Здесь рассматривается основное состояние, поэтому кинетическая энергия может быть опущена ввиду малости импульсов. В этом выражении V_1 и V_2 — потенциальные энергии соответственно для первого и второго сверхпроводников, k — некоторая константа, характеризующая переход, т. е. определяющая связь сверхпроводников друг с другом. В точной микроскопической теории коэффициент k получает полную расшифровку. Здесь же

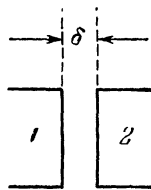


Рис. 29.5. Схема туннельного эффекта в сверхпроводниках.

*) Фейнман Р. и др. Фейнмановские лекции по физике. — М.: Мир, 1962, гл. 19.

***) Мы отсылаем читателя по рассматриваемой проблеме к монографии: Солиман Л. Туннельный эффект в сверхпроводниках и его применение. — М.: Мир, 1974.

мы его вводим чисто феноменологически. Пусть к сверхпроводникам приложена разность потенциалов, равная

$$V_1 - V_2 = qV, \quad (29.44)$$

где $q = 2e$ — заряд пары, V — разность потенциалов батареи.

Положим для удобства расчета $V_1 = qV/2$, $V_2 = -qV/2$, тогда система уравнений Шредингера будет иметь вид

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\psi}_1 &= \frac{qV}{2}\psi_1 + k\psi_2, \\ i\hbar\dot{\psi}_2 &= -\frac{qV}{2}\psi_2 + k\psi_1. \end{aligned} \quad (29.45)$$

Перейдем далее к выражению для сверхпроводящей функции (29.27)

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\rho} e^{i\varphi}, \quad \rho = \rho(\mathbf{r}, t), \quad \varphi = \varphi(\mathbf{r}, t). \quad (29.46)$$

Тогда получаем систему четырех уравнений, связывающих ρ и φ ,

$$\dot{\rho}_1 = \frac{2k}{\hbar} \sqrt{\rho_1\rho_2} \sin \alpha, \quad \dot{\varphi}_1 = -\frac{k}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \cos \alpha - \frac{qV}{2\hbar}, \quad (29.47)$$

$$\dot{\rho}_2 = -\frac{2k}{\hbar} \sqrt{\rho_1\rho_2} \sin \alpha, \quad \dot{\varphi}_2 = -\frac{k}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \cos \alpha + \frac{qV}{2\hbar},$$

где $\alpha = \varphi_2 - \varphi_1$.

Из этих уравнений прежде всего следует, что $\dot{\rho}_1 + \dot{\rho}_2 = 0$, т. е. один сверхпроводник теряет заряд с той же скоростью, с которой другой сверхпроводник его приобретает. Поскольку любая убыль заряда восстанавливается батареей — источником напряжения, содержащийся в общей цепи заряд в среднем остается постоянным, и мы можем положить

$$\rho_1 \approx \rho_2 = \rho_0. \quad (29.48)$$

Таким образом, между сверхпроводниками начинает течь ток

$$J = \dot{\rho}_1 = -\dot{\rho}_2 = \frac{2k}{\hbar} \rho_0 \sin \alpha = J_0 \sin \alpha. \quad (29.49)$$

Заметим, что в строгой теории $J_0 \sim \bar{D}\Delta$, где Δ — ширина энергетической щели сверхпроводника.

Вторая пара уравнений (29.47) при этих предположениях дает

$$\dot{\varphi}_2 - \dot{\varphi}_1 = \dot{\alpha} = \frac{qV}{\hbar}, \quad (29.50)$$

где учтено, что $\rho_2 = \rho_1 = \rho_0$, и поэтому

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{q}{\hbar} \int_0^t V dt. \quad (29.51)$$

Уравнения

$$J = J_0 \sin \alpha, \\ \alpha = \alpha_0 + \frac{q}{\hbar} \int_0^t V dt \quad (29.52)$$

описывают эффект туннелирования в сверхпроводниках (эффект Джозефсона).

Рассмотрим следствия этих уравнений.

1. Стационарный эффект Джозефсона.

Пусть к системе сверхпроводников вообще не приложена разность потенциалов, т. е. $V = 0$. В этом случае тем не менее ток отличен от нуля:

$$-J_0 \leq J \leq J_0, \quad (29.53)$$

причем величина его определяется разностью фаз $\varphi_2 - \varphi_1$. Отметим, что фаза φ , входящая в сверхпроводящую функцию (29.27), является наблюдаемой величиной, поскольку сама функция отнесена к когерентному сверхпроводящему состоянию. Полученный нами вывод $V = 0$, $J \neq 0$ находится в резкой противоположности обычным законам туннелирования (см. (29.42)).

2. Нестационарный эффект Джозефсона.

Пусть теперь к системе сверхпроводников приложена постоянная разность потенциалов $V = V_0$. Тогда из (29.52) мы получаем, что

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{q}{\hbar} \int_0^t V dt = \alpha_0 + \frac{qV_0}{\hbar} t, \quad (29.54)$$

тогда ток имеет вид

$$J = J_0 \sin \alpha = J_0 \sin \left(\alpha_0 + \frac{qV_0 t}{\hbar} \right). \quad (29.55)$$

Заметим, что $\omega_J = \frac{2eV_0}{\hbar}$ является большой величиной (частота Джозефсона), поэтому (и этот вывод является наиболее неожиданным) при постоянной разности потенциалов на контакте двух сверхпроводников должен возникать быстро осциллирующий во времени ток с частотой $\omega_J = \frac{2eV_0}{\hbar}$. При усреднении по времени ток обращается в нуль.

3. Резонансный эффект.

Рассмотрим далее случай приложенного к сверхпроводнику переменного напряжения

$$V = V_0 + v \cos(\Omega t + \theta). \quad (29.56)$$

Тогда

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{q}{\hbar} \int_0^t V dt = \alpha_0 + \omega_J t + \frac{qv}{\hbar\Omega} \sin \Omega t \quad (29.57)$$

(для упрощения здесь мы положили $\theta = 0$). При этом ток туннелирования равен

$$J = J_0 \sin \left\{ \alpha_0 + \omega_J t + \frac{qv}{\hbar\Omega} \sin \Omega t \right\}. \quad (29.58)$$

С целью анализа этого выражения выберем $v \ll V_0$, тогда приближенно получим, что

$$\begin{aligned} \sin \left[\alpha_0 + \omega_J t + \frac{qv}{\hbar\Omega} \sin \Omega t \right] \simeq & \sin (\alpha_0 + \omega_J t) + \\ & + \frac{qv}{\hbar\Omega} \sin \Omega t \cos (\alpha_0 + \omega_J t) + \dots, \end{aligned} \quad (29.59)$$

и ток получает следующее выражение:

$$J = J_0 \left[\sin (\alpha_0 + \omega_J t) + \frac{qv}{\hbar\Omega} \cos (\alpha_0 + \omega_J t) \sin \Omega t \right]. \quad (29.60)$$

При наблюдении среднего по времени тока первый член из-за быстрых осцилляций исчезает, а второй дает вклад, если только выполняется условие резонанса $\Omega = \omega_J$.

Итак, мы рассмотрели туннельные переходы спаренных электронов в сверхпроводниках. Эффект Джозефсона явился не только интересным следствием общей теории сверхпроводящего состояния, но и важным достижением теории для целей практического приложения: в проблемах квантовой генерации электромагнитных волн, в создании сверхпроводящих тушельных диодов для СВЧ и инфракрасного диапазонов, ячеек памяти для ЭВМ и других прикладных задач. По этим вопросам мы отсылаем читателя к специальной литературе *).

§ 30. ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА В ПОСТОЯННОМ И ОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В ряде задач современной теории взаимодействия частиц и полей оказывается важным располагать точными решениями уравнения Дирака, описывающими квантовые состояния фермиона во внешнем поле. С помощью таких решений можно исследовать поведение частиц в условиях больших энергий, исследовать нелинейные эффекты в задаче об излучении, рассмотреть взаимодействие частицы с мощными электромагнитными волнами (с лазерными пучками) и др. При этом во всех этих задачах

*) См. ссылку на стр. 495.

частица полагается не свободной, электромагнитное поле входит в точное описание квантового состояния. Последующие этапы решения задачи о взаимодействии такой частицы с фотонами базируются на точном знании волновой функции с учетом внешних полей (представление Фарри).

а) *Волновая функция.* Начнем с того, что рассмотрим решение уравнения Дирака для релятивистского электрона, движущегося в постоянном и однородном магнитном поле, направленном по оси z цилиндрической системы координат (r, φ, z) . Заметим, что цилиндрические координаты наиболее естественно связаны с характером движения электрона. В соответствии с этим вектор-потенциал \mathbf{A} задачи выберем в виде

$$A_x = -\frac{1}{2} y \mathcal{H}, \quad A_y = \frac{1}{2} x \mathcal{H}, \quad A_z = 0. \quad (30.1)$$

Эта величина не зависит от времени, поэтому уравнение Дирака

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{H} \right) \psi = 0 \quad (30.2)$$

допускает переход к стационарной задаче, ибо гамильтониан

$$\mathbf{H} = c(\alpha \mathbf{P}) + \rho_3 m_0 c^2, \quad \mathbf{P} = \mathbf{p} + \frac{e_0}{c} \mathbf{A} = -i\hbar \nabla + \frac{e_0}{c} \mathbf{A} \quad (30.3)$$

не имеет явной зависимости от времени.

Положим

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} eEt} \psi(\mathbf{r}), \quad (30.4)$$

где $\varepsilon = \pm 1$ характеризует знак энергии, а $E = c\hbar K > 0$ — ее абсолютное значение. Для компоненты волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ при этом мы получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} (\varepsilon E \mp m_0 c^2) \psi_{1,3} - c(P_x - iP_y) \psi_{4,2} - cP_z \psi_{3,1} &= 0, \\ (\varepsilon E \mp m_0 c^2) \psi_{2,4} - c(P_x + iP_y) \psi_{3,1} + cP_z \psi_{4,2} &= 0, \end{aligned} \quad (30.5)$$

в которой переменные r, φ, z разделяются (в этом проявляется простота задачи, связанная с однородностью магнитного поля).

Положим далее

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(l, k_3) f, \quad (30.6)$$

где функции

$$\psi(l, k_3) = \frac{e^{ik_3 z}}{\sqrt{L}} \frac{e^{i(l-1/2)\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (30.7)$$

ортонормированы:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-L/2}^{L/2} dz \psi^*(l', k'_3) \psi(l, k_3) = \delta_{k'_3 k_3} \delta_{l' l}. \quad (30.8)$$

Здесь $k_3 = 2\pi n_3/L$, $n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ — орбитальное число, характеризующее проекцию полного момента на ось z (т. е. на направление магнитного поля) (см. ниже (30.29)).

Значение матрицы f радиальной части функции удобно искать в виде

$$f = \begin{pmatrix} f_1 e^{-i\varphi/2} \\ f_2 e^{i\varphi/2} \\ f_3 e^{-i\varphi/2} \\ f_4 e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}. \quad (30.9)$$

При переходе к цилиндрической системе координат ($x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$, z) оператор кинетического импульса преобразуется к виду

$$\begin{aligned} P_x \pm iP_y &= -i\hbar e^{\pm i\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial r} \pm \frac{i}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mp \gamma r \right], \\ P_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \quad \gamma = \frac{e_0 \mathcal{H}}{2c\hbar}. \end{aligned} \quad (30.10)$$

Далее удобно ввести новую безразмерную переменную $\rho = \gamma r^2$, тогда система уравнений для определения компонент f получает следующий вид:

$$\begin{aligned} (\epsilon K \mp k_0) f_{1,3} + iR_2 f_{4,2} - k_3 f_{3,1} &= 0, \\ (\epsilon K \mp k_0) f_{2,4} + iR_1 f_{3,1} + k_3 f_{4,2} &= 0. \end{aligned} \quad (30.11)$$

Здесь верхние знаки относятся к компонентам волновой функции с первым индексом, а нижние — к компонентам со вторым индексом. Операторы R_1 и R_2 равны

$$R_1 = \sqrt{\gamma \rho} \left[2 \frac{d}{d\rho} - 1 - \frac{l-1}{\rho} \right], \quad R_2 = \sqrt{\gamma \rho} \left[2 \frac{d}{d\rho} + 1 + \frac{l}{\rho} \right]. \quad (30.12)$$

Квадрируя (30.11), т. е. исключая последовательно компоненты волновой функции $f_{1,3}$ или $f_{2,4}$, получим систему уравнений второго порядка

$$\begin{aligned} \left\{ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{d}{d\rho} + \lambda - \frac{l}{2} - \frac{\rho}{4} - \frac{(l-1)^2}{4\rho} \right\} f_{1,3} &= 0, \\ \left\{ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{d}{d\rho} + \lambda - \frac{l-1}{2} - \frac{\rho}{4} - \frac{l^2}{4\rho} \right\} f_{4,2} &= 0, \end{aligned} \quad (30.13)$$

причем

$$\lambda = \frac{K^2 - k_0^2 - k_3^2}{4\gamma}.$$

Решения этих двух уравнений вполне аналогичны.

Рассмотрим второе уравнение из системы (30.13). Учитывая асимптотическое поведение волновой функции в начале координат

$$f \rightarrow f_0 = \rho^{l/2} \quad (30.14)$$

и на бесконечности ($\rho \rightarrow \infty$)

$$f \rightarrow f_\infty = e^{-\rho/2}, \quad (30.15)$$

сделаем переход к волновой функции $u(\rho)$

$$f = f_0 f_\infty u = e^{-\rho/2} \rho^{l/2} u(\rho). \quad (30.16)$$

Тогда решение дифференциального уравнения для $u(\rho)$

$$\rho u'' + (l + 1 - \rho) u' + (\lambda - l) u = 0,$$

как известно, есть вырожденная гипергеометрическая функция (см. § 12)

$$u = \Phi \{- (\lambda - l), l + 1, \rho\}. \quad (30.17)$$

Для убывающих при $\rho \rightarrow \infty$ решений необходим обрыв ряда гипергеометрической функции по аналогии с задачей о водородоподобном атоме (см. § 13). Это реализуется, если $\lambda - l = s$, где $s = 0, 1, 2, \dots$ — радиальное квантовое число. Поэтому параметр λ приобретает целочисленные значения $\lambda = s + l = n = 0, 1, 2, \dots$, где n — главное или энергетическое число. С помощью (30.13) находим спектр энергии

$$K = \sqrt{k_0^2 + k_3^2 + 4\gamma n}, \quad (30.18)$$

где квантовое число n соответствует периодическому движению электрона в перпендикулярной к магнитному полю плоскости (уровни Ландау, см. § 16), а $\hbar k_3$ — собственное значение оператора проекции импульса на направление магнитного поля (свободное движение вдоль поля).

В предположении целочисленности параметра λ гипергеометрическая функция (30.17) переходит в полином Лагерра $Q_s^l(\rho)$ (см. (12.35)):

$$\Phi(-s, l + 1, \rho) = \frac{l!}{(s + l)!} Q_s^l(\rho),$$

$$Q_s^l(\rho) = e^{\rho} \rho^{-l} \frac{d^s}{d\rho^s} (\rho^{s+l} e^{-\rho}) = \sum_{j=0}^s (-1)^{l+s-j} \frac{s! (s+l)!}{(s-j)! (s+l-j)! j!} \rho^{s-l}. \quad (30.19)$$

Таким образом, волновые функции радиального движения должны быть пропорциональны функциям Лагерра (см. (13.24)):

$$I_{n,s}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{n! s!}} e^{-\rho/2} \rho^{\frac{n-s}{2}} Q_s^{n-s}(\rho). \quad (30.20)$$

Возвращаясь теперь к системе уравнений (30.11) и учитывая действие операторов R_1 и R_2

$$R_1 I_{n-1, s}(\rho) = -\sqrt{4n\gamma} I_{n, s}(\rho), \quad R_2 I_{n, s}(\rho) = \sqrt{4n\gamma} I_{n-1, s}(\rho), \quad (30.21)$$

находим для радиальной функции $f(\rho)$ выражение

$$f = \sqrt{2\gamma} \begin{pmatrix} C_1 I_{n-1, s}(\rho) e^{-i\varphi/2} \\ iC_2 I_{n, s}(\rho) e^{i\varphi/2} \\ C_3 I_{n-1, s}(\rho) e^{-i\varphi/2} \\ iC_4 I_{n, s}(\rho) e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}, \quad (30.22)$$

в котором постоянные C_μ удовлетворяют системе алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} (\epsilon K \mp k_0) C_{1,3} - \sqrt{4n\gamma} C_{4,2} - k_3 C_{3,1} &= 0, \\ (\epsilon K \mp k_0) C_{2,4} - \sqrt{4n\gamma} C_{3,1} + k_3 C_{4,2} &= 0. \end{aligned} \quad (30.23)$$

Из условия нормировки радиальной функции

$$\int_0^\infty r dr f^+ f = 1 \quad (30.24)$$

с учетом

$$\int_0^\infty I_{ns}^2(\rho) d\rho = 1 \quad (30.25)$$

находим, что

$$\sum_{\mu=1}^4 C_\mu^* C_\mu = 1. \quad (30.26)$$

б) *Спиновые состояния.* Заметим, что волновая функция ψ , полученная нами, является собственной для: оператора энергии

$$H\psi = \epsilon E\psi, \quad (30.27)$$

оператора проекции импульса на направление магнитного поля

$$p_z \psi = \hbar k_3 \psi, \quad (30.28)$$

а также оператора проекции полного момента на направление магнитного поля

$$J_z \psi = \hbar \left(l - \frac{1}{2} \right) \psi. \quad (30.29)$$

Операторы p_z и J_z коммутируют между собою и коммутируют с оператором Гамильтона H . В силу этого они имеют общие с гамильтонианом волновые функции. Соответствующие операторам (30.28) и (30.29) механические величины являются инте-

граммами движения. Для полного определения квантового состояния ферми-частицы необходимо ввести оператор, характеризующий проекцию спина, т. е. ввести четвертое квантовое число, характеризующее спиновые свойства электрона. Оператор проекции спина — *оператор поляризации* — должен обладать необходимыми ковариантными свойствами, а также являться интегралом движения. Только в этом случае такой оператор будет иметь общие с гамильтонианом волновые функции. Вопрос о выборе оператора поляризации является особенно важным, если речь идет не о свободной частице, а об электроном, движущемся в электромагнитном поле.

В нашей задаче описание спиновых свойств электрона можно произвести несколькими способами*):

а) С помощью введения *единичного трехмерного вектора спина*

$$\sigma^0 = \rho_3 \sigma + c \rho_1 \frac{\mathbf{P}}{E} - \frac{c^2 \rho_3 (\sigma \mathbf{P}) \mathbf{P}}{E(E + m_0 c^2)}. \quad (30.30)$$

Эта величина не является ковариантной (у нее нет 4-й составляющей), однако проекция σ^0 на поле \mathcal{H} является интегралом движения, в силу чего σ_3^0 можно выбрать в качестве оператора поляризации.

б) С помощью введения *четырёхмерного вектора поляризации* Баргмана — Вигнера

$$\begin{aligned} S_\mu &= (\mathbf{S}, iS_t), \\ \mathbf{S} &= \rho_3 \sigma + \rho_1 \frac{\mathbf{P}}{m_0 c}, \quad S_t = \frac{(\sigma \mathbf{P})}{m_0 c}. \end{aligned} \quad (30.31)$$

Временная компонента этого 4-вектора является интегралом движения в магнитном поле и описывает состояния продольной поляризации, т. е. проекцию спина на кинетический импульс (на направление скорости частицы)**). Интегралом движения является также проекция вектора \mathbf{S} на направление магнитного поля (т. е. S_3 -компонента).

в) С помощью *тензора поляризации*

$$\begin{pmatrix} M_{23} & M_{31} & M_{12} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_1 & \mu_2 & \mu_3 \\ i\epsilon_1 & i\epsilon_2 & i\epsilon_3 \end{pmatrix}, \quad (30.32)$$

где

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\sigma} + \rho_2 \frac{[\boldsymbol{\sigma} \mathbf{P}]}{m_0 c}, \quad \boldsymbol{\epsilon} = \rho_3 \frac{[\boldsymbol{\sigma} \mathbf{P}]}{m_0 c} \quad (30.33)$$

— пространственные и временные компоненты тензоров.

*) См. книгу Соколов А. А., Тернов И. М. Релятивистский электрон. — М.: Наука, 1974.

**) Заметим, что состояния продольной поляризации электрона, движущегося в магнитном поле, становятся неустойчивыми вследствие аномального (вакуумного) магнитного момента электрона,

В случае движения электрона в постоянном и однородном магнитном поле μ_3 -компонента (проекция спина на направление магнитного поля) становится интегралом движения, и оператор описывает состояния поперечной поляризации (если движения вдоль поля нет).

Следует заметить, что все перечисленные операторы: S_3^0 , S_3 , S_t , μ_3 в нерелятивистском приближении переходят в обычный оператор паулевского магнитного момента и тем самым допускают довольно простую и очевидную интерпретацию. В общем случае релятивистского движения электрона операторы спина такой простой интерпретации не имеют. Это связано с тем обстоятельством, что в случае больших значений энергии электрона оказывается невозможным разделить спиновое и орбитальное движение частицы.

Итак, для разделения решений уравнения Дирака (30.22) по спиновым состояниям воспользуемся оператором тензора поляризации (30.32), компонента μ_3 которого коммутирует с гамильтонианом, и подчиним волновую функцию ψ дополнительному уравнению

$$\mu_3 \psi = \frac{K_0}{k_0} \zeta \psi, \quad K_0 = \sqrt{K^2 - k_3^2}, \quad \zeta = \pm 1. \quad (30.34)$$

Здесь $\zeta = 1$ соответствует ориентации спина электрона по направлению магнитного поля, а $\zeta = -1$ — против направления магнитного поля. В соответствии с (30.34) находим систему уравнений для определения коэффициентов C_μ (см. (30.22)):

$$\begin{aligned} (\epsilon K \mp \zeta K_0) C_{1,3} &= k_3 C_{3,1}; \\ (\epsilon K \pm \zeta K_0) C_{2,4} &= -k_3 C_{4,2}, \end{aligned} \quad (30.35)$$

которую необходимо решить совместно с системой (30.23). Решение этих алгебраических уравнений приводит нас к следующему выражению:

$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} B_3 (A_3 + A_4) \\ B_4 (A_4 - A_3) \\ B_3 (A_3 - A_4) \\ B_4 (A_4 + A_3) \end{pmatrix}, \quad (30.36)$$

где

$$\begin{aligned} A_3 &= \sqrt{1 + \epsilon k_3/K}, & A_4 &= \epsilon \zeta \sqrt{1 - \epsilon k_3/K}, \\ B_3 &= \sqrt{1 + \zeta k_0/K_0}, & B_4 &= \zeta \sqrt{1 - \zeta k_0/K_0}. \end{aligned} \quad (30.37)$$

Таким образом, найдено полное точное решение уравнения Дирака для электрона, движущегося в постоянном и однородном магнитном поле, разделенное по состояниям поляризации

электрона:

$$\psi_{n s k_3, \zeta}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} e E t} \frac{e^{i k_3 z}}{\sqrt{L}} \frac{e^{i(l-1/2)\varphi}}{\sqrt{2\pi}} f, \quad (30.38)$$

где матрица f определена формулами (30.22), (30.36), (30.37).

в) *Спектр энергии. Физический смысл радиального квантового числа.* Энергетический спектр электрона в нашей задаче релятивистского движения электрона нелинейно зависит от напряженности магнитного поля (см. (30.18)) и определяется главным, или энергетическим числом $n = l + s$:

$$K = E/c\hbar = \sqrt{k_0^2 + k_3^2 + 4\gamma n}. \quad (30.39)$$

В нерелятивистском приближении спектр становится эквидистантным

$$E \simeq m_0 c^2 + \frac{p_3^2}{2m_0} + n\hbar\Omega, \quad (30.40)$$

где $\Omega = e_0 \mathcal{H} / m_0 c$ — циклотронная частота.

Заметим, что спектр энергии электрона имеет вырождение по радиальному квантовому числу $s = 0, 1, 2, \dots$. Это вырождение физически связано с тем обстоятельством, что в однородном магнитном поле при заданном значении энергии частицы фиксируется только радиус ее орбиты вращения, но не центр орбиты. Радиус окружности можно определить, воспользовавшись известным соотношением классической теории

$$\beta E = e_0 \mathcal{H} R. \quad (30.41)$$

Предполагая далее, что движение происходит в плоскости орбиты вращения ($k_3 = 0$), и сравнивая это выражение с формулой (30.39), получаем

$$R = \sqrt{\frac{n}{\gamma}}. \quad (30.42)$$

Таким образом, главное квантовое число n определяет радиус квазиклассической орбиты вращения.

Если движение происходит по окружности, центр которой отстоит от начала координат на расстоянии a , то средний квадрат радиуса будет равен (см. также нерелятивистский случай § 16)

$$\overline{r_{\text{кл}}^2} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi (R^2 + a^2 - 2aR \cos \varphi) = R^2 + a^2. \quad (30.43)$$

Определяя далее ту же величину по квантовой теории, находим

$$\langle r^2 \rangle_{\text{кв}} = \sum_{\zeta} \int r^2 \psi_{n s k_3 \zeta}^+ \psi_{n s k_3 \zeta} d^3 x = \frac{n + s + 1/2}{\gamma}, \quad (30.44)$$

откуда следует, что квантовое число s характеризует расстояние между началом координат и центром круговой траектории

$$a \simeq \sqrt{\frac{s}{\gamma}}. \quad (30.45)$$

Таким образом, движение заряда в магнитном поле с заданными значениями n и s можно рассматривать как наложение круговых орбит с одним и тем же значением радиуса ($n = \text{const}$), но обладающих различными центрами, отстоящими от начала координат на расстоянии a ($s = 0, 1, 2, \dots$).

В последовательной квантовой теории для характеристики колебаний радиуса можно ввести квадратичную флуктуацию этой величины в соответствии с общим определением

$$\overline{\xi^2} = \sum_{\zeta} \int (r - \langle r \rangle_{\text{кв}})^2 \psi_{n s k_s \zeta}^+ \psi_{n s k_s \zeta} d^3 x = \langle r^2 \rangle_{\text{кв}} - \langle r \rangle_{\text{кв}}^2 \simeq \frac{s}{2\gamma}. \quad (30.46)$$

При этом мы учли, что

$$\langle r \rangle_{\text{кв}} = \sum_{\zeta} \int r \psi_{n s k_s \zeta}^+ \psi_{n s k_s \zeta} d^3 x \simeq \sqrt{\frac{n}{\gamma}} \left(1 + \frac{s + 1/2}{4n} \right) \quad (30.47)$$

в предположении макроскопического характера движения ($n \gg 1$) и достаточно малых колебаний центра орбиты (флуктуации радиуса) ($n \gg s$).

г) *Квантовая теория синхротронного излучения. Поляризационные эффекты.* Рассмотрим взаимодействие электрона, движущегося в магнитном поле с вторично квантованным полем фотонов. Электроны подчинены уравнению Дирака с гамильтонианом (30.3)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_0 \psi, \quad H_0 = c(\alpha \mathbf{P}) + \rho_3 m_0 c^2. \quad (30.48)$$

Электромагнитное поле фотонов можно представить в виде набора плоских волн, и тогда энергия взаимодействия электрона, дополнительная к (30.48), примет вид

$$H = H_0 + u, \quad u = u^+ + u^-,$$

где

$$\begin{aligned} u^- &= \frac{e_0}{L^{3/2}} \sum_{\kappa} \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} (\alpha \mathbf{a}) e^{-i\kappa x t + i\kappa r}, \\ u^+ &= \frac{e_0}{L^{3/2}} \sum_{\kappa} \sqrt{\frac{2\pi c \hbar}{\kappa}} (\alpha \mathbf{a}^+) e^{i\kappa x t - i\kappa r}. \end{aligned} \quad (30.49)$$

Здесь амплитуды вектор-потенциала являются операторами рождения \mathbf{a}^+ и уничтожения \mathbf{a} фотонов (см. § 9). Рассмотрим далее два квантовых состояния a и b ($E_b \geq E_a$) и найдем в соот-

ветствии с общими методами нестационарной теории возмущений Дирака (см. § 8) вероятность квантового перехода $b \rightarrow a$ в единицу времени w_{ba} .

Тогда мы получим

$$w_{ba} = \frac{e_0^2}{2\pi\hbar} \int \frac{d^3\kappa}{\kappa} \delta(\kappa - \kappa_{ba}) \Phi, \quad (30.50)$$

где

$$\Phi = (\bar{\alpha}^* \bar{\alpha}) - (\kappa^0 \bar{\alpha}^*) (\kappa^0 \bar{\alpha}). \quad (30.51)$$

В этом выражении $\kappa^0 = \kappa/|\kappa|$ — единичный вектор в направлении распространения фотона, $c\hbar \kappa_{ba} = E_b - E_a$ характеризует изменение энергии электрона (рассматриваются спонтанные переходы), и матричный элемент матриц Дирака $\bar{\alpha}$ в (30.51) имеет вид

$$\bar{\alpha} = \int \psi_a^+ \alpha e^{-i\kappa r} \psi_b d^3x. \quad (30.52)$$

Поскольку энергия излучаемого фотона пропорциональна частоте ($\epsilon = c\hbar\kappa$), для интенсивности излучения с помощью (30.50) после суммирования по конечным состояниям электрона получаем формулу

$$W = \sum_b c\hbar \kappa_{ba} w_{ba} = \frac{ce_0^2}{2\pi} \sum_b \int d^3\kappa \delta(\kappa - \kappa_{ba}) \Phi. \quad (30.53)$$

Покажем далее, каким образом могут быть учтены поляризационные свойства излучения.

Для линейно поляризованных фотонов амплитуду вектор-потенциала \mathbf{a} следует представить в виде суммы двух взаимно перпендикулярных составляющих

$$\mathbf{a} = \beta_2 q_2 + \beta_3 q_3, \quad (30.54)$$

где отличная от нуля квадратичная комбинация вторично квантованных амплитуд равна

$$q_s q_{s'}^+ = \delta_{ss'}, \quad (s, s' = 2, 3), \quad (30.55)$$

а β_2 и β_3 — произвольные единичные векторы, перпендикулярные друг к другу и к направлению вектора импульса фотона κ :

$$\beta_3 = [\kappa^0 \beta_2], \quad (\kappa^0 \beta_\lambda) = (\beta_2 \beta_3) = 0 \quad (\lambda = 2, 3). \quad (30.56)$$

В силу этих соотношений единичные векторы β_2 и β_3 можно положить равными

$$\beta_2 = \frac{[\kappa^0 j^0]}{\sqrt{1 - (\kappa^0 j^0)^2}}, \quad \beta_3 = \frac{\kappa^0 (\kappa^0 j^0) - j^0}{\sqrt{1 - (\kappa^0 j^0)^2}}, \quad (30.57)$$

где j^0 — выделенное направление в пространстве (j^0 — единичный вектор).

В нашей задаче об излучении движущегося в магнитном поле заряда в качестве такого выделенного направления естественно принять направление внешнего магнитного поля *).

Если мы теперь хотим учесть в интенсивности излучения (30.53) поляризацию фотонов, то вместо (30.53) необходимо записать

$$W_l = \frac{ce_0^2}{2\pi} \sum_b \int d^3x \delta(x - x_{ba}) \Phi_l, \quad (30.58)$$

где Φ_l зависит от типа поляризации. В частности, для линейной поляризации

$$\Phi_\lambda = (\bar{\alpha}^* \beta_\lambda) (\bar{\alpha} \beta_\lambda). \quad (30.59)$$

Здесь $\lambda = 2$ соответствует W_2 , т. е. так называемой σ -компоненте излучения, характерной тем, что электрический вектор поля излучения лежит в плоскости орбиты вращения и направлен к ее центру; $\lambda = 3$ соответствует π -компоненте излучения, в которой электрический вектор излучения направлен по внешнему полю (рис. 30.1). Для круговой поляризации ($l = \pm 1$ — правая и левая соответственно) имеем

$$\Phi_l = (\bar{\alpha}^* \beta_l) (\bar{\alpha} \beta_l) = \frac{1}{2} \left\{ [\chi^0 \bar{\alpha}^*] [\chi^0 \bar{\alpha}] - \frac{l}{2} (\chi^0 [\bar{\alpha}^* \bar{\alpha}]) \right\}. \quad (30.60)$$

Очевидно, что величина Φ , представляющая собой суммарную (по состояниям поляризации) интенсивность излучения (см. (30.53)), будет равна

$$\Phi = \Phi_2 + \Phi_3 = \Phi_+ + \Phi_{-1}. \quad (30.61)$$

Полученные нами формулы для вероятности квантовых переходов и интенсивности излучения имеют общий характер. Рассмотрим теперь задачу о *синхротронном излучении*, т. е. когда начальное состояние $E_a(\psi_{n s k_3 z})$ и конечное $E_b(\psi_{n' s' k_3 z'})$ определены волновыми функциями в виде точного решения уравнения Дирака для электрона, движущегося в постоянном и однородном магнитном поле (см. формулы (30.22), (30.36) — (30.38)).

*) Для исследования круговой поляризации фотонную амплитуду a удобно разбить на компоненты

$$a = \beta_1 q_1 + \beta_{-1} q_{-1},$$

причем отличная от нуля квадратичная комбинация равна $q_l q_l^\dagger = \delta_{ll}$. Единичные векторы β_l связаны с β_2 и β_3 соотношениями

$$\beta_l = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_2 + i l \beta_3),$$

причем $l = 1$ соответствует правой, а $l = -1$ — левой поляризации.

Матричный элемент матриц Дирака α (см. (30.52))

$$\bar{\alpha} = \int \psi_{n s k_3 z}^+ e^{-i x r} \alpha \psi_{n s k_3 z} d^3 x \quad (30.62)$$

можно проще всего рассчитать введением для волнового вектора κ сферических координат:

$$\kappa_1 = \kappa \sin \theta \cos \varphi', \quad \kappa_2 = \kappa \sin \theta \sin \varphi', \quad \kappa_3 = \kappa \cos \theta. \quad (30.63)$$

В силу аксиальной симметрии внешнего магнитного поля интенсивность излучения не должна зависеть от угла φ' . Поэтому, не нарушая общности рассуждений, можно положить этот угол равным любому значению, например, $\varphi' = \pi/2$. Тогда находим

$$\kappa_1^0 = 0, \quad \kappa_2^0 = \sin \theta, \quad \kappa_3^0 = \cos \theta \quad (30.64)$$

и для Φ_i (см. (30.59)) получаем

$$\Phi_2 = \bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_1, \quad (30.65)$$

$$\Phi_3 = (\bar{\alpha}_2 \cos \theta - \bar{\alpha}_3 \sin \theta)^2, \quad (30.66)$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{2} (\Phi_2 + \Phi_3 - i l \Phi_4), \quad (30.67)$$

где

$$\Phi_4 = (\bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2 - \bar{\alpha}_2 \bar{\alpha}_1) \cos \theta - (\bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_3 - \bar{\alpha}_3 \bar{\alpha}_1) \sin \theta. \quad (30.68)$$

Эти формулы лежат в основе теории синхротронного излучения.

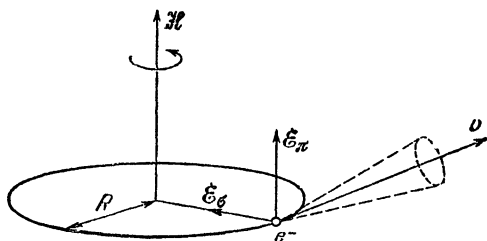


Рис. 30.1. Синхротронное излучение.

Найдем теперь общие выражения для вероятности перехода и интенсивности излучения с учетом поляризации фотонов. Матричный элемент матриц Дирака (30.62) можно записать достаточно просто, полагая, что в начальном состоянии электрон имел движения вдоль поля ($k_3 = 0$):

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \exp[-iz(k'_3 + \kappa \cos \theta)] dz \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty r dr \times \\ \times \exp[-ixr \sin \theta \sin \varphi + i(l - l')\varphi] f'^+ \alpha f, \quad (30.69)$$

где θ — угол вектора \mathbf{k} с осью z , а φ — полярный угол цилиндрической системы координат электрона. Воспользуемся известными соотношениями

$$\frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dz \exp[-iz(k'_3 + \mathbf{k} \cos \theta)] = \delta_{k'_3, -\mathbf{k} \cos \theta}, \quad (30.70)$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \exp[-i\mathbf{k}r \sin \theta \sin \varphi + i(l - l')\varphi] = J_{l-l'}(\mathbf{k}r \sin \theta), \quad (30.71)$$

в которых δ — символ Кронекера — Вейерштрасса, а $J_{l-l'}$ — функция Бесселя, а также учтем значение интеграла от функций Лагерра $I_{ns}(\rho)$ (30.20)

$$\int_0^{\infty} J_{l-l'}(2\sqrt{x\rho}) I_{ns}(\rho) I_{n's'}(\rho) d\rho = I_{nn'}(x) I_{ss'}(x), \quad (30.72)$$

в котором $n' = l' + s'$, $n = l + s$, $x = \mathbf{k}^2 \frac{\sin^2 \theta}{4\gamma}$.

Тогда, суммируя по k'_3 , получаем, что

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\bar{\alpha}_1}{\bar{\alpha}_2} \end{aligned} \right\} = \frac{1}{4} (A'_3 A_4 + A'_4 A_3) (B'_3 B_4 I_{n, n'-1}(x) \mp \\ \mp B'_4 B_3 I_{n-1, n'}(x)) I_{ss'}(x),$$

$$\bar{\alpha}_3 = \frac{1}{4} (A'_3 A_3 - A'_4 A_4) (B'_3 B_3 I_{n-1, n'-1}(x) + \\ + B'_4 B_4 I_{nn'}(x)) I_{ss'}(x), \quad (30.73)$$

где спиновые коэффициенты начального (A, B) и конечного (A', B') состояний определены формулами (30.73). Мы всюду ограничиваемся случаем положительных значений энергии, полагая в волновой функции $\epsilon = \epsilon' = 1$.

Аргумент функций Лагерра x в (30.73) зависит от частоты фотона $\omega = c\mathbf{k}$:

$$x = \frac{\mathbf{k}^2 \sin^2 \theta}{4\gamma}. \quad (30.74)$$

Учитывая, что движение электрона происходит в начальный момент (до излучения) в плоскости орбиты вращения, т. е. $k_3 = 0$, для спиновых коэффициентов (30.37) получим точные выраже-

ния простого вида:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_3 \\ A_4 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ \xi \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} A'_3 \\ A'_4 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ \xi' \end{pmatrix} \sqrt{1 \mp \frac{\kappa \cos \theta}{K'}}, \\ \begin{pmatrix} B_3 \\ B_4 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ \xi \end{pmatrix} \sqrt{1 \pm \xi \sqrt{\epsilon_0}}, & \begin{pmatrix} B'_3 \\ B'_4 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ \xi' \end{pmatrix} \sqrt{1 \pm \xi' \frac{\sqrt{\epsilon_0} K}{\sqrt{K^2 - 4\gamma v}}}, \end{aligned} \quad (30.75)$$

где $\epsilon_0 = 1 - \beta^2$, $\beta = v/c$.

Полную интенсивность излучения мы можем получить суммированием по $\nu = n - n'$ (номеру гармоники), s', l'

$$\begin{aligned} W &= \sum_{i=2,3} W_i, \\ W_i &= \frac{ce_0^2}{2\pi} \sum_{\nu, s', l'} \int d^3\kappa \delta(\kappa - \kappa_{nn'}) \Phi_i, \end{aligned} \quad (30.76)$$

где $s\kappa_{nn'} = \frac{1}{h}(E_n - E_{n'})$, Φ_i определено формулами (30.65) — (30.68). Записанные здесь выражения являются *точными* и позволяют рассмотреть полностью все вопросы *квантовой теории синхротронного излучения* без всяких ограничений на энергию электрона.

д) *Классическая формула Шотта с учетом поляризации синхротронного излучения.* Рассмотрим классическую теорию синхротронного излучения, отвлекаясь от квантовых эффектов. Предполагая, что движение электрона происходит по макроскопической траектории и частица имеет большую энергию ($E \gg m_0c^2$), мы встречаемся здесь с квазиклассическим случаем квантовой механики, характерным большими значениями квантовых чисел. Поэтому прежде всего запишем приближение для функций Лагерра $I_{nn'}(x)$, входящих в выражения для матричных элементов матриц Дирака α .

Как известно*), функции Лагерра в предельном случае больших квантовых чисел могут быть выражены через функции Бесселя

$$\lim_{n \rightarrow \infty} I_{n, n-\nu} \left(\frac{x^2}{4n} \right) = J_\nu(x), \quad (30.77)$$

*) См., например, Соколов А. А., Тернов И. М. Релятивистский электрон. — М.: Наука, 1974.

удовлетворяющие рекуррентным соотношениям

$$\begin{aligned} J_{\nu-1}(x) + J_{\nu+1}(x) &= \frac{2\nu}{x} J_{\nu}(x), \\ J_{\nu-1}(x) - J_{\nu+1}(x) &= 2J'_{\nu}(x). \end{aligned} \quad (30.78)$$

В классической теории переворот спина не вносит вклада в мощность излучения. Этот вклад пропорционален \hbar^2 (см. ниже), и поэтому можно во всех расчетах положить $\xi' = \xi$.

Тогда для матричных элементов матриц Дирака α получаем

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} -i\bar{\alpha}_1 \\ \bar{\alpha}_2 \end{aligned} \right\} &= \frac{1}{2} \beta (I_{n, n'-1} \mp I_{n-1, n}) I_{ss'}, \\ \bar{\alpha}_3 &= 0. \end{aligned} \quad (30.79)$$

Все функции здесь зависят от аргумента x (30.74).

Подставляя эти выражения в формулу для интенсивности излучения (30.76), производя суммирование по спину (т. е. полагая $\xi' = \xi$) и радиальному квантовому числу s' :

$$\sum_{s'=0}^{\infty} I_{ss'}^2(x) = 1 \quad (30.80)$$

и переходя к классическому пределу (30.77), получаем обобщение формулы Шотта, учитывающее не только спектрально-угловое, но также и поляризационные свойства синхротронного излучения *)

$$W_{\sigma, \pi}^{\text{кл}} = \frac{e^2 \omega_0^2}{c} \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu^2 \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \{l_{\sigma} \beta J'_{\nu}(\nu \beta \sin \theta) + l_{\pi} \text{ctg} \theta J_{\nu}(\nu \beta \sin \theta)\}^2, \quad (30.81)$$

где $\omega_0 = c\beta/R = e\mathcal{H}c/E$ — частота обращения электрона по орбите, с которой связана частота излучения $\omega = \nu\omega_0$ гармоники $\nu = 1, 2, 3, \dots$

Если в этой формуле положить $l_{\sigma} = 1$ и $l_{\pi} = 0$, то мы получим интенсивность σ -компоненты линейной поляризации излучения, характерной тем, что вектор электрического поля излучения лежит в плоскости орбиты вращения электрона и направлен почти к центру. Интенсивность π -компоненты линейной поляризации синхротронного излучения может быть получена, если в (30.81) положить $l_{\sigma} = 0$, $l_{\pi} \stackrel{\text{ж}}{=} 1$. Вектор электрического поля излучения, соответствующий этой компоненте, направлен практически вдоль внешнего магнитного поля (ось z).

*) Соколов А. А., Тернов И. М., — ЖЭТФ, 31, 1956, с. 473.

Угловое распределение компонент линейной поляризации излучения оказывается существенно различным (рис. 30.2). Доминирующая σ -компонента имеет резко выраженный максимум в плоскости орбиты вращения, напротив, π -компонента в этой плоскости обращается в нуль. Два максимума излучения π -компоненты смещены на равные интервалы вниз и вверх от плоскости $z = 0$ (положение равновесной орбиты электрона).

Анализ спектральных и угловых свойств синхротронного излучения удобно провести путем аппроксимации функций Бесселя в (30.81), ибо эти выражения малоудобны для рассмотрения: большая величина $\nu \gg 1$ входит одновременно и в индекс, и в аргумент функции $J_\nu(\nu\beta \sin \theta)$. Методом Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна (см. § 5) было показано*, что при $\nu \gg 1$ ($x \rightarrow \nu - 0$)

$$J_\nu(\nu\beta \sin \theta) = \frac{\varepsilon^{1/2}}{\pi \sqrt{3}} K_{1/2} \left(\frac{\nu}{3} \varepsilon^{1/2} \right),$$

$$J'_\nu(\nu\beta \sin \theta) = \frac{\varepsilon}{\pi \sqrt{3}} K_{3/2} \left(\frac{\nu}{3} \varepsilon^{1/2} \right). \quad (30.82)$$

Здесь K_μ — бесселева функция мнимого аргумента (функция Макдональда), $\varepsilon = 1 - \frac{x^2}{\nu^2}$, $x = \nu\beta \sin \theta$; производная J'_ν взята по всему аргументу. Тогда формула (30.81) может быть записана в более удобной для анализа форме:

$$W_{\sigma, \pi} = \frac{ce_0^2}{3\pi^2 R^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta \left\{ l_\sigma \beta \varepsilon K_{1/2} \left(\frac{\nu}{3} \varepsilon^{1/2} \right) + \right. \\ \left. + l_\pi \operatorname{ctg} \theta \sqrt{\varepsilon} K_{3/2} \left(\frac{\nu}{3} \varepsilon^{1/2} \right) \right\}^2. \quad (30.83)$$

Интегрируя это выражение по углу θ , получим

$$W_{\sigma, \pi} = \int_0^\infty W_{\sigma, \pi}(y) dy, \quad (30.84)$$

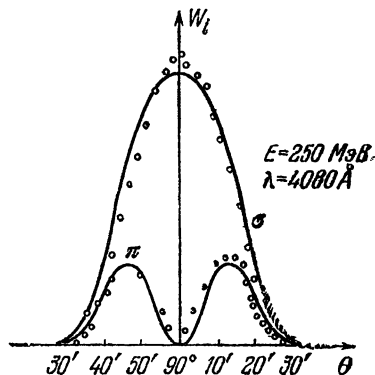


Рис. 30.2. Теоретические и экспериментальные данные, характеризующие линейную поляризацию синхротронного излучения.

*) Иваненко Д. Д., Соколов А. А. — ДАН СССР, 59, 1948, с. 1551.

где спектральное распределение σ - и π -компонент поляризации имеет вид

$$W_{\sigma, \pi}(y) = 1/2 W^{\text{кл}} \frac{9\sqrt{3}}{8\pi} y \left\{ \int_y^{\infty} K_{5/2}(x) dx \pm K_{5/2}(y) \right\}. \quad (30.85)$$

В равенстве (30.83) от суммы по ν мы перешли к интегралу (эффективная область гармоник $\nu \gg 1$) $\sum_{\nu=1}^{\infty} \rightarrow \int_0^{\infty} d\nu$, причем здесь положено

$$y = \frac{2}{3} \nu \varepsilon_0^{1/2} = \frac{2}{3} \frac{\omega}{\omega_0} \varepsilon_0^{1/2}, \quad \varepsilon_0 = 1 - \beta^2,$$

а под $W^{\text{кл}}$ имеется в виду полная интенсивность излучения в классическом приближении

$$W^{\text{кл}} = \frac{2}{3} \frac{ce_0^2}{R^2} \left(\frac{E}{m_0 c^2} \right)^4. \quad (30.86)$$

Складывая выражения (30.85), для спектрального распределения суммарной интенсивности обеих компонент поляризации находим *)

$$W(y) = W^{\text{кл}} \frac{9\sqrt{3}}{8\pi} y \int_y^{\infty} K_{5/2}(x) dx. \quad (30.87)$$

Кривая спектрального распределения по переменной y приведена на рис. 30.3. Как видно, это распределение имеет максимум в области $y \sim 1$ (точнее, при $y \approx 0,3$), что соответствует частоте излучения

$$\omega_{\text{макс}} \approx 0,5 \frac{c}{R} \left(\frac{E}{m_0 c^2} \right)^3.$$

Таким образом, в ультрарелятивистском случае ($E \gg m_0 c^2$) синхротронное излучение состоит в основном из весьма высоких гармоник ν основной частоты $\omega_0 = c/R$ порядка $\nu \sim (E/m_0 c^2)^3$. Это обстоятельство оправдывает проведенный выше переход от распределения по дискретным гармоникам ν к непрерывному распределению по частотам ω и к интегралу по переменной $y = \frac{2}{3} (\omega/\omega_0) (m_0 c^2/E)^3$.

Интегрируя (30.85) по спектру, т. е. по переменной y , получим, что

$$W_{\sigma} = \frac{7}{8} W^{\text{кл}}, \quad W_{\pi} = \frac{1}{8} W^{\text{кл}}.$$

*) *Иваненко Д. Д., Соколов А. А.* — ДАН СССР, 59, 1948, с. 1551.

Кроме того, синхротронное излучение обладает сильной линейной поляризацией. Поляризационные свойства синхротронного излучения имеют особое значение, поскольку, будучи очень характерным признаком синхротронного излучения, поляризация может служить критерием при экспериментальной проверке приходящего к нам радиоизлучения из галактик *).

Мы ограничились в наших расчетах классическим приближением. Вместе с тем изложенная здесь теория позволяет рассчитать также интенсивность излучения и в квантовом случае. Не проводя здесь детальных выкладок, укажем, что в квантовой теории играют важную роль два параметра

$$\xi = \frac{3}{2} \frac{\mathcal{H}}{\mathcal{H}_0} \frac{E}{m_0 c^2} = \left(\frac{E}{E_{1/2}} \right)^2, \quad f = \frac{\mathcal{H}}{\mathcal{H}_0}, \quad (30.88)$$

где $\mathcal{H}_0 = m_0^2 c^3 / \hbar e_0 = 4,41 \cdot 10^{13}$ Гс — так называемое *швингеровское магнитное поле*, а критическое значение энергии $E_{1/2}$ равно

$$E_{1/2} = m_0 c^2 \left(\frac{2}{3} \frac{m_0 c R}{\hbar} \right)^{1/2}. \quad (30.89)$$

Если $\xi \ll 1$, т. е. $E \ll E_{1/2}$, и $\mathcal{H} \ll \mathcal{H}_0$ (энергия и поле значительно меньше критических величин), то квантовые эффекты проявляются в качестве малых поправок к классической интенсивности излучения. При этом, поскольку электрон предполагается ультрарелятивистским ($E \gg m_0 c^2$), то параметр f мал также и по сравнению с ξ ($f \ll \xi$). В этом случае квантовые эффекты в интенсивности появляются в членах разложения по величине ξ , пропорциональной постоянной Планка \hbar . В частности, ограничиваясь линейными по ξ членами, получим

$$W_{\xi}^{кв} = W^{кл} \left\{ 1 - \left(\frac{55 \sqrt{3}}{24} + \xi \right) \xi + \dots \right\}, \quad (30.90)$$

где $\xi = \pm 1$ характеризует поперечную поляризацию электронов, а ξ — квантовый параметр (30.88). Если электрон не имеет пре-

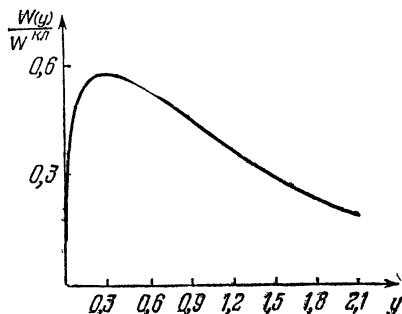


Рис. 30.3. Универсальная кривая, характеризующая зависимость интенсивности синхротронного излучения от частоты.

*) Теоретические формулы, характеризующие поляризацию синхротронного излучения, были проверены в опытах Ф. А. Королева и О. Ф. Куликова (Королев Ф. А., Марков В. С., Акимов Е. М., Куликов О. Ф. — ДАН СССР, 110, 1956, с. 542). Экспериментальные результаты оказались в прекрасном совпадении с теорией (см. рис. 30.2).

имущественной поляризации, то, усредняя (30.90) по спину, получаем *)

$$W^{кв} = \frac{1}{2} (W_1 + W_{-1}) = W^{кл} \left\{ 1 - \frac{55\sqrt{3}}{16} \frac{\hbar}{m_0 c R} \left(\frac{E}{m_0 c^2} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (30.91)$$

Из этих результатов следует, что классическая теория синхротронного излучения оказывается справедливой вплоть до очень больших значений энергии $E \sim E_{1/2}$, что при полях $\mathcal{H} \sim 10^4$ Гс составляет $E_{1/2} \simeq 10^{13}$ эВ. Этот предел имеет ясную физическую интерпретацию: классическая теория применима, пока энергия излучаемого фотона меньше, чем энергия электрона

$$E_{\phi} = \hbar \nu \omega_0 \sim \hbar \omega_0 \left(\frac{E}{m_0 c^2} \right)^3 \ll E, \quad (30.92)$$

откуда и следует критерий $E \ll E_{1/2}$.

Эти результаты получаются в предположении о том, что квантовые числа электрона до и после излучения остаются большими $n \gg 1$, $n' \gg 1$ (квазиклассичность движения), при условии, что напряженность поля \mathcal{H} мала по сравнению с критической величиной \mathcal{H}_0 ($f \ll 1$). Используемые при этом методы являются замкнутыми и полученные формулы описывают весь спектр излучения, поскольку энергия электрона после излучения предполагается также релятивистской ($E' \gg m_0 c^2$, $n' \gg 1$). Переходы электрона в основное или слабозвозбужденные состояния ($n' = 0, 1, 2, \dots$) при условии $\mathcal{H} \ll \mathcal{H}_0$ экспоненциально малы и дают исчезающий вклад в полную интенсивность излучения. Положение, однако, существенно меняется, если напряженность поля \mathcal{H} приближается к критической величине \mathcal{H}_0 или превосходит ее ($\mathcal{H} \gtrsim \mathcal{H}_0$). При этом конечное состояние электрона после излучения перестает быть квазиклассическим, поскольку переходы в состояния с малыми квантовыми числами $n' = 0, 1, 2, \dots$ дают существенный вклад в полную вероятность перехода **).

В ультраквантовом случае, когда $\xi \gg 1$, квантовые эффекты оказываются определяющими, и поэтому переход к классическому приближению становится невозможным:

$$W^{у-кв} = \frac{2^{2/3}}{9} \Gamma(2/3) W^{кл} \xi^{-4/3}. \quad (30.93)$$

Ультраквантовый случай может приобрести реальное значение

*) Соколов А. А., Клепиков Н. П., Тернов И. М. — ЖЭТФ, 23, 1952, с. 632.

**) Sokolov A. A., Zhukovskii V. Ch., Nikitina N. S Phys. Letts. 43A, 1973, p. 85; Sokolov A. A., Ternov I. M., Borisov A. V., Zhukovskii V. Ch. — Phys. Letts. 49A, 1974, p. 9.

при исследовании нетеплового излучения пульсаров, где имеется основание предполагать, что магнитное поле достигает значений $\mathcal{H} \sim 10^{10} - 10^{13}$ Гс.

е) *Влияние квантовых флуктуаций на траекторию движения электрона.* Оценим среднее число фотонов, излучаемых электроном за время одного оборота $\tau = 2\pi R/c$. С этой целью найдем отношение излучаемой электроном за один оборот энергии

$$W^{об} = W^{кл} \frac{2\pi R}{c} \quad (30.94)$$

к энергии фотона в максимуме излучения $\hbar\omega_m = \hbar(c/R) (E/m_0c^2)^3$. Тогда

$$N = \frac{W^{об}}{\hbar\omega_m} \sim \frac{e_0^2}{\hbar c} \frac{E}{m_0c^2}. \quad (30.95)$$

Отсюда видно, что синхротронные кванты излучаются флуктуационно; например, при $E = 500$ МэВ число излучаемых фотонов за один оборот будет равно 20. Синхротронное излучение при высоких энергиях, таким образом, характерно дискретным выбросом мощных фотонов.

Флуктуационный характер синхротронного излучения накладывает свой отпечаток на движение электрона. Физически это связано с тем обстоятельством, что при испускании фотона большой частоты электрон должен получить заметную квантовую отдачу (своеобразную «встряску»). При этом возникает явление *квантовых флуктуаций радиуса* орбиты электрона, сам же электрон должен двигаться подобно броуновской частице, получая своеобразные «удары» со стороны излучаемых фотонов.

Рассмотрим вероятность квантовых переходов в единицу времени. Формулу для вероятности можно получить из (30.83) делением интенсивности излучения на энергию фотона $c\hbar k$ и суммированием по состояниям линейной поляризации:

$$\omega(\nu, s', \theta) = \frac{e_0^2}{\hbar R} \frac{1}{3\pi^2} \nu \left[\cos^2 \theta \varepsilon K_{1/3}^2 \left(\frac{\nu}{3} \varepsilon^{3/2} \right) + \varepsilon^2 K_{2/3}^2 \left(\frac{\nu}{3} \varepsilon^{3/2} \right) \right] I_{ss'}^2(x). \quad (30.96)$$

Заметим, что в это выражение входит множитель $I_{ss'}^2(x)$, аргумент которого пропорционален постоянной Планка (см. (30.74)). При вычислении интенсивности излучения в силу того, что $\sum_s I_{ss'}^2(x) = 1$, этот множитель не вносит вклада в классическую величину. Однако отдача со стороны излучаемых фотонов приводит к скачкам центра круговой траектории, т. е. к росту квадратичной флуктуации радиуса $\overline{\xi^2} = s/2\gamma$.

Найдем изменение во времени радиального квантового числа s :

$$\frac{ds}{dt} = \sum_{s', \nu} \int_0^\pi \sin \theta d\theta (s' - s) \omega(\nu, s', \theta). \quad (30.97)$$

Учитывая, что

$$\sum_{s'} (s' - s) I_{ss'}^2(x) = x, \quad (30.98)$$

находим с помощью (30.96)

$$\frac{ds}{dt} = \frac{55}{48 \sqrt{3}} \frac{ce_0^2}{m_0 c^2 R^2} \left(\frac{E}{m_0 c^2} \right)^6, \quad (30.99)$$

откуда следует, что квадратичная флуктуация радиуса растет пропорционально времени *):

$$\frac{d\bar{\xi}^2}{dt} = \frac{55}{48 \sqrt{3}} c \frac{e_0^2}{m_0 c^2} \frac{\hbar}{m_0 c R} \left(\frac{E}{m_0 c^2} \right)^5. \quad (30.100)$$

Заметим, что это изменение пропорционально постоянной Планка, т. е. является существенно *квантовым эффектом*.

Анализ полученных результатов показывает, что возбуждение квантовых флуктуаций радиуса возможно при энергиях электрона

$$E \gtrsim E_{1/5} = m_0 c^2 \left(\frac{2}{3} \frac{m_0 c R}{\hbar} \right)^{1/5} \quad (30.101)$$

(величина $E_{1/5} \sim 500$ МэВ), что может наблюдаться в ускорителях электронов и позитронов **). Таким образом, в области энергий электрона порядка $E_{1/5}$ может возникнуть несколько неожиданная ситуация: вращение электрона вокруг направления магнитного поля может быть описано классической теорией, а движение в радиальном направлении, будучи макроскопическим по величине, подчиняется квантовым законам: радиальная координата может быть определена лишь с известной вероятностью. Такое движение электрона естественно назвать макроатомом.

Квантовые флуктуации орбиты электрона в магнитном поле имеют большое практическое значение, в особенности при сооружении так называемых электронных и позитронных накопитель-

*) Соколов А. А., Тернов И. М. — ЖЭТФ, 25, 1953, с. 698; ДАН СССР, 92, 1953, с. 537.

**) Эффект квантовых флуктуаций радиуса наблюдался косвенно Сэндсом (Sands M. Proceedings of the CERN Conference of high energy accelerators and instruments, Geneva, 1959) и непосредственно в опытах Ф. А. Королева и О. Ф. Куликова (см. сб.: Синхротронное излучение под ред. А. А. Соколова и И. М. Тернова — М.: Наука, 1966).

ных колец. В неоднородном магнитном поле, применяемом в реальных накопителях с целью фокусировки электронов и позитронов, возникает дополнительное загухание колебаний (*демпинг-эффект*), уменьшающее их амплитуду. В результате наступает равновесие между квантовым уширением и классическим сжатием орбиты, что приводит к конечным радиальным размерам пучка ускоряемых частиц. Более подробно на этих вопросах здесь мы останавливаться не можем *).

ж) Эффект радиационной самополяризации электронов. Если мы обратим внимание на формулу интенсивности излучения (30.90) с учетом квантовых поправок, то нетрудно заметить, что энергия излучения зависит от ориентации спина электрона по отношению к направлению магнитного поля. Отсюда можно прийти к заключению, что излучение должно способствовать возникновению поперечной поляризации электронов. С целью анализа этого эффекта обратимся к величине вероятности переходов в 1 секунду

$$\omega(\zeta, \zeta') = \frac{e_0^2}{2\pi\hbar} \int_0^n dv \int_0^\infty \kappa d\kappa \oint d\Omega \delta(\kappa + K' - K) (\Phi_2 + \Phi_3). \quad (30.102)$$

Здесь произведено суммирование по s' — радиальному числу, а также по поляризациям фотонов, сумма по номеру гармоники ν заменена интегралом.

Рассмотрим это выражение для квантовых переходов, сопровождающихся изменением ориентации спина, т. е. всюду в матричных элементах матриц α положим $\zeta' = -\zeta$.

Тогда мы получим, сохраняя не исчезающие по \hbar члены:

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} -i\bar{\alpha}_1 \\ \bar{\alpha}_2 \end{aligned} \right\} &= -\frac{1}{4} \xi y \cos \theta (I_{n, n'-1}(x) \pm I_{n-1, n'}(x)) I_{ss'}(x) = \\ &= -\frac{\xi y \cos \theta}{2\pi \sqrt{3}} \left\{ \begin{aligned} \sqrt{\varepsilon} K_{1/3} \left(\frac{\nu}{3} e^{3/2} \right) \\ -\varepsilon K_{2/3} \left(\frac{\nu}{3} e^{3/2} \right) \end{aligned} \right\} I_{ss'}(x); \quad (30.103) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_3 &= \frac{1}{2} \left\{ I_{n-1, n'-1}(x) - I_{nn'}(x) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \xi \sqrt{\varepsilon_0} \xi y (I_{n-1, n'-1}(x) + I_{nn'}(x)) \right\} I_{ss'}(x) = \\ &= -\frac{\xi y}{2\pi \sqrt{3}} \left[\varepsilon K_{1/3} \left(\frac{\nu}{3} e^{3/2} \right) + \xi \sqrt{\varepsilon_0} K_{1/3} \left(\frac{\nu}{3} e^{3/2} \right) \right] I_{ss'}(x). \quad (30.104) \end{aligned}$$

*) См., например, Соколов А. А., Тернов И. М. Релятивистский электрон. — М.: Наука, 1974.

Здесь при интегрировании сделана замена

$$\frac{x}{K} = \xi y. \quad (30.105)$$

Поскольку матричные элементы всех трех матриц пропорциональны ξ (т. е. постоянной Планка \hbar), функции Лагерра допускают квазиквантовое приближение через функции Бесселя (30.77) с последующим их выражением через $K_{1/2}$ и $K_{3/2}$ (см. 30.82)).

Следует также учесть рекуррентное соотношение

$$I_{n-1, n'-1}(x) = \frac{x}{\sqrt{nn'}} \left(\frac{n+n'-x}{2x} I_{nn'}(x) - I'_{nn'}(x) \right), \quad (30.106)$$

из которого следует ($x \ll n+n'$, $n+n' \approx 2\sqrt{nn'}$)

$$I_{n-1, n'-1}(x) - I_{nn'}(x) = -\frac{x}{n} I'_{nn'}(x) = -\xi y J'_\nu(\nu\beta \sin \theta), \quad (30.107)$$

поскольку

$$I_{nn'}(x) = J_\nu(2\sqrt{xn}), \quad I'_{nn'}(x) = \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{x}} J'_\nu(2\sqrt{xn}). \quad (30.108)$$

Таким образом, для вероятности переходов мы получаем выражение, в которое входят функции Бесселя от мнимого аргумента $K_{1/2}$, $K_{3/2}$. Интегрируя по углам $\oint d\Omega$ в (30.102), получим, что

$$w(\zeta, -\zeta)^{\uparrow\downarrow} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi\hbar} \frac{e_0^2}{R} \frac{E}{m_0c^2} \int_0^\infty dy \xi^2 y^2 \frac{1}{2} [K_{3/2}(y) + \zeta K_{1/2}(y)], \quad (30.109)$$

откуда следует окончательный результат

$$w^{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{2\tau_0} \left[1 + \zeta \frac{8\sqrt{3}}{15} \right], \quad (30.110)$$

в котором время поляризации τ_0 равно

$$\tau_0 = \frac{8\hbar^2}{5\sqrt{3}m_0c_0^2} \left(\frac{m_0c^2}{E} \right)^2 \left(\frac{\mathcal{H}_0}{\mathcal{H}} \right)^3. \quad (30.111)$$

Из этого выражения следует, что вероятность перехода из состояния $\zeta = 1$ (спин направлен по магнитному полю) в состояние $\zeta' = -1$ (спин направлен против магнитного поля) будет значительно больше, чем обратный переход.

Найдем закон изменения среднего спина (т. е. поляризации) во времени:

$$\frac{d\zeta}{dt} = \sum_{\zeta'} (\zeta' - \zeta) w(\zeta, \zeta') = -2\zeta w = -\frac{\zeta}{\tau_0} \left(1 + \zeta \frac{8\sqrt{3}}{15} \right). \quad (30.112)$$

Интегрируя это уравнение, имеем

$$\xi(t) = -\frac{8\sqrt{3}}{15} + \left[\xi(0) + \frac{8\sqrt{3}}{15} \right] e^{-\frac{t}{\tau_0}}. \quad (30.113)$$

Таким образом, для промежутков времени $t \gg \tau_0$, больших, чем время поляризации τ_0 , мы получаем, что электроны приобретают *преимущественную ориентацию спина* против внешнего магнитного поля независимо от начального состояния спина *):

$$\xi = -\frac{8\sqrt{3}}{15} = -0,924. \quad (30.114)$$

Если начальный пучок электронов не был поляризован $\xi(0) = 0$, то (30.113) приобретает вид

$$\xi(t) = -\frac{8\sqrt{3}}{15} (1 - e^{-t/\tau_0}). \quad (30.115)$$

Заметим, что спин позитронов будет ориентирован противоположно электронному. Время τ_0 , в течение которого происходит процесс поляризации, составляет порядок 1 часа при $E \sim 1$ ГэВ и $\mathcal{H} \sim 10^4$ Гс. Поэтому рассмотренный эффект может представлять интерес для движения электронно-позитронных пучков в накопительных кольцах. Эксперименты, проведенные во Франции, СССР (Новосибирск) и США, подтвердили существование эффекта самополяризации электронов и позитронов, имеющего важное значение для получения пучков быстрых поляризованных частиц, что существенно расширяет возможности физических экспериментов в физике высоких энергий.

*) Соколов А. А., Тернов И. М. — ДАН СССР, 153, 1963, с. 1053.

ПОЯСНЕНИЕ К ТАБЛИЦЕ «ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА»

Под символом химического элемента приведен атомный вес (в углеродных единицах $1/12$ массы изотопа ^{12}C) естественной смеси существующих в природе стабильных (включая уран и торий) элементов, или в квадратных скобках дано массовое число изотопа, обладающего наибольшим временем жизни, когда элемент является радиоактивным.

До 1961 г. в качестве единицы атомного веса была принята $1/16$ средней массы естественной смеси кислорода (химическая шкала A_x).

Атомные веса в новых A_c и старых A_x единицах связаны соотношением: $A_c = A_x : 1,000043$.

Все элементы разбиты на десять групп, номер которых определяется общим числом электронов или во внешнем слое, состоящем из s - и p -оболочек, или во внешней s -оболочке и строящейся d -оболочке.

После открытия (1962—1963 гг.) химических соединений инертных газов (Kr , Xe , Rn) их стали относить не к нулевой, а к восьмой группе. Например, у криптона ($Z = 36$) во внешнем слое ($4s$ - и $4p$ -оболочки) находится такое же число электронов, которое имеется и у железа ($Z = 26$) во внешней $4s$ -оболочке и строящейся $3d$ -оболочке (т. е. восемь). Кобальт ($Z = 27$) и никель ($Z = 28$) по этим признакам помещают соответственно в (IX) и (X) группы. Две последние группы заключены в скобках, поскольку эти обозначения носят формальный характер и не связаны с максимальной валентностью элемента. Лантаниды (редкоземельные элементы) и актиниды, у которых идет заполнение второй внутренней f -оболочки, помещены отдельно. Вообще же в таблице указаны лишь строящиеся оболочки.

Элементы одной и той же группы разбиты на две подгруппы, в которых сгруппированы элементы, наиболее близкие по своим химическим и основным физическим свойствам (например, у элементов левой подгруппы металлические свойства выражены особенно ярко).

Названия 104 и 105 элементов (Курчатовий и Нильсборий) заключены в скобках, так как для них были предложены также и другие названия — соответственно Резерфордий и Ханий, однако, ни те, ни другие наименования пока что не получили официального признания. Для недавно открытых элементов 106 и 107 названия предложены не были. Массовые числа радиоактивных элементов даны для наиболее стабильных из известных в настоящее время изотопов. В качестве критерия стабильности принималось время жизни относительно всех распадов, т. е. α -распада, β -распада и спонтанного деления *).

*) Колесников Н. Н., Демин А. Г. — Препринт ОИЯИ Р6-9421, Дубна, 1975 г.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро 76
Андерсон 351
- Бак 270, 336
Бальмер 224, 325, 431
Бардин 483
Басов 167
Бердж 227
Бете 222, 342
Блох 456, 471
Боголюбов 483
Бозе 480
Больцман 15
Бор 8, 37, 42, 104, 107, 270, 331
Борн 34, 39, 47, 241
Бриллюэн 59, 453, 513
- Ванг 446
Ван-дер-Ваальс 454
Вебер 110
Вейль 355
Вельтон 339
Вентцель 59, 513
Вин 15
- Гайтлер 438, 451
Гамильтон 13, 28
Гамов 81
Гаудсмит 272
Гейгер 81
Гейзенберг 8, 27, 42, 120, 127
Герлах 271, 275
Герц 17
Гинзбург 483
Глаубер 114
Гордан 306
Гордон 290, 324
- Дебай 20, 488
Де Бройль 8, 20
Де Гааз 272, 275
Джермер 20
Джинс 16
Джозефсон 493, 497.
Дивер 493
- Дирак 9, 47, 49, 75, 122, 132, 274,
296, 326, 351, 507
Долл 493
Друде 74
Дэвиссон 20
- Зеeman 268, 270
Зоммерфельд 75, 104, 326
- Камерлинг-Оннес 483
Кеплер 207, 221
Клебш 306
Клейн 290, 324
Клечковский 412
Комптон 8, 18
Кондон 81
Кондратьев 401
Коссель 406, 436
Крамерс 59, 513
Кришнан 177
Крониг 464
Кулон 352
Купер 483
Куш 331
Кюри 80
- Лагранж 13, 418
Ладенбург 175
Лайман 222, 325
Ландау 280, 355, 483
Ланде 271, 334
Ландсберг 177
Лауэ 20, 464
Лежандр 187
Лейбниц 215
Ленин 9
Ли 355
Лондон 438, 451
Лоренц 13, 74, 300
Лэмб 327, 342
Людерс 354
- Максвелл 13
Мандельштам 177.

Мейсснер 483
Менделеев 379, 409
Ментцель 227
Милликен 79
Мозли 409, 410
Морзе 428

Небауэр 493
Нейман 88
Неттол 83
Ньютон 13, 88

Осборн 228

Паули 75, 274, 354
Пашен 225, 270, 336
Пенни 464, 466
Перре 410
Пикеринг 229
Планк 8, 15, 16, 37, 147
Прохоров 167
Пуассон 95

Раби 331
Раман 177
Редже 9, 261, 263
Резерфорд 8, 246
Рессел 384, 447
Ридберг 224, 227
Ризерфорд 327, 342
Ритц 372, 376, 395
Рождественский 175
Рэлей 16

Саундерс 384, 447
Сегре 410
Сигура 444
Стефан 15
Столетов 17

Тартаковский 20
Томас 245, 316, 379, 395
Томсон 20

Уленбек 272

Файрбэнк 493
Фарри 499
Фейнман 495
Ферми 75, 77, 245, 358, 379, 395, 467, 489
Фок 290, 376, 395
Фолли 331
Фортр 433
Фрелих 483
Френкель 316

Хартри 372, 373, 395
Хиллераас 375, 378, 395

Швингер 352
Шеррер 20
Шкловский 331
Шотт 511
Шредингер 9, 30, 34, 112, 127, 132, 271, 332
Шриффер 483
Штарк 231
Штерн 20, 271, 275

Эйнштейн 8, 17, 19, 77, 144, 272, 275, 480
Эренфест 16, 100
Эстерман 20

Юкава 244, 254
Юри 228

Якоби 13, 28
Янг 355

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютно черное тело 14
Альфа-распад 80
- Боровский радиус 212
- Вариационный метод 372
Вектор состояния 121
— —, зависимость от времени 127
— эксцентриситета 218
Взаимодействие контактное 316, 323
— обменное 442
— спин-орбитальное 315, 323
Водородоподобный атом 207
— —, квазиклассическое приближе-
ние 230
— —, релятивистская теория 292
— —, учет движения ядра 225
Волновая функция 32
— атома гелия 385
— —, нормировка (метод Борна) 47
— —, преобразование Лоренца 300
— —, собственная 38
— —, статистическая интерпретация
41
Волновое уравнение 35
Волновой вектор 13
— пакет 22, 23
— —, время расщепления 27
Восприимчивость диамагнитная 282
— парамагнитная 282
Вырождение 36, 218
— обменное 366
— по магнитному квантовому числу
201
- Гипотеза де Бройля 21
— Планка 15
- Дельта-символ 38, 49
Дельта-функция 49, 51
— размазанная 52
— —, производная 53
Диаграмма Фортра 433
Дисперсионная формула 174
- Дисперсия аномальная 171
— нормальная 171
— отрицательная 175
Диэлектрики 468
Длина волны дебройлевская 19
— периодичности Борна 47
Дублеты иррегулярные 409
— регулярные 409
- Задача Кронига и Пенни 464
Закон Гейгера — Неттола 81
— Кулона 352
— радиоактивного распада Кюри 80
— смещения Вина 15
— Стефана — Больцмана 15
Зоны Бриллюэна 463
- Излучение гармонического осцилля-
тора 164
— дипольное 147
— —, вывод коэффициентов Эйн-
штейна 156
— —, магнитное и квадрупольное 161
— —, правило отбора 165
— некогерентное 167
— синхротронное 167
- Квазиуровни 83
Квантование вторичное 152
— магнитного потока в сверхпровод-
никах 491
— потенциальной ямы 65
Квантовое число главное 211
— — магнитное 183
— — —, физический смысл 190
— — орбитальное 185, 214
— — параболическое 233
— — радиальное 214, 501
— — —, физический смысл 505
Квантовые ансамбли 40
— — чистые 40
— усилители и генераторы 167

- Квантовые числа 36
 Кеплера проблема 211, 278
 Классическая теория 13
 Когерентные состояния 111, 114
 Коэффициенты Клебша — Гордана 306
 — отражения барьера 71
 — прозрачности барьера 71
 — Эйнштейна 144
 Линеаризация оператора энергии 295
 Линии антистоксовы 177
 — стоксовы 177
 Лучистое трение Планка 147
 Магнетон Бора 270
 Магнитный момент 272
 — — аномальный 316
 — — дираковский 312
 Матрицы Дирака 274
 — Паули 274, 297
 Матричные элементы координаты и импульса 116
 Метод Вельтона 339
 — самосогласованного поля 378
 — статистический Томаса — Ферми 379, 395, 416
 — Хартри — Фока 376
 Механический момент 272
 Модель Томаса — Ферми 245
 Момент количества движения орбитальный 302
 — — — полный 302
 — — — спиновый 302
 Населенность уровней 168
 — — инверсная 169
 Нейтрино 355
 — мюонное 356
 — электронное 356
 Нормировка, метод Борна 47
 — непрерывного спектра на дельта-функцию 55
 Нулевая энергия 67
 Оператор в квантовой механике 87
 — испускания фотонов 154
 — момента, перестановочные соотношения 507
 — поглощения фотонов 154
 — поляризации 503
 — самоспряженный 89
 — эрмитов 89
 Оптическая теорема 249
 Орбиты круговые 211
 — эллиптические 213
 Осциллятор ангармонический 139
 Осциллятор линейный гармонический 108
 — — —, импульсное представление 117
 — — —, матричное представление 119
 Отражение надбарьерное 74
 Парадокс Клейна 324
 Параметр скрытый 88
 Переходы разрешенные 174
 — спонтанные и вынужденные 143
 Периодическая система элементов 409
 Плотность вероятности 34
 — заряда 33, 290, 298
 — тока 33, 290
 Поверхность Ферми 467
 Позитрон 351
 —, волновое уравнение 352
 Полином Лагерра 214, 233, 281, 501
 — Эрмита 110
 Полосы Редже 261, 263
 Поправка Томаса — Френкеля 316
 Постоянная Вина 16
 — разделения 181
 — Ридберга 224, 227
 — Стефана — Больцмана 16
 — тонкой структуры 170
 Постулат Бора второй 37, 67
 — устойчивых состояний 37
 Потенциал деформации 478
 Потенциальная яма 43
 — —, квазиклассическое квантование 65
 — — прямоугольная 43
 — —, собственные значения энергии 44
 Потенциальный барьер 68
 — — прямоугольный 71
 Правила отбора 222
 Правило квантования Бора — Зоммерфельда 104
 Представление взаимодействия 130
 — Фарри 499
 — Шредингера и Гейзенберга 127
 Преобразования Лоренца 300
 Приближение Блоха 471
 Принцип дополнителности 42
 — Паули 75, 383
 Пробная функция 372
 Проводимость металла 481
 — полупроводников примесная 470
 — — собственная 469
 Проводники 467
 Работа выхода 74
 Равновесное излучение 14
 Раман-эффект 177

- Распределение Максвелла — Больцмана 114, 115
 — Пуассона 114
 Рассеяние света комбинационное 176
 — частиц 240
 — —, борновское приближение 241, 244
 — — быстрых 246
 — — в кулоновском поле 254
 — — медленных 245
 — — на потенциале Юкавы 244
 — — потенциальным барьером 250
 — — упругое 242
 — —, эффективное сечение 243, 247, 249
 Рассеяния амплитуда 248
 Резонансы 266
 Релаксации время 471
 Ротатор 194

 Сверхпроводимость 483
 Связь гетерополярная 434
 — гомеополярная 438
 — ковалентная 451
 — Ресселя — Саундерса 384, 447
 — спин-орбитальная 304
 Серия Бальмера 224, 325, 403
 — Лаймана 222, 224, 325, 403
 — Пашена 225
 — Пикеринга 229, 230
 Сечение рассеяния дифференциальное эффективное 243
 — — парциальное эффективное 247
 — — полное эффективное 249
 — — эффективное 243
 Сила Лоренца 472
 Силы Ван-дер-Ваальса 454
 Скобки Пуассона 95
 Скорость групповая 22
 — фазовая 21
 Соединения ионные 434
 Соотношение неопределенностей 27, 92, 95
 Состояния симметричные и антисимметричные 381
 — с отрицательной энергией 348
 Спектр двухатомной молекулы 427
 — квазидискретный 84
 — линейчатый 405, 433
 —, молекулярное адиабатическое приближение 426
 — полосатый 433
 — рентгеновский 405
 —, сверхтонкая структура 329
 —, тонкая структура 319
 — щелочных металлов 396
 Спектр энергии, зонная структура 460

 Спин 271
 Спинор 301
 Спин-орбитальное взаимодействие 315
 Спиральность 348
 Статистика Бозе — Эйнштейна 155, 382
 — Максвелла — Больцмана 74
 — Ферми — Дирака 75, 155, 358, 382

 Теорема Людерса — Паули 354
 — Эрэнфеста 100
 Теория Бора 107
 — валентности 451
 — возмущений 131
 — —, второй порядок 138
 — —, вырожденный случай 136
 — — Дирака 132, 324
 — —, невырожденный случай 134
 — — нестационарная 141
 — —, основные уравнения 132
 — —, первое приближение 133
 — — стационарная, Шредингера 132
 — —, условие применимости 136
 — Гайтлера — Лондона 451
 — многих частиц 363
 — — —, основные направления 364
 — — —, уравнение Шредингера 378
 — Паули 275
 — представлений 114
 — Шредингера 30, 112
 — —, линейные операторы 34
 Термодинамическое равновесие 145
 Тонкой структуры постоянная 170
 Траектории Редже 263, 267
 Туннельный эффект 68

 Уравнение Гамильтона — Якоби 28, 59
 — Дирака 152, 295, 298, 310, 316, 343
 — —, вторичное квантование 356
 — — спинорное 289
 — Клейна — Гордона 290, 294
 — Ньютона 88, 101
 — Паули 272, 225
 — Пуассона для точечного заряда 57
 — радиальное 207
 — Томаса — Ферми 418
 — Хартри 378
 — Шредингера 30
 — —, квазиклассическое приближение 58
 — —, метод ВКБ 59
 — —, общее решение 37, 375
 — —, решение 58
 — —, собственные функции 36, 50
 — — стационарное 32, 98

- Уравнение Шредингера стационарное, решение 36
 — Эйнштейна 77
 Уровень Ферми 76
 — энергетический 36
 — — вырожденный N -кратно 195
 — — невырожденный 195
 Уровни Ландау 280
- Ферромагнетизм** 415
Фононы 472
Формула Планка 16, 161
 — Резерфорда 246
 — Рэлея — Джинса 16
 — Шотта 511
Фотон 17
 —, оператор испускания 155
 —, — поглощения 154
Фотоэффект 17
Функция Блоха 456, 458
 — Вебера — Эрмита 110
 — Лагерра 235, 280, 501
 — Лежандра 187
 — шаровая 181
 — Эйри 63
- Частота Джозефсона** 497
- Шаровая функция** 181
 — —, условие ортогональности 198
 — —, четность 189
- Электромагнитный вакуум** 147, 338
- Электрон, взаимодействие с фононами** 476
 —, — волновые свойства 19
 —, — уравнения 29
 —, комптоновская длина волны 19
 —, кулоновское взаимодействие 370
 —, радиационная самополяризация 519
 —, собственные значения энергии 44
 —, спиновые свойства 346
Электрон-позитронный вакуум 351
Эмиссия 74
 — термоэлектронная 77
 — холодная 74
Энергетические уровни 36
Энергия ионизации 225
 — нулевая 67
 — обменная 368, 379
 — связи пары 488
 —, собственные функции и собственные значения 105
 — Ферми 77, 467
Эффект Джозефсона 493
 — — нестационарный 506
 — — стационарный 497
 — Зеемана 268
 — — аномальный 270, 332
 — — нормальный 270, 332
 — Комптона 18
 — Мейсснера 483
 — Пашена — Бака 270, 336
 — поляризационный 506
 — резонансный 497
 — Штарка 231
 — — линейный и нелинейный 236

А.А.СОКОЛОВ , И.М.ТЕРНОВ
В.Ч.ЖУКОВСКИЙ

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА
