Д. И. БЛОХИНЦЕВ

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

ИЗДАНИЕ ПЯТОЕ
ПЕРЕРАБОТАННОЕ

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



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1976

530.1
Б 70
УДК 530.145

Основы квантовой механики, Д. И. Блохинцев, учебное пособие, издание пятое, переработанное, Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1976.

В новое издание внесены дополнения и изменения, учитывающие развитие теории за последние десятилетия. Значительно расширено и углублено изложение теории измерений в квантовой области. Полнее и подробнее освещается форма причинности в квантовой механике. Расширено описание дифракционного рассеяния и оптической модели частиц. Дано понятие об аналитических свойствах матрицы рассеяния и о полюсах Редже. Кратко изложена фейнмановская формулировка квантовой механики, использующая интегрирование по траекториям. Рассмотрена простейшая задача нелинейной оптики. Внесены и многие другие более мелкие изменения; исключены некоторые архаизмы и обновлена литература.

Дмитрий Иванович Блохинцев

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

М., 1976 г., 664 стр. с илл.

Редактор *Б. А. Миртов*

Техн. редактор *В. Н. Кондакова*

Корректоры *З. В. Автонеева, Л. С. Сомова*

Сдано в набор 2/XII 1975 г. Подписано к печати 9/IV 1976 г. Бумага 60×90¹/₁₆ Тип. № 3. Физ. печ. л. 41,5. Условн. печ. л. 41,5. Уч.-изд. л. 41,08. Тираж 34 000 экз. Цена книги 1 р. 60 к. Заказ № 323.

Издательство «Наука»
Главная редакция физико-математической литературы
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградское производственно-техническое объединение «Печатный Двор» имени А. М. Горького Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 197136, Ленинград, П-136, Гатчинская ул., 26.

Б 20402—061 / 053(02)-76 87-76

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1976

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к пятому изданию 9

Введение 11

Глава I. **Основы квантовой теории** 14

§ 1. Энергия и импульс световых квантов 14
§ 2. Опытная проверка законов сохранения энергии и импульса для световых квантов 17
§ 3. Атомизм 21
§ 4. Теория Бора 28
§ 5. Элементарная квантовая теория излучения 30
§ 6. Черное излучение 35
§ 7. Волны де Бройля. Групповая скорость 36
§ 8. Дифракция микрочастиц 41

Глава II. **Основы квантовой механики** 47

§ 9. Статистическое толкование волн де Бройля 47
§ 10. Вероятность местоположения микрочастицы 50
§ 11. Принцип суперпозиции состояний 53
§ 12. Вероятность импульса микрочастицы 55
§ 13. Средние значения функций от координат и функций от импульсов 57
§ 14. Статистические ансамбли квантовой механики 59
§ 15. Соотношение неопределенностей 63
§ 16. Иллюстрации к соотношению неопределенностей 69
§ 17. Роль измерительного прибора 77

Глава III. **Изображение механических величин операторами** 84

§ 18. Линейные самосопряженные операторы 84
§ 19. Общая формула для среднего значения величины и для среднего квадратичного отклонения 88
§ 20. Собственные значения и собственные функции операторов и их физический смысл. «Квантование» 90
§ 21. Основные свойства собственных функций 94
§ 22. Общий метод вычисления вероятностей результатов измерения 98
§ 23. Условия возможности одновременного измерения разных механических величин 101

§ 24. Операторы координаты и импульса микрочастицы 102
§ 25. Оператор момента импульса микрочастицы 104
§ 26. Оператор энергии и функции Гамильтона 110
§ 27. Гамильтониан 112

Глава IV. **Изменение состояния во времени** 116
§ 28. Уравнение Шредингера 116
§ 29. Сохранение числа частиц 121
§ 30. Стационарные состояния 125

Глава V. **Изменение во времени механических величин** 128
§ 31. Производные операторов по времени 128
§ 32. Уравнения движения в квантовой механике. Теоремы Эренфеста 130
§ 33. Интегралы движения 133

Глава VI. **Связь квантовой механики с классической механикой и оптикой** 136
§ 34. Переход от квантовых уравнений к уравнениям Ньютона 136
§ 35. Переход от временного уравнения Шредингера к классическому уравнению Гамильтона—Якоби 141
§ 36. Квантовая механика и оптика 144
§ 37. Квазиклассическое приближение (метод Вентцеля—Крамерса—Бриллюэна) 148

Глава VII. **Основы теории представлений** 152
§ 38. Различные представления состояния квантовых систем 152
§ 39. Различные представления операторов, изображающих механические величины. Матрицы 154
§ 40. Матрицы и действия над ними 156
§ 41. Определение среднего значения и спектра величины, представляемой оператором в матричной форме 162
§ 42. Уравнение Шредингера и зависимость операторов от времени в матричной форме 165
§ 43. Унитарные преобразования 168
§ 44. Унитарные преобразования от одного момента времени к другому. Матрица рассеяния 171
§ 45. Гайзенберговское представление и представление взаимодействия в квантовой механике 174
§ 46. Матрица плотности 178

Глава VIII. **Теория движения микрочастиц в поле потенциальных сил** 183
§ 47. Гармонический осциллятор 183
§ 48. Осциллятор в энергетическом представлении 191
§ 49. Движение в поле центральной силы 193
§ 50. Движение в кулоновском поле 201
§ 51. Спектр и волновые функции атома водорода 206

§ 52. Движение электрона в одновалентных атомах 215
§ 53. Токи в атомах. Магнетон 218
§ 54. Квантовые уровни двухатомной молекулы 221
§ 55. Движение электрона в периодическом поле 227

Глава IX. **Движение заряженной микрочастицы в электромагнитном поле** 237
§ 56. Произвольное электромагнитное поле 237
§ 57. Движение заряженной свободной частицы в однородном магнитном поле 242

Глава X. **Собственный механический и магнитный моменты электрона (спин)** 246
§ 58. Экспериментальные доказательства существования спина электрона 246
§ 59. Оператор спина электрона 249
§ 60. Спиновые функции 252
§ 61. Уравнение Паули 256
§ 62. Расщепление спектральных линий в магнитном поле 259
§ 63. Движение спина в переменном магнитном поле 264
§ 64. Свойства полного момента импульса 267
§ 65. Нумерация термов атома с учетом спина электрона. Мультиплетная структура спектров 272

Глава XI. **Теория возмущений** 277
§ 66. Постановка вопроса 277
§ 67. Возмущение в отсутствие вырождения 280
§ 68. Возмущение при наличии вырождения 284
§ 69. Расщепление уровней в случае двукратного вырождения . . . 290
§ 70. Замечания о снятии вырождения 293

Глава XII. **Простейшие приложения теории возмущений** 296
§ 71. Ангармонический осциллятор 296
§ 72. Расщепление спектральных линий в электрическом поле 298
§ 73. Расщепление спектральных линий атома водорода в электрическом поле 302
§ 74. Расщепление спектральных линий в слабом магнитном поле 306
§ 75. Наглядное толкование расщепления уровней в слабом магнитном поле (векторная модель) 312
§ 76. Теория возмущений для непрерывного спектра 313

Глава XIII. **Теория столкновений** 320
§ 77. Постановка вопроса в теории столкновений микрочастиц 320
§ 78. Расчет упругого рассеяния приближенным методом Борна . . . 325
§ 79. Упругое рассеяние атомами быстрых заряженных микрочастиц 330
§ 80. Точная теория рассеяния. Матрица рассеяния 336

§ 81. Общий случай рассеяния. Дисперсионные соотношения 345
§ 82. Рассеяние заряженной частицы в кулоновском поле 354

Глава XIV. **Теория квантовых переходов** 358

§ 83. Постановка вопроса 358
§ 84. Вероятности переходов под влиянием возмущения, зависящего от времени 362
§ 85. Переходы под влиянием возмущения, не зависящего от времени 366

Глава XV. **Излучение, поглощение и рассеяние света атомными системами** 368

§ 86. Вводные замечания 368
§ 87. Поглощение и излучение света 370
§ 88. Коэффициенты излучения и поглощения 375
§ 89. Принцип соответствия 379
§ 90. Правила отбора для дипольного излучения 382
§ 91. Интенсивности в спектре излучения 387
§ 92. Дисперсия 387
§ 93. Комбинационное рассеяние. Нелинейная оптика 395
§ 94. Учет изменения фазы электромагнитного поля волны внутри атома. Квадрупольное излучение 402
§ 95. Фотоэлектрический эффект 407

Глава XVI. **Прохождение микрочастиц через потенциальные барьеры** 415

§ 96. Постановка проблемы и простейшие случаи 415
§ 97. Кажущаяся парадоксальность «туннельного эффекта» 421
§ 98. Холодная эмиссия электронов из металла 423
§ 99. Трехмерный потенциальный барьер. Квазистационарные состояния 426
§ 100. Теория радиоактивного α-распада 432
§ 101. Ионизация атомов в сильных электрических полях 436

Глава XVII. **Задача многих тел** 439

§ 102. Общие замечания о задаче многих тел 439
§ 103. Закон сохранения полного импульса системы микрочастиц . . . 444
§ 104. Движение центра тяжести системы микрочастиц 445
§ 105. Закон сохранения момента импульса системы микрочастиц . . . 449
§ 106. Собственные функции оператора момента импульса системы. Коэффициенты Клебша—Гордона 455
§ 107. Связь законов сохранения с симметрией пространства и времени 459

Глава XVIII. **Простейшие применения теории движения многих тел** 464

§ 108. Учет движения ядра в атоме 464
§ 109. Система микрочастиц, совершающих малые колебания 467
§ 110. Движение атомов во внешнем поле 471
§ 111. Определение энергии стационарных состояний атомов методом отклонения во внешнем поле 474

§ 112. Неупругие столкновения электрона с атомом. Определение энергии стационарных состояний атомов методом столкновений 479
§ 113. Закон сохранения энергии и особая роль времени в квантовой механике 485

Глава XIX. **Системы из одинаковых микрочастиц** 488
§ 114. Принцип тождественности микрочастиц 488
§ 115. Симметричные и антисимметричные состояния 493
§ 116. Частицы Бозе и частицы Ферми. Принцип Паули 497
§ 117. Волновые функции для системы частиц Ферми и частиц Бозе 504

Глава XX. **Вторичное квантование и квантовая статистика** 508
§ 118. Вторичное квантование 508
§ 119. Теория квантовых переходов и метод вторичного квантования 517
§ 120. Гипотеза о столкновениях. Газ Ферми—Дирака и газ Бозе—Эйнштейна 518

Глава XXI. **Многоэлектронные атомы** 526
§ 121. Атом гелия 526
§ 122. Приближенная количественная теория атома гелия 535
§ 123. Обменная энергия 540
§ 124. Квантовая механика атома и периодическая система элементов Менделеева 544

Глава XXII. **Образование молекул** 555
§ 125. Молекула водорода 555
§ 126. Природа химических сил 567
§ 127. Межмолекулярные дисперсионные силы 571
§ 128. Роль спина ядер в двухатомных молекулах 574

Глава XXIII. **Магнитные явления** 577
§ 129. Парамагнетизм и диамагнетизм атомов 577
§ 130. Ферромагнетизм 580

Глава XXIV. **Атомное ядро** 585
§ 131. Ядерные силы. Изотопический спин 585
§ 132. Систематика состояний системы нуклонов 589
§ 133. Теория дейтона 590
§ 134. Рассеяние нуклонов 592
§ 135. Поляризация при рассеянии частиц со спином 597
§ 136. Применение квантовой механики к систематике элементарных частиц 600

Глава XXV. **Заключение** 604
§ 137. Формальная схема квантовой механики 604
§ 138. Фейнмановская формулировка квантовой механики 608

§ 139. Некоторые методологические вопросы. Волновая функция и квантовые ансамбли 615
§ 140. Вопросы причинности 622
§ 141. Границы применимости квантовой механики 625

Дополнения 630
I. Преобразование Фурье 630
II. Собственные функции в случае вырождения 632
III. Ортогональность и нормировка собственных функций непрерывного спектра. δ-функция 634
IV. Значение коммутативности операторов 637
V. Сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 639
VI. Уравнения Гамильтона 642
VII. Уравнение Шредингера и уравнения движения в криволинейной системе координат 646
VIII. Требования к волновой функции 648
IX. Решение уравнения для осциллятора 650
X. Электрон в однородном магнитном поле 654
XI. Координаты Якоби 655
XII. Причинность и аналитические свойства рассеянной волны . . . 657
XIII. Функция Грина свободного уравнения Шредингера 658
XIV. Расчет взаимодействия микрочастицы с макроскопическим телом 660

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ

В новое издание «Основ квантовой механики» внесен ряд существенных дополнений и изменений, продиктованных развитием теории в последнее десятилетие.

Особенно важные усовершенствования имели место в теории квантовомеханических измерений, которые позволили полностью разъяснить те стороны этой теории, которые многим непредвзятым умам, по справедливости, казались парадоксальными.

В новом издании более обстоятельно и на современном уровне изложены вопросы причинности в квантовой механике. Более глубокое и ясное изложение этих проблем позволило сократить описание дискуссий по основам квантовой механики, имевших место в 30-х и 40-х годах. На мой взгляд эти дискуссии имеют теперь лишь историческое значение.

Помимо этих изменений, имеющих принципиальное значение для понимания квантовой механики, внесены дополнения в изложение ряда конкретных вопросов. Расширено описание дифракционного рассеяния и оптической модели частиц. Рассмотрены аналитические свойства матрицы рассеяния и теория полюсов Редже. Это позволяет начинающему изучать квантовую механику подготовить себя к изучению теории квантованных полей. Кратко изложена фейнмановская формулировка квантовой механики, использующая функциональное интегрирование по траекториям.

Основная идея и дух книги остались теми же, которые были характерны и для предыдущих изданий — дать начинающему изучать квантовую механику правильное понимание ее физических основ, ее математического аппарата и показать на простейших примерах способы ее применения в различных областях физики: в теории твердого тела, в атомной и молекулярной физике, в квантовой химии, в оптике (в новом издании этот раздел пополнен рассмотрением простейшей задачи нелинейной оптики), в учении о магнетизме, в теории атомного ядра и др.

Внесенные изменения касаются не только устранения очевидных архаизмов, но и уточнения различных формулировок и положений. Этим уточнением я обязан многим лицам, которые в разное время сообщали мне свои критические замечания и пожелания.

В значительной мере эти усовершенствования основываются на опыте чтения курса дополнительных глав квантовой механики на физическом факультете в филиале Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова в Дубне.

Я всегда придавал большое значение правильной методологии, без владения которой даже самый отличный ум приобретает оттенок ремесленничества. Поэтому материалистическая методология, где явно, где менее явно, пронизывает всю книгу.

За прошедшие годы, в том числе и в самое последнее время, эта книга была издана неоднократно во многих странах. Это указывает на то, что она и сейчас не потеряла своего значения. Для меня является большой радостью сознавать, что настоящая книга способствовала распространению знания и интереса к современной физике среди многих народов.

В заключение я выражаю глубокую признательность тем лицам, которые помогли мне усовершенствовать эту книгу, моим коллегам и студентам.

В предыдущее издание существенный вклад был сделан М. А. Марковым, который просмотрел рукопись и сделал ряд полезных предложений и замечаний. С. И. Драбкина самым активным образом участвовала в разработке изменений и дополнений для четвертого издания. В это издание много полезных предложений было внесено Б. М. Барбашовым и Д. В. Ширковым. Я признателен академику Н. Н. Боголюбову за полезное обсуждение моего курса на руководимой им кафедре физического факультета МГУ. Немалый труд в подготовку издания вложил В. В. Нестеренко. Мне приятно выразить им благодарность.

Д. И. Блохинцев

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наука об атомных явлениях образовала не только одну из важнейших глав современной физики, но и получила широкое применение в современной технике.

Уже самый поверхностный взгляд на замечательную область атомных явлений обнаруживает новые черты, существенно отличные от тех, которые свойственны макромиру.

Первое, с чем мы встречаемся в микромире, это — а т о м и з м. Простейшие, элементарные частицы характеризуются вполне определенными признаками (зарядом, массой и пр.), тождественными для всех частиц одного сорта.

Подобной атомистичности не существует в макромире. Макроскопические объекты представляют собой совокупности большого числа элементарных частиц. Закономерности макроскопических явлений — это закономерности, свойственные совокупности большого числа частиц.

Все это показывает, что было бы методологически неправильно рассматривать микрочастицы по образу и подобию макроскопических тел. Даже материальная точка классической механики есть абстрактный, идеализированный образ вовсе не микрочастицы, а макроскопического тела, размеры которого малы в сравнении с расстояниями, встречающимися в проблеме.

Атомизм микромира не ограничивается определенностью признаков самих микрочастиц. Он выражается также в существовании некоторой абсолютной меры для механического движения. Такой мерой является постоянная Планка $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ *эрг · сек*. Она имеет первостепенное значение в механике микрочастиц. Физики долгое время игнорировали закон перехода количества в качество и стремились понять атомные явления, оставаясь в рамках классических, макроскопических теорий. Открытие постоянной Планком было первым серьезным предупреждением о несостоятельности механического переноса закономерностей из области большого в область малого.

В 20-х годах нашего столетия были открыты новые опытные факты, заставившие окончательно отказаться от этого пути. Было показано, что электроны обнаруживают волновые свойства: если

пропускать поток электронов через кристалл, то частицы распределяются на экране так же, как распределяется интенсивность волн подходящей длины волны. Мы получаем чуждое классической механике явление дифракции микрочастиц. Позднее было доказано, что это явление свойственно не только электронам, но и вообще всем микрочастицам. Таким образом была открыта принципиально новая и совершенно общая закономерность.

Движение микрочастиц оказалось во многих отношениях более родственно движению волн, нежели движению материальной точки по траектории. Явление дифракции несовместимо с предположением о движении частиц по траекториям. Поэтому принципы классической механики, в которой понятие траектории является одним из основных понятий, непригодны для анализа движения микрочастиц.

Само слово «частица» в применении к индивидуумам микромира вызывает в нашем представлении гораздо больше аналогий с материальными точками классической механики, нежели это отвечает действительности.

Это замечание следует иметь в виду во всех тех случаях, когда ради краткости мы будем употреблять в книге слово «частица» вместо «микрочастица».

Классическая механика оказывается лишь некоторым приближением, пригодным для рассмотрения движения тел большой массы, движущихся в достаточно плавно изменяющихся полях (макроскопических полях). При этих условиях постоянную Планка можно считать пренебрежимо малой. Становятся также несущественными и явления дифракции. В области малых масштабов, в области микромира, на смену классической механике приходит механика квантовая. Таким образом предметом рассмотрения квантовой механики является движение микрочастиц.

Квантовая механика является статистической теорией. Так, с помощью квантовой механики можно предсказать, как распределяются в среднем на фотопластинке отраженные от кристалла электроны, но относительно места попадания каждого отдельного электрона может быть сделано лишь вероятностное суждение: «с такой-то вероятностью будет обнаружен там-то».

С подобным же положением дел мы встречаемся и в статистической механике. Однако между квантовой механикой и классической статистической механикой есть глубокое различие.

В основе классической статистической механики лежит ньютоновская механика, допускающая описание истории каждой из частиц, так что в принципе возможно дать биографию каждого отдельного экземпляра.

Современная квантовая механика, в противоположность статистической, не построена на основе какой-либо теории индивидуальных микропроцессов. Она изучает индивидуальные свойства

микрочастиц и индивидуальные микропроцессы, оперируя со статистическими совокупностями — ансамблями. Эти статистические ансамбли определяются признаками, заимствованными из классической макроскопической физики (например, импульс, энергия, координата и т. д.). Поэтому, когда в квантовой механике говорят о воспроизведении микроявления, например, о повторении одного и того же опыта, то имеют в виду воспроизведение макроскопических условий для микрофизического явления, т. е. осуществление того же статистического ансамбля.

Таким образом, квантовая механика изучает микрочастицы в их отношении к макроскопическим измерительным аппаратам, с помощью которых и может быть определено, как говорят, «состояние частиц», т. е. фиксирован статистический ансамбль.

Квантовая механика является важнейшим этапом в развитии физики XX столетия. Ее значение теперь уже далеко выходит за пределы науки, проникая в область инженерного искусства. Создание квантовой теории свидетельствует об исключительной силе человеческого разума, сумевшего обнаружить в кажущемся хаосе микроявлений поразительные по своей общности и красоте закономерности.

Глава I

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

§ 1. Энергия и импульс световых квантов

Развитию квантовой механики предшествовало возникновение квантовой теории света. В конце прошлого столетия казалось, что из двух точек зрения на природу света: корпускулярной и волновой, окончательно победила волновая точка зрения в той форме, которую ей придала теория Максвелла. Опыты Г. Герца с электромагнитными волнами, доказательство существования давления света П. Н. Лебедевым и другие факты, добытые искусством экспериментаторов, видимо, неопровержимым образом доказывали справедливость максвелловской точки зрения.

Триумф электромагнитной теории света был, однако, неполным. В то время как все проблемы, относящиеся к распространению света, успешно решались волновой теорией, целый ряд важных явлений, относящихся к испусканию и поглощению света, упрямым образом не укладывался в рамки волновых представлений. Так, несмотря на все усилия теоретиков, закон распределения энергии в спектре черного тела, выведенный на основе волновой теории, оказывался не только в резком несогласии с опытом, но и содержал внутренние противоречия.

В 1901 г. М. Планк сформулировал совпадающий с опытом закон распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела, находящегося в тепловом равновесии. Этот закон явился исходным пунктом для развития квантовой теории. В его основе лежало допущение о прерывном характере испускания и поглощения света веществом, об испускании и поглощении света конечными порциями — к в а н т а м и с в е т а.

Энергия такого кванта света ε пропорциональна частоте колебаний света ω и выражается равенством

$$\varepsilon = \hbar\omega. \tag{1.1}$$

Здесь $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ *эрг · сек* есть постоянная П л а н к а. Это представление о квантах света получило законченную форму после того, как А. Эйнштейн показал необходимость помимо энер-

гии ε приписать кванту света еще и импульс $p = \varepsilon/c$, направление которого совпадает с направлением распространения света.

Если ввести волновой вектор $\mathbf{k}$, компоненты которого равны

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\alpha, \qquad k_y = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\beta, \qquad k_z = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\gamma,$$

где λ — длина волны, а $\cos\alpha$, $\cos\beta$ и $\cos\gamma$ — направляющие косинусы нормали к световой волне, то формула для импульса кванта света может быть написана в векторной форме

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{1.2}$$

Формулы (1.1) и (1.2) являются основными уравнениями квантовой теории света и связывают энергию ε и импульс $\mathbf{p}$ кванта света с частотой ω и длиной волны λ плоской монохроматической волны, направление распространения которой определяется вектором $\mathbf{k}$ [1]).

Глубокий смысл квантовой теории света заключается не в том, что мы представляем себе свет как газ, состоящий из частиц с энергией $\hbar\omega$ и импульсом $\hbar\mathbf{k}$ (такое представление полезно ввиду наглядности, но односторонне), а в том, что обмен энергией и импульсом между микросистемами (электрон, атом, молекула и т. п.) и светом происходит путем порождения одних и уничтожения других квантов света.

Эта мысль получает свое точное выражение в применении закона сохранения энергии и импульса к какой-нибудь системе, взаимодействующей со светом (точнее, вообще с каким-либо электромагнитным излучением). Ради наглядности вместо взаимодействия мы будем говорить более образно: «столкновение».

Обозначим через E и $\mathbf{P}$ энергию и импульс системы до «столкновения» с квантом света, а через E' и $\mathbf{P}'$ — ее энергию и импульс после «столкновения»; далее, через $\hbar\omega$ и $\hbar\mathbf{k}$ — энергию и импульс кванта света до «столкновения» и, наконец, через $\hbar\omega'$ и $\hbar\mathbf{k}'$ — те же величины после «столкновения».

Точный смысл слова «столкновение» здесь означает, что в результате взаимодействия энергия и импульс электромагнитной волны частоты ω и направления $\mathbf{k}$ уменьшились соответственно на $\hbar\omega$ и $\hbar\mathbf{k}$ (квант света исчез), а энергия и импульс другого электромагнитного колебания частоты ω' и направления $\mathbf{k}'$ увеличились на $\hbar\omega'$ и $\hbar\mathbf{k}'$ (появился квант света). Образно мы и говорим, что квант света ($\hbar\omega$, $\hbar\mathbf{k}$) «столкнулся» с системой и изменил свою энергию и импульс ($\hbar\omega'$, $\hbar\mathbf{k}'$), т. е. выражаемся так, как если бы речь шла о столкновении классических частиц.

---

[1]) Формулы (1.1) и (1.2) предполагаются справедливыми для любой частоты ω; они столь же справедливы для видимого света, как и для γ-лучей. Поэтому вместо «квант света, квант γ-лучей и т. п. говорят короче — «фотон».

В принятых нами обозначениях закон сохранения энергии и импульса выражается в виде

$$\hbar\omega + E = \hbar\omega' + E', \tag{1.3}$$

$$\hbar\mathbf{k} + \mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}' + \mathbf{P}'. \tag{1.4}$$

Эти уравнения охватывают все три основных процесса: поглощение, испускание и рассеяние света.

Если $\omega' = 0$ (тогда и $\mathbf{k}' = 0$), то уравнения (1.3) и (1.4) относятся к поглощению кванта света $\hbar\omega$; если $\omega = 0$ ($\mathbf{k} = 0$), то эти же уравнения определяют излучение кванта $\hbar\omega'$.

Если же ω и ω' отличны от нуля, то эти уравнения относятся к рассеянию света, когда квант ($\hbar\omega$, $\hbar\mathbf{k}$) превращается в квант иной энергии $\hbar\omega'$ и иного импульса $\hbar\mathbf{k}'$.

Закон сохранения энергии и импульса в форме (1.3) и (1.4) противоречит как волновому, так и корпускулярному представлению о свете и вообще не может быть истолкован в рамках понятий классической физики.

Согласно волновой теории энергия волнового поля определяется не частотой волн ω, а амплитудами волн, образующих это поле. С другой стороны, нет никакой столь общей связи между амплитудой волны и частотой колебаний, которая позволила бы связать энергию отдельного кванта с амплитудой волны. Представим себе, что пучок света встречает на своем пути прозрачную пластинку. Часть света от нее отразится, часть пройдет через нее. Из волновой теории следует, что амплитуды падающей, проходящей и отраженной волн будут различны. Если мы будем теперь каким бы то ни было образом связывать энергию квантов ε с амплитудами волн, то мы придем к заключению, что энергия квантов в этих трех пучках различна. Но, согласно (1.1), нельзя изменить энергию кванта, не изменив частоты: часть кванта всегда «окрашена» иначе, нежели исходный квант.

Поэтому предположение о том, что энергия кванта может определяться амплитудой, ведет к тому, что цвет падающего, отраженного и проходящего пучка должен бы оказаться различным, чего на самом деле при прохождении через прозрачное тело, конечно, не получается.

Несостоятельно также и допущение, что квант света представляет собой частицу, находящуюся где-то в пространстве, нечто вроде «поплавка» на волне.

Квант света по самому определению (уравнения (1.1) и (1.2)) ассоциируется с монохроматической плоской волной. Такая волна представляет собой чисто периодический процесс, бесконечный как в пространстве, так и во времени. Предположение, что квант где-то находится, противоречит совершенной периодичности волны: синусоидальная волна, будучи как-то деформированной, уже не есть

одна синусоидальная волна, а есть суперпозиция различных синусоидальных волн.

Таким образом, принимая законы сохранения (1.3) и (1.4), мы должны согласиться с недостаточностью классических понятий для выражения явлений, имеющих место в атомном мире. Свет имеет двойственную природу и обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами.

Современная квантовая теория электромагнитного поля позволяет учесть оба эти аспекта, но изложение ее выходит за рамки нашей книги, посвященной нерелятивистской механике микрочастиц.

§ 2. Опытная проверка законов сохранения энергии и импульса для световых квантов

Как показал А. Эйнштейн, закон сохранения (1.3) позволяет истолковать загадочные с классической точки зрения закономерности фотоэлектрического эффекта. Суть этого эффекта заключается в испускании металлами электронов под действием света, падающего на поверхность металла [1]).

Наблюдающиеся здесь закономерности исключают классическое толкование. Опыт показывает, что скорость фотоэлектронов зависит исключительно от частоты света ω (для данного металла) и совершенно не зависит от интенсивности падающего света. Последняя определяет только число электронов, испускаемых металлом в единицу времени.

Как бы хитроумно ни была придумана модель этого явления, приращение скорости электрона, согласно уравнению Ньютона, пропорционально действующей силе. Последняя равна произведению заряда электрона e на напряженность поля световой волны $\mathscr{E}$ (действием магнитного поля волны можно пренебречь). Таким образом, приобретаемая электроном скорость должна быть пропорциональна $\mathscr{E}$, а энергия — пропорциональна $\mathscr{E}^2$, т. е. интенсивности света, чего на самом деле не наблюдается. А. Иоффе и Добронравов (1907) показали, что и при слабых интенсивностях можно наблюдать фотоэффект, причем оказывается, что электроны излучаются металлом по законам статистики, так что только среднее число электронов пропорционально интенсивности падающего пучка. Особенно важны были результаты опытов Р. Милликена (1916), строго доказавшего, что энергия испускаемых в фотоэффекте электронов полностью определяется частотой света, но не его интенсивностью.

Этот результат становится очевидным, если применить к фотоэффекту закон сохранения энергии (1.3). Допустим, что на поверх-

[1]) Закономерности фотоэффекта исследовались первоначально А. Г. Столетовым, В. Хальваксом, А. Риги.

ность металла падает монохроматический свет частоты ω. Так как для извлечения электронов из металла следует затратить некоторую работу, которую мы обозначим через χ (ее называют работой выхода электронов из металла), то первоначальную энергию электрона в металле следует считать равной $-\chi$. Квант света при фотоэффекте поглощается полностью, т. е. $\hbar\omega' = 0$. Энергия же электрона E после поглощения кванта света равна $m_0v^2/2$, где m_0 — масса электрона, а v — его скорость после вылета из металла. Следовательно, уравнение (1.3) в рассматриваемом случае принимает вид [1])

$$\hbar\omega - \chi = \frac{m_0v^2}{2}. \tag{2.1}$$

Это и есть известное уравнение А. Эйнштейна (1905) для фотоэффекта.

Согласно этому уравнению энергия фотоэлектрона $m_0v^2/2$ линейно возрастает с частотой света ω. Если измерять энергию электрона тормозящим потенциалом V так, что $eV = m_0v^2/2$ (как это делал Милликен), то наклон прямой на графике (V, ω) должен определяться величиной $\hbar/e$. Зная заряд e, определяя из опыта наклон, можно найти $\hbar$. Милликен показал, что значение $\hbar$ получается то же, что и из теории черного излучения. Тем самым была доказана справедливость уравнения (1.3) применительно к фотоэффекту.

В настоящее время уравнение Эйнштейна является одним из основных уравнений, лежащих в основе теории электронных приборов.

Совокупность уравнений (1.3) и (1.4) была экспериментально обоснована А. Комптоном (1922), изучившим зависимость частоты рассеянных рентгеновских лучей от угла рассеяния. В качестве веществ, рассеивающих лучи, А. Комптон брал вещества, в которых электроны слабо связаны с атомом (парафин, графит). Так как энергия кванта рентгеновских лучей велика, то при расчете можно пренебречь энергией электрона в атоме (по крайней мере, для электронов в верхних оболочках атома) и рассматривать электроны как свободные, покоящиеся частицы. Соответственно этому начальную энергию электрона E и его импульс $\mathbf{P}$ будем считать равными нулю.

После столкновения с квантом рентгеновских лучей энергия электрона может оказаться очень большой, поэтому мы применим формулы теории относительности, учитывающие зависимость массы частицы от ее скорости. Согласно теории относительности кинети-

[1]) Уравнение (1.4) в этом случае не имеет значения, так как оно просто утверждает, что импульс кванта света передается всему куску металла в целом.

ческая энергия электрона, движущегося со скоростью v, равна

$$E' = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - m_0 c^2, \tag{2.2}$$

где m_0 — масса покоя и c — скорость света, а импульс равен

$$\mathbf{P}' = \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \tag{2.3}$$

Подставляя эти значения в (1.3) и (1.4) и имея в виду, что $E = 0$, $\mathbf{P} = 0$, мы получим

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right), \tag{2.4}$$

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}' + \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}. \tag{2.4'}$$

Здесь ω и $\mathbf{k}$ — частота и волновой вектор падающего излучения, а ω' и $\mathbf{k}'$ — эти же величины для рассеянного излучения.

Из первого уравнения непосредственно следует, что $\omega > \omega'$. Следовательно, рассеянное излучение должно обладать большей длиной волны, нежели падающее. Этот вывод подтверждается опытами Комптона, в то время как по классической теории частота рассеянного света должна равняться частоте падающего (рэлеевское рассеяние).

Из уравнений (2.4) и (2.4') следует один важный вывод: свободный электрон не может поглощать, а может только рассеивать свет. Действительно, полное поглощение означало бы, что $\omega' = 0$ (и $k' = 0$). Тогда из (2.4') следует, что $\mathbf{k}$ и $\mathbf{v}$ одинаково направлены. Поэтому (2.4') можно записать в скалярной форме

$$\hbar k = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Комбинируя это уравнение с уравнением (2.4), получаем, что для поглощения

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}},$$

откуда $\beta = 0$, что приводит к $k = 0$. Этим и доказывается невозможность поглощения.

Рассмотренный выше фотоэффект, при котором квант поглощается целиком, возможен лишь по той причине, что электрон связан с металлом, что выражается в необходимости затратить работу χ для его вырывания, и дает возможность передать импульс металлу.

Для того чтобы иметь возможность проверить уравнения (2.4), Комптону предстояла задача определить из них, как зависит частота рассеянного света ω' от угла рассеяния θ. На рис. 1 линия OA изображает направление распространения пучка первичных рент-

геновских лучей. Направление OC есть направление, по которому наблюдают рассеянные электронами лучи. Построенный на рис. 1 параллелограмм представляет импульс падающего кванта $\hbar\mathbf{k}$ как сумму импульсов рассеянного кванта $\hbar\mathbf{k}'$ и импульса электрона $\mathbf{P}'$. Угол θ есть угол рассеяния, а угол α есть угол между импульсом первичного кванта и импульсом получившего толчок электрона, так называемого «электрона отдачи». Для нахождения связи между углом θ и величиной рассеянного кванта $\hbar\omega'$ спроектируем второе уравнение (2.4′) на две взаимно перпендикулярные оси OA и OB. Замечая, что $|\mathbf{k}| = \omega/c$, а $|\mathbf{k}'| = \omega'/c$, получим

$$\frac{\hbar\omega}{c} = \frac{\hbar\omega'}{c}\cos\theta + \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\alpha,$$

$$0 = \frac{\hbar\omega'}{c}\sin\theta - \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\alpha.$$

Исключая из этих уравнений путем несложных алгебраических выкладок β и угол α, получим

$$\omega - \omega' = \frac{2\hbar}{m_0 c^2}\omega\omega'\sin^2\frac{\theta}{2}.$$

Заменяя здесь ω через $2\pi c/\lambda$, ω' — через $2\pi c/\lambda'$, легко находим изменение длины волны

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi\hbar}{m_0 c}\sin^2\frac{\theta}{2}. \qquad (2.5)$$

Эта формула была впервые получена Комптоном. Меняя угол, под которым наблюдалось рассеянное излучение, и измеряя изменение длины волны $\Delta\lambda$, Комптон и Ву сравнили результаты своих экспериментов с предсказаниями теории по формуле (2.5) и получили полное согласие.

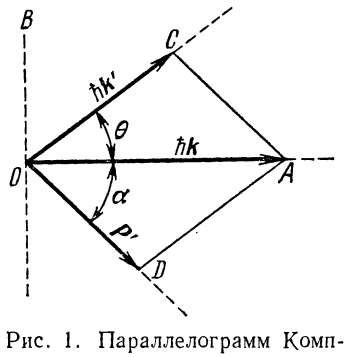


Рис. 1. Параллелограмм Комптона.

Таким образом, опыты Комптона являются прямым подтверждением существования импульса у кванта света, величина которого определяется формулой (1.2).

Заметим, что снимки, полученные в камере Вильсона, позволяют установить направление вылета рассеянного при комптон-эффекте кванта, а также путь и энергию электрона отдачи и тем самым позволяют как бы воочию видеть сложение импульса электрона и кванта света, приведенное нами на рис. 1.

Встречающаяся в формуле (2.5) величина $\Lambda = \hbar/m_0 c = 3{,}9\times$ $\times 10^{-11}$ *см* носит название комптоновской длины. Эта длина имеет

фундаментальное значение в релятивистской теории электрона, являясь одним из масштабов, свойственных микромиру. Зная $\Delta\lambda$ (2.5), можно определить $\hbar$, так что эффект Комптона дает еще один метод нахождения $\hbar$.

Явления, в которых постоянная Планка играет существенную роль, называются квантовыми. Каждое из них может служить для определения постоянной $\hbar$.

Как и следует ожидать, квантовое явление не может быть истолковано классически. Согласно классической теории, предполагающей непрерывность обмена энергией между полем и микросистемами, $\hbar = 0$, и никакого смещения частоты при рассеянии света на свободном электроне не должно получиться ($\Delta\lambda$ пропорционально $\hbar$, см. (2.5)). Прямой расчет по классической теории приводит именно к такому результату. Под действием переменного поля частоты ω электрон совершает вынужденное колебание с той же частотой. Таким образом возникают колебания заряда e с частотой ω. Подобные колебания порождают переменное поле той же частоты (в силу линейности уравнений поля); следовательно, рассеянное излучение имеет ту же частоту, что и падающее.

§ 3. Атомизм

В микромире мы встречаемся с рядом простейших, как принято говорить, элементарных частиц.

В последние десятилетия, в результате экспериментальных исследований на ускорителях, был открыт обширный мир такого рода частиц. Подавляющее большинство этих частиц нестабильно. Они распадаются, превращаясь, в конце концов, в стабильные частицы. Стабильных частиц всего пять: протон p, электрон e, нейтрино электронное ν_e, нейтрино мюонное ν_μ и фотон γ. Если учесть их античастицы $\tilde{p}$, $\tilde{e}$, $\tilde{\nu}_e$, $\tilde{\nu}_\mu$ (фотон не имеет античастицы), то стабильных частиц будет девять.

В табл. 1 приведены характеристики некоторых элементарных частиц, имеющих относительно большое время жизни.

Масса, заряд и другие свойства всех экземпляров элементарных частиц одного рода совершенно тождественны. Единственные изменения элементарных частиц, которые с достоверностью известны в современной физике, заключаются в превращении одного сорта частиц в другой. При этом частицы либо уничтожаются, либо возникают как целое.

Это не означает, что «элементарные» частицы бесструктурны. На самом деле, в настоящее время нет сомнений в том, что они имеют сложную внутреннюю структуру [1]). Название «элементарные» отражает лишь тот факт, что в очень широком круге явлений

[1]) См. § 136.

Таблица

Свойства элементарных частиц

Название	Символ	Масса m, *Мэв*	Заряд e	Спин σ	Время жизни, *сек*
Фотон	γ	0	0	1	∞
Нейтрино электронное	ν_e	0	0	1/2	∞
Нейтрино мюонное	ν_μ	0	0	1/2	∞
Электрон	e	0,51	-1	1/2	∞
Мюон	μ	105,66	-1	1/2	$2{,}20 \cdot 10^{-6}$
Пионы	π^+ π^0 π^-	139,57 134,96 139,57	$+1$ 0 -1	0 0 0	$2{,}60 \cdot 10^{-8}$ $0{,}84 \cdot 10^{-16}$ $2{,}60 \cdot 10^{-8}$
Каоны	K^+ K^- K_S^0 K_L^0	493,71 493,71 497,70 497,70	$+1$ -1 0 0	0 0 0 0	$1{,}24 \cdot 10^{-8}$ $1{,}24 \cdot 10^{-8}$ $0{,}89 \cdot 10^{-10}$ $5{,}18 \cdot 10^{-8}$
Протон	p	938,28	$+1$	1/2	∞
Нейтрон	n	939,57	0	1/2	918 ± 14
Λ-гиперон	Λ^0	1115,60	0	1/2	$2{,}58 \cdot 10^{-10}$
Σ-гипероны	Σ^+ Σ^0 Σ^-	1189,37 1192,48 1197,35	$+1$ 0 -1	1/2 1/2 1/2	$0{,}80 \cdot 10^{-10}$ $< 1 \cdot 10^{-14}$ $1{,}48 \cdot 10^{-10}$
Каскадный гиперон	Ξ^- Ξ^0	1321,29 1314,9	-1 0	1/2 1/2	$1{,}65 \cdot 10^{-10}$ $2{,}96 \cdot 10^{-10}$
Ω-гиперон	Ω^-	1672,2	-1	3/2	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$
ψ-частицы	ψ_1 ψ_2	3095 3684	0 0	1 1	$0{,}9 \cdot 10^{-20}$ $0{,}3 \cdot 10^{-20}$

эти частицы можно рассматривать как бесструктурные объекты, имеющие некоторые глобальные характеристики (массу, заряд, спин и т. д.).

В нашем курсе, посвященном нерелятивистской квантовой механике, мы будем иметь дело лишь с такими процессами, при которых изменение энергии частиц много меньше их собственной энергии покоя $E_0 = mc^2$. Процессы, при которых происходят превращения и возбуждения элементарных частиц, выходят за рамки нерелятивистской механики [1]).

Существованием элементарных частиц не исчерпывается атомизм, свойственный микромиру и составляющий его важнейшую отличительную черту. Сложные частицы, образованные из элементарных частиц (например, молекулы, атомы, ядра атомов), также обладают атомистическими свойствами.

Эти свойства обусловлены двумя обстоятельствами. Во-первых, *каждый сорт сложных частиц образуется из вполне определенных элементарных частиц* (например, атом водорода образуется из одного протона и одного электрона; ядро урана 238 из 92 протонов и 146 нейтронов и т. д.). Во-вторых, *внутренние состояния сложных частиц прерывны*: для каждой сложной частицы существует своя последовательность вполне определенных возможных состояний, каждое из которых отделено от другого скачкообразными изменениями. Благодаря этому далеко не всякое воздействие может перевести сложную систему, например, из состояния с наименьшей энергией, так называемого нормального состояния, в соседнее — «возбужденное».

Если энергия внешнего воздействия недостаточна для того, чтобы вызвать переход системы из нормального состояния в возбужденное, то по прекращении внешнего воздействия система окажется в том же состоянии, в каком она была до применения этого воздействия (в «нормальном» состоянии). В силу этого атомные системы, подвергаясь какому-либо внешнему воздействию, остаются в широких пределах такими же, какими они были до воздействия, или переходят в новые, вполне определенные состояния. Именно такая скачкообразность в изменении состояния сложных атомных систем была той физической (правда, в явном виде неизвестной) причиной, которая приводила химиков к представлению о неделимости атомов, а физикам позволяла рассматривать атомы в кинетической теории как неизменные материальные точки. Эти неизменность и неделимость соблюдаются лишь до той поры, пока внешние воздействия не достигнут той степени интенсивности, при которой

---

[1]) Фотоны и нейтрино имеют массу покоя $m_0 = 0$. Поэтому они при всех энергиях являются релятивистскими частицами и не могут изучаться методами нерелятивистской квантовой механики. Подробнее о границах применимости квантовой механики см. § 141.

окажутся возможными переходы сложной частицы в соседние энергетические состояния.

Благодаря тождественности признаков элементарных частиц и прерывности состояний сложных, частицы микромира не имеют индивидуального «лица». На характерных признаках электрона или атома водорода не отражаются происходившие с ними события.

В отличие от этого на макроскопической системе обычно в той или иной мере запечатлена ее история с тем большей полнотой, чем сложней система.

Прерывность состояний, свойственная микросистемам, доказывается опытным путем. Франк и Герц (1913—1916) пропускали поток электронов, т. е. электрический ток, через пары ртути. Оказалось, что протекающий ток в зависимости от энергии электронов имеет максимумы и минимумы, изображенные на рис. 2.

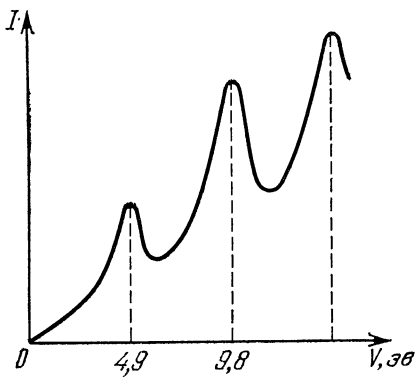


Рис. 2. Результаты классического опыта Франка и Герца.

Первоначально, пока энергия электронов не превосходит 4,9 *эв*, пучок электронов проходит через пары ртути, не теряя энергии (на самом деле при столкновении электрона с атомом ртути, как с целым, происходит некоторый обмен энергией; однако ввиду того, что масса атома ртути во много раз превышает массу электрона и удар происходит упруго, этим обменом энергий можно пренебречь), и поэтому ток растет с ростом напряжения. Но как только достигается энергия в 4,9 *эв*, ток падает благодаря тому, что электроны начинают терять энергию при столкновении с атомами ртути, изменяя их внутреннее состояние.

Этим и доказывается прерывность возможных значений внутренней энергии атома ртути: *энергия состояния атома ртути, ближайшего к нормальному, превышает его энергию на* 4,9 *эв*.

Штерну и Герлаху удалось показать, что и вращательный импульс (момент количества движения) атомов имеет подобно энергии также только некоторые дискретные значения. Штерн и Герлах (1921) измеряли магнитный момент атомов. Этот магнитный момент обусловлен внутриатомными токами, и так как последние вызываются движением электронов, то между магнитным моментом атома и вращательным импульсом существует связь, которая будет нами рассмотрена в §§ 53 и 64. Сущность опытов Штерна и Герлаха заключалась в том, что они пропускали узкий пучок атомов в неоднородном магнитном поле. Если атом имеет магнитный момент $\mathfrak{M}$,

то в магнитном поле напряженности $\mathcal{H}$ он получит потенциальную энергию, равную

$$U = -\mathfrak{M}\mathcal{H} = -\mathfrak{M}\mathcal{H}\cos\alpha,$$

где α — угол между направлением магнитного поля и направлением магнитного момента атома. Сила, действующая на атом со стороны неоднородного поля (если оно меняется по направлению оси OZ), равна

$$F = -\frac{\partial U}{\partial z} = \mathfrak{M}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z}\cos\alpha.$$

Градиент поля был направлен перпендикулярно к пучку атомов, и следовательно, сила F вызывала отклонения атомов от первоначального направления движения. Если бы были возможны все ориентации магнитного момента атома (т. е. любые α), как это следует из классических представлений, то сила F принимала бы все значения от $-\mathfrak{M}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z}$ до $+\mathfrak{M}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z}$. Различные атомы отклонялись бы различно, и при попадании пучка на экран мы получили бы размытое изображение щели, ограничивающей пучок. На самом деле получается два резких изображения щели (рис. 3). Этот результат опыта показывает, что возможны лишь две дискретные ориентации магнитного момента атома: $\cos\alpha = \pm 1$. Далее, вычисление показывает, что величина отклонения пучков соответствует значению магнитного момента атома $\mathfrak{M}$, равному

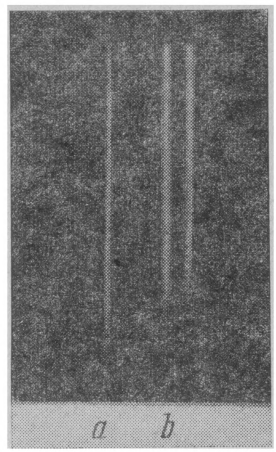


Рис. 3 Расщепление пучка паров натрия в магнитном поле.

a — в отсутствие поля, *b* — в присутствии поля.

$$\mathfrak{M}_B = \frac{e\hbar}{2\mu c} = 9 \cdot 10^{-21}\frac{эрг}{гс},$$

где e — заряд электрона, μ — его масса, c — скорость света. Это значение было впервые теоретически найдено Н. Бором из элементарной квантовой теории и называется магнетоном Бора. Оно является как бы квантом магнитного момента.

Явление, открытое Штерном и Герлахом, называют пространственным квантованием, так как речь идет о дискретности ориентаций магнитного момента относительно магнитного поля. На основании упомянутой связи между вращательным импульсом и магнитным моментом можно сказать, что опыты Штерна и Герлаха доказывают также прерывность возможных значений вращательного импульса.

Впоследствии мы покажем (гл. X), что наблюдавшийся Штерном и Герлахом магнитный момент атома обусловлен не орбитальным движением электрона (как это первоначально думали), а собственным магнитным моментом, присущим самому электрону [1]).

С интересующей нас сейчас общей точки зрения опыты Штерна и Герлаха показывают, что магнитный момент атома в целом имеет квантовые, дискретные значения. Таким образом, эти опыты приносят новое доказательство прерывности, свойственной возможным состояниям атома.

Мы хотели бы еще обратить внимание на тот факт, что дискретность атомных состояний оказывается также существенной совсем в другом круге явлений. Согласно общим принципам классической статистической механики средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы системы, находящейся в равновесии при температуре T, равна $^1/_2\ kT$, где $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*, есть п о с т о я н н а я Б о л ь ц м а н а. На этом основании, например, одноатомные газы имеют среднюю энергию на один атом $^3/_2\ kT$ и теплоемкость $^3/_2\ k$. Этот вывод теории хорошо подтверждается опытом. Однако он содержит неявное предположение, что атом представляет собой нечто вроде материальной точки, имеющей три степени свободы (соответственно трем координатам центра тяжести). Между тем хорошо известно, что, например, атом He состоит из трех частиц: ядра и двух электронов. Мы предполагаем, что эти электроны не способны отдавать или получать энергию и поэтому не участвуют в установлении теплового равновесия в газе. Это предположение не может быть обосновано классической механикой, так как согласно классической механике, если существует устойчивое движение с энергией E, то существует и движение с энергией, мало отличающейся от E, а это означает, что электроны атомов должны принимать и отдавать энергию при столкновениях атомов, т. е. должны участвовать в установлении равновесного распределения энергии. Напротив, с точки зрения квантовой теории, атом в широких границах действительно может рассматриваться как объект, обладающий только тремя степенями свободы. Согласно квантовой теории необходима конечная энергия ΔE, чтобы перевести атом из его нормального состояния в соседнее, возбужденное. Поэтому, если $\Delta E \gg {}^3/_2\ kT$, то при столкновениях атомов электроны не будут возбуждаться, и атомы будут вести себя как «твердые» материальные точки. Внутренние степени свободы будут «заморожены».

Со времени описанных опытов число экспериментальных доказательств прерывности состояний атомных систем выросло в необозримой степени.

[1]) Это относится к первым опытам Штерна и Герлаха с H и Ag в нормальных состояниях. В общем случае магнитный момент атома обусловлен как орбитальным движением электронов, так и собственным магнитным моментом этих электронов.

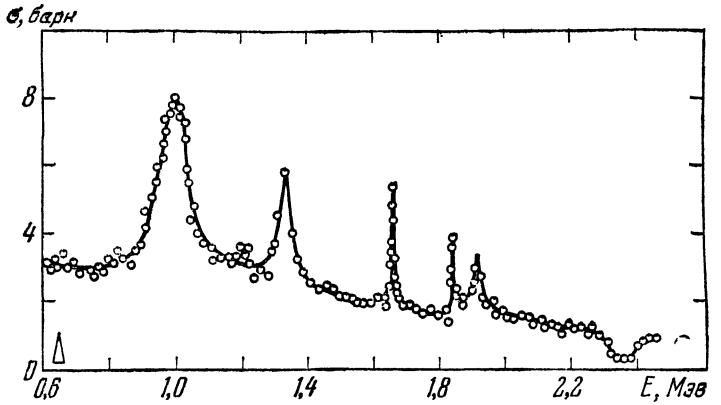


Рис. 4. Резонансы во взаимодействии нейтронов с ядром кислорода O^{16}.

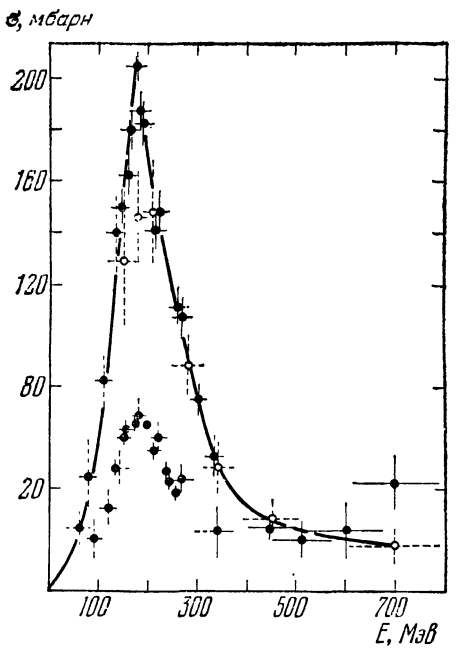


Рис. 5. Полное сечение взаимодействия π-мезонов с нуклонами.

Резонанс для π^+-мезонов в области энергии π-мезона около 200 *Мэв*.

Особенно много новых фактов принесло изучение атомного ядра. Было показано, что атомные ядра также обладают дискретной системой уровней. На рис. 4 приведено сечение взаимодействия нейтронов с ядром кислорода, как функция энергии нейтронов. Эта кривая имеет острые резонансные пики при определенных энергиях, указывающие на существование дискретных энергетических уровней в ядре.

В настоящее время хорошо известны резонансные явления и в элементарных частицах. Эти резонансы указывают на существование дискретных уровней в элементарных частицах. На рис. 5 приведен пример такого резонанса при рассеянии π-мезонов на протоне.

§ 4. Теория Бора

Для того чтобы описать рассмотренные в предыдущем параграфе прерывные свойства атомных систем, Н. Бор предложил видоизменить классическую механику, введя в закон движения постоянную Планка $\hbar$. Видоизменение заключалось в том, что Бор предположил, что не все движения, допускаемые классической механикой, реализуются в атомных системах, а лишь некоторые, избранные. Бор сформулировал особый рецепт выбора, который мы не предполагаем здесь рассматривать. С помощью этого рецепта удалось успешно найти возможные значения энергии атома водорода, но прием Бора оказался несостоятельным для более сложных атомных систем (например, для атома He). В применении к энергии атома гипотеза Бора (или, как ее называли, постулат Бора) означала, что энергия атома E может принимать лишь прерывные, квантовые значения

$$E = E_1,\ E_2,\ \ldots,\ E_n,\ \ldots,\ E_m,\ \ldots \tag{4.1}$$

Современная теория, как мы увидим, не нуждается в таком постулате и вообще не считает дискретность состояний обязательным признаком квантовой системы. Тем не менее для определенной области явлений постулат Бора и до сего времени является правильным, так как он может рассматриваться в этой области как прямое выражение опытных фактов.

Постулат Бора противоречит классической теории излучения, так как по этой теории возбужденный атом излучает непрерывно, и следовательно, его энергия может оказаться лежащей между дозволенными уровнями энергии. Поэтому Бор принял квантовую точку зрения (§ 1), согласно которой энергия излучается порциями — квантами света. Тогда, объединяя закон сохранения энергии с постулатом Бора о дискретности состояний атомов, мы получим написанный впервые Бором закон, связывающий частоты ω_{mn}, которые может испускать и поглощать атом (спектр атома) с кван-

товыми уровнями E_n, свойственными данному атому [1]), т. е.

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n. \tag{4.2}$$

Это уравнение есть не что иное, как *закон сохранения энергии при излучении и поглощении света*, и в старой теории Бора представляло один из постулатов его теории («правило частот» Бора). Разделив уравнение (4.2) на постоянную Планка, мы найдем, что частоты, поглощаемые или излучаемые квантовыми системами, всегда могут быть представлены в виде разности двух частот:

$$\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n, \quad \omega_m = \frac{E_m}{\hbar}, \quad \omega_n = \frac{E_n}{\hbar}. \tag{4.3}$$

Эти последние называются спектральными термами. Еще задолго до создания теории Бора Ритцем чисто эмпирически было установлено, что наблюдаемые частоты атомов могут быть представлены как разности термов («комбинационный принцип» Ритца). Поэтому (4.3) можно рассматривать и как математическую формулировку эмпирического правила Ритца.

В комбинационном принципе Ритца мы встречаемся с одним фундаментальным противоречием между классической теорией и опытом. Если электрон находится в атоме, то он совершает периодическое или квазипериодическое движение. В простейшем случае одномерного движения его координата $x(t)$ может быть разложена в ряд Фурье

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_n \cdot e^{in\omega_n t}, \tag{4.4}$$

где $\omega_n = n\omega_1$, а ω_1 есть частота основного тона, ω_n есть частота $(n-1)$-го обертона. Интенсивность I_n излучения частоты ω_n определяется амплитудой $(n-1)$-го обертона, т. е. величиной x_n (см. § 87). Частоты, согласно классической теории, могут быть расположены в строку

$$\omega = \omega_1, \ \omega_2, \ \ldots, \ \omega_n, \ \ldots \tag{4.5}$$

Так же могут быть расположены и соответствующие им интенсивности I_n или амплитуды x_n. Это очень общее следствие классической теории противоречит эмпирическому принципу Ритца, так как, согласно этому принципу, наблюдаемые на опыте частоты всегда определяются двумя числами n и m (номера термов) [2]), так что в строку располагаются не частоты, а термы ($\omega_n = E_n/\hbar$),

---

[1]) Для поглощения полагаем в (1.3): $\omega' = 0$, $E' = E_m$, $E = E_n < E_m$, $\omega = \omega_{mn}$, для излучения: $\omega' = \omega_{mn}$, $E' = E_n$, $E = E_m$, $\omega = 0$.

[2]) Если система обладает f степенями свободы, то каждый терм $\omega_n = E_n/\hbar$ будет характеризоваться группой чисел $(n_1, n_2, \ldots, n_f)$, а излучаемые частоты опять-таки двумя группами чисел: $(n_1, n_2, \ldots, n_f)$ и $(m_1, m_2, \ldots, m_f)$.

частоты же располагаются в квадратную таблицу («матрицу»):

$$\omega = \begin{vmatrix} 0 & \omega_{12} & \omega_{13} & \dots & \omega_{1n} & \dots \\ \omega_{21} & 0 & \omega_{23} & \dots & \omega_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_{m1} & \omega_{m2} & \omega_{m3} & \dots & \omega_{mn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \tag{4.6}$$

В подобную же таблицу можно расположить соответствующие интенсивности I_{mn} (или амплитуду колебаний x_{mn}).

Это противоречие можно было бы преодолеть, если предположить, что каждая из частот ω_{mn} является одним из основных тонов и соответствует своей особой степени свободы. Атом сопоставлялся бы таким образом роялю, каждая степень свободы — клавише. Но тогда мы должны были бы допустить существование огромного, в сущности неограниченного числа степеней свободы и тем самым еще более углубили бы противоречия между предсказаниями классической механики в отношении теплоемкости атомов и фактами.

В заключение отметим еще то обстоятельство, что теория Бора, хотя и позволяет по крайней мере в простейшем случае атома водорода, определить частоты ω_{mn}, т. е. спектр этого атома, но она ничего не говорит об интенсивностях излучения I_{mn} этих частот и соответствующих им коэффициентах поглощения. Вычисление этих интенсивностей представляло для теории Бора непреодолимую и принципиальную трудность. Были возможны лишь качественные суждения. Расчет по теории Бора атомов более сложных, чем атом водорода, также привел к принципиальным трудностям. Эти трудности были преодолены квантовой механикой.

В 1927 г. В. Гайзенберг предложил все величины, характеризующие внутриатомные движения, считать матрицами (подобными матрице (4.6)). С этой новой точки зрения координата электрона и его импульс должны изображаться матрицами x_{mn} и p_{mn}. На этом пути Гайзенберг нашел знаменитое «соотношение неопределенностей» и получил правильные значения для термов простейших квантовых систем. Его механика называлась «матричной» и вскоре слилась с другим, «волновым», направлением, которое развивали де Бройль и Е. Шредингер.

§ 5. Элементарная квантовая теория излучения

Элементарная теория излучения на основе квантовых представлений была создана Эйнштейном. Она имеет до некоторой степени феноменологический характер [1]). Тем не менее она позволяет,

---

[1]) Предположения Эйнштейна получают полное обоснование в современной квантовой электродинамике (см., например, А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, «Наука», 1969).

опираясь на современную квантовую механику, решить вопрос об интенсивностях излучения и поглощения света.

С квантовой точки зрения интенсивность испускания или поглощения электромагнитного излучения определяется вероятностью перехода атома из одного состояния в другое. Решение вопроса об интенсивностях сводится к вычислению этих вероятностей.

Рассмотрим два состояния какой-нибудь системы, например атома. Одно обозначим буквой m, а другое буквой n. Энергия первого состояния пусть будет E_m, а второго E_n. Для определенности предположим, что $E_m > E_n$, так что состояние m принадлежит более высокому квантовому уровню E_m, нежели состояние n, принадлежащее квантовому уровню E_n.

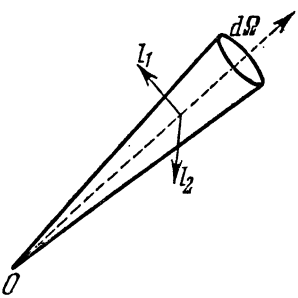


Рис. 6. Характеристики излучения.

l_1 и l_2 — два независимых направления поляризации.

Опыт показывает, что система может сама собой перейти из высшего состояния m в низшее n, испуская квант света $\hbar\omega = E_m - E_n$ с частотой $\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$, имеющий, кроме того, определенную поляризацию и распространяющийся внутри телесного угла $d\Omega$ (рис. 6). Любую поляризацию для заданного направления распространения света мы можем представить как сложение двух независимых поляризаций l_1 и l_2, перпендикулярных друг к другу. При переходе $E_m \to E_n$ может быть излучен квант света либо с поляризацией l_1, либо с поляризацией l_2. Поляризацию мы будем отмечать индексом α ($\alpha = 1,2$). Вероятность перехода $m \to n$ в 1 *сек*, с излучением кванта частоты $\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$ внутри телесного угла $d\Omega$ с поляризацией α, мы обозначим через

$$dW'_r = a^n_{m\alpha}\, d\Omega. \qquad (5.1)$$

Эту вероятность называют вероятностью «спонтанного» (самопроизвольного) перехода. Возможности такого перехода в классической теории соответствует излучение возбужденного осциллятора.

Если имеется излучение, окружающее атом, то оно оказывает воздействие на атом в двух отношениях. Во-первых, это излучение может поглощаться, причем атом будет переходить из низшего состояния n в высшее m. Вероятность такого перехода в 1 *сек* обозначим через dW_a. Во-вторых, если атом находится в возбужденном состоянии m, то внешнее излучение может способствовать переходу атома в низшее состояние n так, что вероятность излучения увеличится на некоторую величину dW''_r. Эту добавочную вероятность мы будем называть вероятностью индуцированного

(или вынужденного) перехода. Оба типа переходов имеют аналогию в классической теории: осциллятор, находящийся под влиянием внешнего излучения, может как поглощать, так и излучать энергию в зависимости от соотношения фазы его колебаний и фазы световой волны.

Согласно сказанному полная вероятность излучения равна

$$dW_r = dW'_r + dW''_r.$$

Вероятность поглощения dW_a и вероятность вынужденного излучения dW''_r по предположению Эйнштейна пропорциональны числу квантов света как раз того сорта, о поглощении и излучении которых идет речь. Определим это число.

Излучение может быть, вообще говоря, не монохроматическим, иметь различное направление распространения и разную поляризацию. Для определения характера излучения мы введем величину $\rho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\omega\, d\Omega$, дающую плотность энергии излучения, имеющего направление распространения в пределах телесного угла $d\Omega$, поляризацию α и частоту, лежащую в пределах ω, $\omega + d\omega$. Так как энергия кванта равна $\hbar\omega$, то число квантов света с частотой в пределах ω, $\omega + d\omega$, которые распространяются в телесном угле $d\Omega$ и имеют поляризацию α, равно (на 1 $см^3$)

$$\frac{\rho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\omega\, d\Omega}{\hbar\omega}.$$

На основании замечания о пропорциональности между числом квантов и вероятностями поглощения и вынужденного излучения мы можем положить

$$dW_a = b^m_{n\alpha}\rho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\Omega, \tag{5.2}$$

$$dW''_r = b^n_{m\alpha}\rho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\Omega. \tag{5.3}$$

Величины $a^n_{m\alpha}$, $b^m_{n\alpha}$, $b^n_{m\alpha}$ называются дифференциальными коэффициентами Эйнштейна. Они зависят только от рода систем, излучающих и поглощающих свет, и могут быть вычислены методами квантовой механики (см. § 88). Однако можно сделать некоторые общие заключения о свойствах этих коэффициентов без их вычисления.

Рассмотрим условия, при которых осуществляется равновесие между излучением и поглощением. Пусть число атомов, находящихся в возбужденном состоянии m, есть n_m, а число атомов, находящихся в низшем состоянии, — n_n. Тогда число квантов света, излучаемых в 1 *сек* при переходах $m \to n$, будет равно

$$n_m(dW'_r + dW''_r),$$

а число поглощаемых в 1 *сек* квантов при переходах $n \to m$, будет равно

$$n_n\, dW_a.$$

В условиях равновесия число актов поглощения должно равняться числу актов испускания, т. е.

$$n_n\, dW_a = n_m\,(dW'_r + dW''_r).$$

Подставляя сюда dW'_r из (5.1) и dW_a, dW''_r из (5.2) и (5.3), найдем после сокращения на $d\Omega$:

$$n_n b^m_{n\alpha}\rho_\alpha(\omega,\ \Omega) = n_m\left[b^n_{m\alpha}\rho_\alpha(\omega,\ \Omega) + a^n_{m\alpha}\right] \tag{5.4}$$

(причем $\omega = \omega_{mn}$).

Допустим, что мы имеем дело с тепловым равновесием. Тогда числа атомов в различных состояниях будут функциями температуры T. Вместе с тем и плотность излучения $\rho\ (\omega, \Omega)$ должна быть функцией температуры. Это будет плотность излучения, находящегося в равновесии с веществом при температуре T, т. е. плотность черного излучения.

Свойства черного излучения, как известно, не зависят от конкретных свойств вещества, с которым оно находится в равновесии. Поэтому все выводы, которые будут сделаны на пути исследования черного излучения, имеют общее значение. Именно этим обстоятельством и воспользовался Эйнштейн, чтобы установить соотношения между коэффициентами $a^n_{m\alpha}$, $b^m_{n\alpha}$, $b^n_{m\alpha}$ в общем виде.

Соотношение между числами атомов, находящихся в различных состояниях, мы можем определить с помощью статистики. Обычно (см., например, § 51) какому-нибудь квантовому уровню E_n отвечает несколько различных состояний квантовой системы. Число таких состояний f_n называют статистическим весом или степенью вырождения.

Согласно каноническому распределению, справедливому как для классических, так и для квантовых систем, число атомов N_n, находящихся в состояниях с энергией E_n, будет равно

$$N_n = \text{const}\cdot f_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \tag{5.5}$$

где k — постоянная Больцмана. Если нас интересует число атомов, находящихся в каком-либо одном из состояний, принадлежащих энергии E_n, то на основании того же распределения будем иметь

$$n_n = \frac{N_n}{f_n} = \text{const}\cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{5.5'}$$

Подставляя n_n и n_m из (5.5') в (5.4) и сокращая на общую постоянную, получим

$$e^{-\frac{E_n}{kT}} b^m_{n\alpha}\rho_\alpha(\omega,\ \Omega,\ T) = e^{-\frac{E_m}{kT}}\left[b^n_{m\alpha}\rho_\alpha(\omega,\ \Omega,\ T) + a^n_{m\alpha}\right], \tag{5.6}$$

причем мы ввели в ρ в качестве аргумента еще и температуру, так как при тепловом равновесии, как уже указывалось, плотность

равновесного излучения зависит от температуры. При $T \to \infty$ плотность излучения должна неограниченно возрастать, т. е. $\rho \to \infty$.

Из (5.6) при $T \to \infty$ получаем первое важное соотношение:

$$b^m_{n\alpha} = b^n_{m\alpha}. \tag{5.7}$$

На основании этого соотношения, замечая еще, что $E_m - E_n = \hbar\omega$, мы получаем из (5.6)

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \tag{5.8}$$

Чтобы определить отношение $\frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}}$, Эйнштейн остроумно воспользовался тем обстоятельством, что при высоких температурах, т. е. при $kT \gg \hbar\omega$, полученная квантовая формула (5.8) для плотности равновесного излучения должна переходить в классическую формулу Рэлея — Джинса. В самом деле, классическая формула для плотности равновесного излучения выводится в предположении, что излучение частоты ω может иметь сколь угодно малую энергию. По квантовой же теории наименьшая энергия такого излучения есть $\hbar\omega$. Если $kT \gg \hbar\omega$, то величину $\hbar\omega$ сможно считать малой, и тогда основная предпосылка классической теории будет выполнена. Из (5.8) при $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$, разлагая в ряд $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}$, получаем

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} \frac{kT}{\hbar\omega}. \tag{5.9}$$

С другой стороны, классическая формула Рэлея — Джинса дает для плотности равновесного излучения следующее выражение:

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^3} kT. \tag{5.10}$$

Как мы пояснили, для $kT \gg \hbar\omega$ обе формулы (5.8) и (5.10) должны совпадать. Поэтому, сравнивая (5.9) с (5.10), находим

$$\frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3 c^3}, \quad \hbar\omega = E_m - E_n. \tag{5.11}$$

Эта важная формула позволяет вычислить один коэффициент по другому, так как полученное отношение не зависит от рода вещества (как это и должно быть), а зависит только от частоты излучения.

Вставляя найденное отношение в (5.8), получаем окончательную формулу для плотности равновесного излучения:

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \tag{5.12}$$

§ 6. Черное излучение

Интегрируя $\rho_\alpha(\omega, \Omega, T)$ по полному телесному углу ($\Omega = 4\pi$) и суммируя по обеим поляризациям ($\alpha = 1,2$), мы получим плотность излучения $\rho(\omega, T)$, приходящуюся на интервал частоты ω, $\omega + d\omega$, независимо от направления распространения и поляризации.

Согласно (5.12) равновесное излучение изотропно, т. е. не зависит от направления распространения, и одинаково для обеих поляризаций. Поэтому мы получаем

$$\rho(\omega, T) = 8\pi\rho_\alpha(\omega, \Omega, T), \tag{6.1}$$

т. е. плотность равновесного излучения частоты ω при температуре T равна

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \tag{6.2}$$

Эта формула дает спектральное распределение энергии черного излучения и впервые была установлена Планком. На рис. 7 приведены графики этого распределения для разных температур T. В области $\hbar\omega \ll kT$ закон Планка совпадает с классическим законом Рэлея — Джинса, который для $\rho(\omega, T)$ имеет вид

$$\rho_{кл}(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2c^3}kT. \tag{6.3}$$

В области больших квантов $\hbar\omega \gg kT$, имея в виду, что $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \gg 1$, из (6.2) получаем

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \tag{6.4}$$

Формула Рэлея — Джинса выводится из рассмотрения света как непрерывных волн. Формула (6.4) может быть получена, если свет рассматривать как газ, состоящий из частиц с энергией, равной $\varepsilon = \hbar\omega$. Первая картина есть волновая картина света, вторая — корпускулярная картина. Обе картины являются недостаточными: формула Планка не соответствует ни той, ни другой.

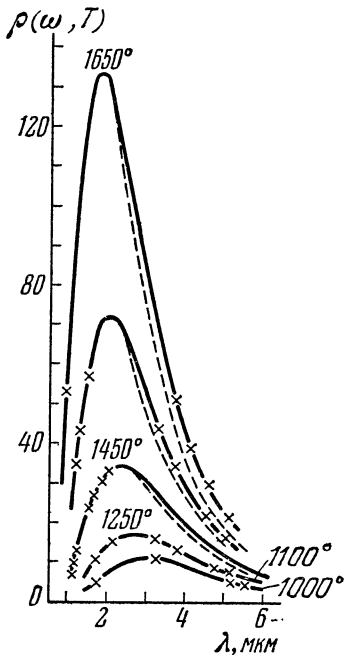


Рис. 7. Распределение энергии в спектре черного излучения для различных температур.

Легко видеть, что волновая картина применима в той области, где кванты света малы, а число их велико; напротив, корпускуляр-

ная картина справедлива в той области, где кванты велики, а число их невелико.

Действительно, число квантов в 1 $см^3$ в рэлеевской области ($\hbar\omega_1 \ll kT$) в интервале частот от ω_1 до $\omega_1 + d\omega$ есть

$$dN_1 = \frac{\rho_{кл}(\omega_1, T)\,d\omega}{\hbar\omega_1} = \frac{kT}{\pi^2 c^3}\,\frac{\omega_1}{\hbar}\,d\omega, \tag{6.5}$$

а в области $\hbar\omega_2 \gg kT$ (виновская область) оно равно

$$dN_2 = \frac{\omega_2^2}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega_2}{kT}}\,d\omega. \tag{6.5'}$$

Отношение dN_2 к dN_1 равно

$$\frac{dN_2}{dN_1} = e^{-\frac{\hbar\omega_2}{kT}} \cdot \frac{\hbar\omega_2^2}{kT\omega_1} \tag{6.6}$$

При $\hbar\omega_2 \gg kT$ $\frac{dN_2}{dN_1} \ll 1$.

§ 7. Волны де Бройля. Групповая скорость

Мы не предполагаем здесь следовать историческому развитию квантовой механики и, в частности, излагать тот, сам по себе не лишенный интереса путь аналогий между механикой и оптикой, который привел де Бройля и позднее Шредингера к установлению исходных пунктов волновой (или, как теперь чаще называют, квантовой) механики. Если не касаться тех сторон первоначальной теории, которые в настоящее время имеют лишь историческое значение, то основная мысль де Бройля заключается в распространении основных законов квантовой теории света (1.1) и (1.2) на движение частиц.

Именно, со всякой свободно движущейся частицей, имеющей энергию E и импульс $\mathbf{p}$, де Бройль связывает плоскую волну

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ce^{i(\omega t - \mathbf{kr})}, \tag{7.1}$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор произвольной точки пространства, t — время. Частота этой волны ω и ее волновой вектор $\mathbf{k}$ связаны с энергией и импульсом частицы теми же уравнениями, которые справедливы и для квантов света, т. е.

$$E = \hbar\omega, \tag{7.2}$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{7.3}$$

Это — основные уравнения де Бройля. Мы имеем здесь дело с историческим ходом идей, обратным тому, который ведет к квантовой теории света. Для света мы имели первоначально волновую картину

и в квантовой теории дополнили ее корпускулярной, вводя представления об импульсе и энергии кванта света. Напротив, для частиц (электронов, атомов и т. п.) мы имеем в качестве исходного пункта классическое представление о движении частиц и по идее де Бройля, переходя к квантовой теории, дополняем эту классическую корпускулярную картину представлениями волновой теории, связывая с движением частицы волновой процесс с частотой ω и длиной волны $\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|}$.

Подставляя в (7.1) ω и $\mathbf{k}$ из (7.2) и (7.3), мы получим новое выражение для волны (7.1), в котором будет в явной форме установлена связь частоты и длины волны с корпускулярными величинами: энергией частицы E и ее импульсом $\mathbf{p}$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ce^{i\left(\frac{Et}{\hbar} - \frac{\mathbf{pr}}{\hbar}\right)}. \tag{7.1'}$$

Такую волну мы будем называть волной де Бройля. Вопрос о природе этих волн и о толковании значения их амплитуды C мы отложим до следующей главы, так как этот вопрос вовсе не является простым.

На первый взгляд может показаться, что движение волны (7.1) не может иметь никакой связи с механическими законами движения частиц. Однако это не так. Чтобы усмотреть эту связь, обратимся к рассмотрению основных свойств волны де Бройля. Ради упрощения расчетов выберем направление оси OX, совпадающее с направлением распространения волны; тогда вместо (7.1) мы будем иметь

$$\psi(x, t) = Ce^{i(\omega t - kx)}. \tag{7.4}$$

Величина $\omega t - kx$ представляет собой фазу волны. Рассмотрим некоторую точку x, где фаза имеет определенное значение α. Координата этой точки определяется из уравнения

$$\alpha = \omega t - kx,$$

откуда видно, что значение фазы α будет с течением времени перемещаться в пространстве со скоростью u, которую мы получим, дифференцируя предыдущее равенство по t:

$$u = \frac{\omega}{k}. \tag{7.5}$$

Эта скорость называется фазовой. Если эта скорость зависит от k, а следовательно, и от длины волны λ (так как $\lambda = 2\pi/k$), то имеет место дисперсия волн. В отличие от электромагнитных волн, для волн де Бройля существует дисперсия в пустом пространстве. Это обстоятельство вытекает из уравнений де Бройля (7.2) и (7.3). Действительно, между энергией E и импульсом p существует определенная связь.

Именно, согласно теории относительности, при скорости частицы $v \ll c$ (c — скорость света), т. е. в области применимости ньютоновской механики, энергия свободно движущейся частицы равна

$$E = +\sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2} = m_0c^2 + \frac{p^2}{2m_0} + \dots, \tag{7.6}$$

где m_0 — масса покоя частицы [1]). Подставляя это значение в (7.2) и выражая p^2 через k^2, получим

$$\omega = \frac{m_0c^2}{\hbar} + \frac{\hbar k^2}{2m_0} + \dots \tag{7.7}$$

и, следовательно, $u = \omega/k$ есть функция k.

Перейдем теперь к установлению связи движения волны с движением частицы. Для этого мы рассмотрим не строго монохроматическую волну (7.4), имеющую вполне определенную частоту и длину волны $\lambda = 2\pi/k$, а почти монохроматическую волну, которую мы будем называть группой волн. Под группой волн мы будем понимать суперпозицию волн, мало отличающихся друг от друга по длине волны и направлению распространения. Для простоты мы рассмотрим группу из волн (7.4), распространяющихся в направлении OX. Согласно данному определению группы волн мы можем написать для колебания $\psi(x, t)$ следующее выражение:

$$\psi(x, t) = \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} c(k)\, e^{i(\omega t - kx)}\, dk, \tag{7.8}$$

где $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ есть волновое число, около которого лежат волновые числа волн, образующих группу (Δk предполагается малым).

Разлагая частоту ω как функцию k (см. формулу (7.7)) по степеням $k - k_0$, получим

$$\omega = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 (k - k_0) + \dots, \qquad k = k_0 + (k - k_0).$$

Взяв $k - k_0$ в качестве новой переменной интегрирования ξ и считая амплитуду $c(k)$ медленно меняющейся функцией k, найдем, что $\psi(x, t)$ может быть представлено в виде

$$\psi(x, t) = c(k_0)\, e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i\left[\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x\right]\xi}\, d\xi.$$

Выполняя простое интегрирование по ξ, найдем

$$\psi(x, t) = 2c(k_0)\, \frac{\sin\left\{\left[\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x\right]\Delta k\right\}}{\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x}\, e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} = c(x, t)\cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 x)}. \tag{7.9}$$

---

[1]) В нерелятивистской теории энергия всегда определяется вплоть до аддитивной постоянной. Поэтому энергию покоя частицы m_0c^2, при определении кинетической энергии, обычно опускают.

Так как под знаком синуса стоит малая величина Δk, то $c(x, t)$ будет медленно меняющейся функцией времени t и координаты x, поэтому $c(x, t)$ можно рассматривать как амплитуду почти монохроматической волны, а $(\omega_0 t - k_0 x)$ — как ее фазу. Определим координату x, где амплитуда $c(x, t)$ имеет максимум. Эту точку будем называть центром группы волн. Очевидно, искомый максимум будет находиться в точке

$$x = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t.$$

Отсюда следует, что центр группы будет перемещаться со скоростью V, которую мы найдем, дифференцируя предыдущее равенство по t; именно,

$$V = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0. \tag{7.10}$$

Эту скорость мы будем называть групповой скоростью (в отличие от скорости фазы, равной ω/k_0). Если бы рассматриваемые волны не обладали дисперсией, то мы имели бы $V = u$. В случае волн де Бройля из-за дисперсии $V \neq u$. Вычислим, пользуясь (7.7), групповую скорость V:

$$V = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m_0}.$$

Согласно (7.3) $\hbar k = p$, с другой стороны, $p = m_0 v$, где v — скорость частицы. Поэтому мы приходим к важному выводу:

$$V = v. \tag{7.11}$$

Итак, групповая скорость волн де Бройля равна механической скорости частицы v.

Полученные нами соотношения (7.10) и (7.11) могут быть легко выведены для распространения волн в любом направлении по отношению к осям OX, OY, OZ. Предоставляя этот вывод читателю, приведем здесь лишь окончательный результат:

$$V_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x} = \frac{\partial E}{\partial p_x}, \quad V_y = \frac{\partial \omega}{\partial k_y} = \frac{\partial E}{\partial p_y}, \quad V_z = \frac{\partial \omega}{\partial k_z} = \frac{\partial E}{\partial p_z},$$

или в векторной форме

$$\mathbf{V} = \nabla_{\mathbf{k}} \omega = \nabla_{\mathbf{p}} E = \mathbf{v}. \tag{7.11'}$$

Вычислим для двух случаев длину волны де Бройля. Из (7.3) следует, что

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \tag{7.12}$$

Ограничиваясь случаем малых скоростей $v \ll c$ и пользуясь равенством $E = \frac{p^2}{2m_0}$, мы получим

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_0 E}}. \tag{7.12'}$$

Эта формула позволяет вычислять длину волны λ, зная массу m_0 и энергию частицы E.

Применим эту формулу к электрону. В этом случае $m_0 = 9 \cdot 10^{-28}$ *г*. Выражая энергию электрона в *эв*, для чего положим $E = eV$, где e — заряд электрона, а V — ускоряющая электрон разность потенциалов, измеренная в вольтах, мы найдем

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}\ \text{Å} \tag{7.13}$$

Для $V = 1$ *эв* получаем $\lambda = 12{,}2$ Å, для $V = 10000$ *эв* получаем $\lambda = 0{,}122$ Å. Вычислим длину волны для молекулы водорода, имеющей энергию $6 \cdot 10^{-14}$ *эв*, что равно средней энергии молекулы водорода при температуре 300°. Масса молекулы равна $2 \cdot 1{,}66 \times \times 10^{-24}$ *г*. Подставляя эти величины в (7.12′), найдем $\lambda = 1$ Å.

Как видим, длина волны де Бройля очень мала; она тем меньше, чем больше энергия частицы и ее масса. Практически, например, совсем не удается получить длину волны λ, равную длине волны видимого света, так как уже с электронами, обладающими энергией в 1 *эв*, весьма трудно экспериментировать, а при $\lambda = 10^{-5}$ *см* мы имели бы дело с электронами, энергия которых равна всего лишь $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ *эв*.

В современных ускорителях получают частицы очень высоких энергий. Следовательно, такие ускорители можно рассматривать как источники волн крайне короткой длины. Если энергия частицы много больше энергии покоя $E \gg m_0 c^2$, то из (7.6) имеем $E \approx pc$ и, следовательно, длина волны в этом случае равна

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar c}{E}. \tag{7.14}$$

Для протонов или мезонов, при энергии $E = 10 \div 20$ *Гэв*, $\lambda = 1{,}26 \cdot 10^{-14} \div 6{,}3 \cdot 10^{-15}$ *см*. С помощью таких коротких волн можно изучать внутреннюю структуру элементарных частиц.

Идея о связи движения частицы с движением волны была столь чужда установившимся в механике представлениям, что казалась чистой фантазией, и только опыт мог заставить принять ее как ценный вклад в науку. В каких же явлениях следовало искать подтверждения или, напротив, опровержения представления о волновых явлениях при движении частиц? Независимо от природы волн существует совокупность явлений, присущих только волнам. Это — явления дифракции и интерференции. Оба явления обусловлены сложением волн с определенными фазами и амплитудами, и их существование вытекает из самой природы волнового движения. Поэтому для проверки идеи де Бройля следовало обратиться к опытам, в которых можно было бы обнаружить эти явления, оперируя с частицами. Из оптики известно, что явление дифракции только в том случае заметно, когда расстояние между штрихами дифракционной

решетки сравнимо с длиной волны дифрагирующих волн. Если делать опыты с электронами, то согласно приведенному выше расчету длина волны де Бройля по порядку величины равна 1 Å, а для атомов еще меньше. Поэтому условия для наблюдения дифракции электронов примерно таковы же, как и условия для наблюдения дифракции рентгеновских лучей, так что подходящей дифракционной решеткой могут быть лишь кристаллы, где расстояние между «штрихами» — атомами кристалла, по порядку величины равно 1 Å. Опыты, подтвердившие правильность точки зрения де Бройля, будут кратко изложены в следующем параграфе.

§ 8. Дифракция микрочастиц

Переходя теперь к изложению опытов, доказавших правильность идеи де Бройля, мы начнем с классических опытов Дэвиссона и Джермера (1927). Дэвиссон и Джермер изучали рассеяние пучка электронов на поверхности кристаллов. Наблюдая интенсивность пучков в зависимости от угла рассеяния, можно было заметить, что распределение электронов по углам весьма сходно с распределением интенсивности волн при дифракции. На рис. 8 схематически изображен опыт Дэвиссона и Джермера. Электронная пушка служила источником пучка электронов. Фарадеев цилиндр соединялся с гальванометром, и по силе тока можно было судить о количестве электронов, рассеянных поверхностью монокристалла под углом θ к первоначальному пучку, который падал нормально к поверхности.

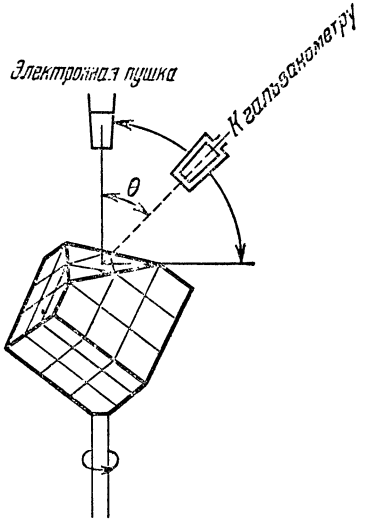


Рис. 8. Схема опыта Дэвиссона и Джермера по дифракции электронов.

Электроны небольшой энергии не проникают глубоко внутрь кристалла, поэтому значительная доля электронов рассеивается поверхностным слоем кристалла, так что дифракция происходит в основном от плоской дифракционной решетки, образованной атомами кристалла, расположенными на его поверхности. Согласно элементарной теории дифракции положение дифракционных максимумов определяется формулой

$$n\lambda = d \sin \theta, \tag{8.1}$$

где n — порядок дифракционного максимума, λ — длина волны дифрагирующих лучей, d — постоянная плоской поверхностной решетки кристалла, а θ — угол между нормалью к решетке и направлением рассеянного пучка. Зная энергию первичных электронов, падающих на кристалл (в опытах Дэвиссона и Джермера энергия электронов могла изменяться примерно от 30 до 400 *эв*), Дэвиссон и Джермер могли для каждой энергии вычислить длину волны λ по формуле де Бройля (7.13) и вычислить из формулы (8.1) положение максимума для рассеянных, «дифрагированных», электронов. Другой способ проверки формулы де Бройля мог заключаться в проверке справедливости (8.1) для электронов разной энергии. Подставляя в (8.1) λ из (7.13), мы найдем, что в случае правильности формулы де Бройля должно иметь место равенство

$$\sqrt{V}\sin\theta = \text{const} \qquad (8.2)$$

(если угол θ отвечает положению максимума интенсивности рассеянных электронов). И тот и другой путь привел Дэвиссона и Джермера к заключению о полной справедливости формулы де Бройля (7.12), связывающей длину волны λ с импульсом электронов p.

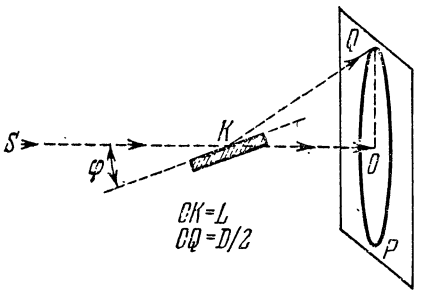


Рис. 9. Схема опытов Тартаковского и Томсона по дифракции электронов.

Дифракцию рентгеновских лучей удается наблюдать не только от монокристаллов, но и от поликристаллических образований, например, от кристаллических порошков (метод Дебая — Шеррера). Тартаковский и Томсон (1927) впервые применили этот метод к наблюдению дифракции электронов. В этом методе первичный пучок электронов пропускается через толщу пленки, имеющей поликристаллическую структуру (во избежание сильного поглощения электронов пленки берутся очень тонкими, около 10^{-5} *см*). В такой пленке отдельные монокристаллики расположены хаотическим образом. В этом методе луч пронизывает кристалл, и мы имеем дело с пространственной дифракционной решеткой. Условие Брегга — Вульфа для пространственной решетки имеет вид

$$n\lambda = 2d\sin\varphi, \qquad (8.3)$$

где d — постоянная пространственной дифракционной решетки, φ — угол между лучом и плоскостью решетки, n и λ имеют прежние значения. Если какой-либо из кристалликов пленки удовлетворяет этому условию (рис. 9), то на фотопластинке P мы получим пятно Q в точке падения на пластинку дифрагированного луча KQ. Так как кристаллики расположены хаотически, то среди них найдутся

и такие, что их положение будет отличаться от положения кристаллика K лишь поворотом вокруг оси SO, совпадающей с направлением падающего пучка. В результате на пластинке вместо пятна Q мы получим кольцо с радиусом OQ. Вообще каждому пятну при

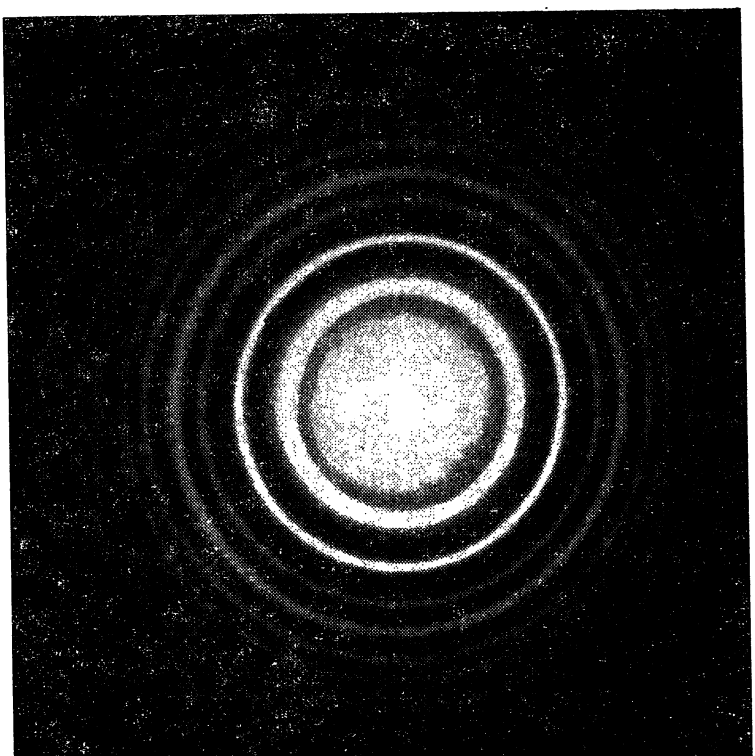


Рис. 10. Дифракция электронных лучей от тонкой серебряной пластинки.

Ускоряющее напряжение 36 *кэв*, длина волны де Бройля 0,0645 Å, экспозиция 0,1 *сек*.

дифракции от монокристалла в методе Дебая — Шеррера соответствует дифракционное кольцо. Легко вычислить диаметр (D) этих колец. Если расстояние от пластинки до пленки есть L, то

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{D}{2L}.$$

Комбинируя это равенство с (8.3), получим при малых углах φ:

$$n\lambda = d\frac{D}{2L}.$$

Подставляя вместо λ ее выражение через энергию электронов, по формуле де Бройля (7.13) мы найдем, что

$$D\sqrt{V} = \text{const}. \tag{8.4}$$

Справедливость этого соотношения была полностью подтверждена наблюдениями Тартаковского и Томсона.

В настоящее время достигнуто значительное усовершенствование методики проведения этих опытов, и дифракция электронов находит столь же успешное применение для анализа строения кристаллов (особенно их поверхностей), как и дифракция рентгеновских лучей. На рис. 10 мы приводим картину дифракции электронов на серебряной пленке («электронограмма»). Таким образом, реальность дифракции электронов не вызывает в настоящее время никаких сомнений.

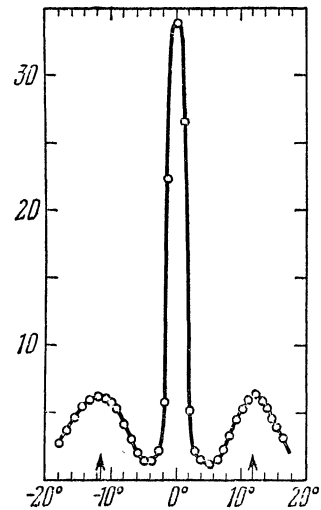


Рис. 11. Дифракция атомов Не на кристалле LiF.

Вопрос о применимости формулы де Бройля (7.12) к частицам, более сложным, нежели электрон, к атомам и молекулам является весьма принципиальным. Действительно, возможность применения ее к сложным системам означает, что волновые явления не являются результатом особенностей строения той или иной частицы, а имеют общую значимость, выражают общий закон движения микрочастиц.

Штерн и Эстерман поставили своей задачей проверить формулу де Бройля для атомов и молекул. Для этой цели они исследовали отражение Не и H_2 от кристаллов LiF. Меняя температуру «печи», служившей источником узкого пучка атомных или молекулярных лучей, экспериментаторы имели возможность менять энергию исследуемых частиц, а вместе с тем и длину волны де Бройля. Интенсивность рассеянного кристаллом пучка измерялась с помощью очень чувствительного манометра.

Опыты Штерна и Эстермана вполне подтвердили применимость формулы де Бройля к указанным сложным частицам. На рис. 11 приведено распределение интенсивности в рассеянном пучке атомов Не, отражающихся от кристаллов LiF при $T = 295°$. Угол 0° отвечает правильному отражению пучка Не от кристалла. Для этого угла имеем резкий максимум. Если учесть то простое обстоятельство, что размеры атома порядка расстояния между ионами решетки LiF, то уже наличие правильного отражения невозможно объяснить с точки зрения корпускулярной механики.

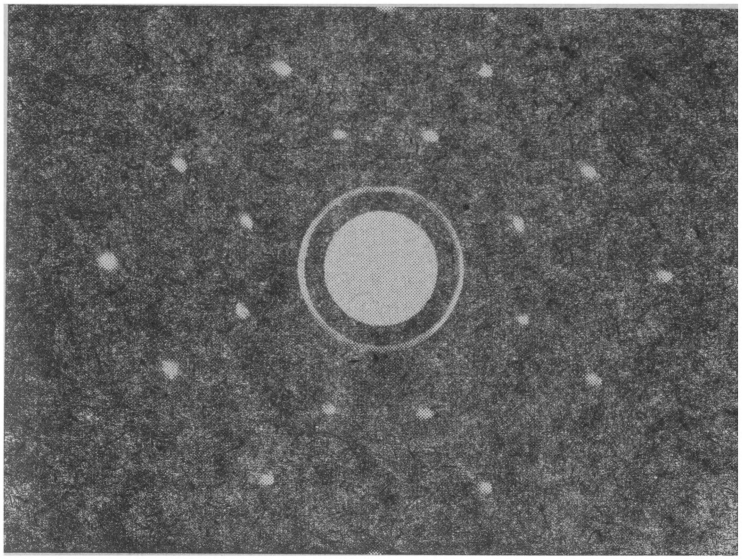


Рис. 12. Дифракция нейтронов (лауэграмма).

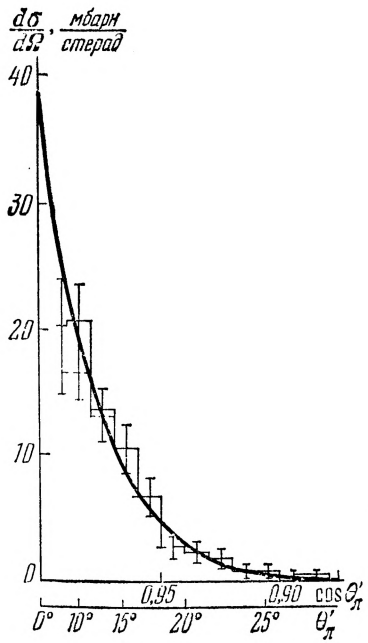


Рис. 13. Угловое распределение π-мезонов с импульсом 6,8 *Гэв/с*, упруго рассеянных на протонах

Рассеяние сильно направлено вперед и может быть понято как дифракционное рассеяние на сильно поглощающем шарике.

Помимо максимума, отвечающего правильному отражению, имеется еще два дифракционных максимума (спектры первого порядка). Положение их хорошо согласуется с вычисленным по формуле де Бройля. Подобный же результат получен для молекул H_2.

Дифракционные явления имеют место и для потока нейтронов. Из формулы (7.12), подставляя в нее массу нейтрона $m_0 = 1{,}66 \times \times 10^{-24}$ *г* и выражая энергию нейтрона в электрон-вольтах $E = eV$, получим выражение для длины нейтронных волн в виде

$$\lambda = \frac{0{,}285}{\sqrt{V}} \text{Å}. \tag{8.5}$$

Отсюда видно, что если энергия нейтронов составляет сотые доли электроновольта (так называемые «тепловые» нейтроны), то λ будет сравнима с постоянной решетки кристаллов. При этом условии легко получить дифракцию. Так как нейтроны, в отличие от электронов, но подобно рентгеновским лучам, мало поглощаются веществом, то с нейтронами можно воспроизвести дифракцию в объеме кристалла (трехмерная дифракция Лауэ). На рис. 12 показана объемная дифракция нейтронов на кристалле хлористого натрия.

Наконец, на рис. 13 приведена картина дифракции π-мезонов с энергией 7 *Гэв* на протоне [1]). Эта картина соответствует дифракции волн $\lambda \sim 10^{-14}$ *см* на сильно поглощающем шарике с радиусом $\sim 10^{-13}$ *см*.

Приведенные в этом параграфе факты с полной очевидностью показывают, что волновые свойства обнаруживают все частицы, независимо от их природы и строения, а формула де Бройля, связывающая импульс частицы с длиной волны, имеет всеобщую значимость.

---

[1]) Рис. 13 взят из работы Ван Ган-чан и др. (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна), ЖЭТФ 38, 426 (1960).

Глава II

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 9. Статистическое толкование волн де Бройля

Физический смысл волн, связанных по идее де Бройля с движением частиц, был раскрыт не сразу. Вначале были попытки рассматривать сами частицы как образования из волн, распределенные в некоторой области пространства. Интенсивность волны де Бройля рассматривалась в этой концепции как величина, характеризующая плотность среды, из которой образована частица. Это понимание волн де Бройля имело совершенно классический характер. Основанием для него служило то обстоятельство, что в некоторых, весьма частных случаях оказалось возможным (теоретически) построить волновые образования, движение которых совпадает с движением частицы, движущейся по законам классической механики. Примером таких образований может служить рассмотренная выше группа волн. Как было показано в § 7, центр группы волн движется как частица. Однако движение такой группы волн все же не вполне совпадает с движением частицы. Дело в том, что сама форма группы волн с течением времени изменяется. Именно, как будет показано в § 34, размеры группы возрастают: группа волн расплывается. Необходимость такого расплывания можно легко понять из факта существования дисперсии волн де Бройля в пустоте. Отдельные волны, из которых образована группа, распространяются с различной скоростью. Благодаря этому группа волн будет расплываться.

Таким образом, построенная из волн де Бройля частица будет неустойчива: даже при движении в пустом пространстве размеры ее будут все время возрастать неограниченно. Эта неустойчивость будет особенно разительна, если обратиться к случаю, когда частица движется в неоднородном пространстве, переходя из одной среды в другую. Примером такого случая являются классические опыты по дифракции частиц. Когда, например, в опыте Тартаковского — Томсона пучок частиц проходит тонкую фольгу, то он разделяется на систему конусообразных дифрагированных пучков. Если рас-

сматривать частицу, в данном случае электрон, как образование из волн, то первоначально мы должны отождествить с электроном падающую волну, размеры которой определяются диафрагмами прибора, а после прохождения фольги — всю систему дифрагированных волн. Каждый дифрагированный пучок должен был бы представлять некоторую долю электрона. Представим теперь себе, что мы поставили два прибора, регистрирующих попадание электронов (например, фотопластинки), причем в первый прибор направлен только первый дифрагированный пучок, а во второй прибор — только второй дифрагированный пучок. Тогда, если отождествлять с частицей всю систему дифрагированных волн, то мы должны прийти к заключению, что каждый из приемных аппаратов примет лишь часть частицы. Это и есть крайнее нарушение атомизма частицы, приводящее вышеизложенное понимание волн де Бройля к резкому противоречию с опытом.

В самом деле, частица всегда действует как целое, и обнаруживается в приборе вся частица, а вовсе не ее доля. В рассмотренном примере электрон попал бы либо на первый прибор, либо на второй (но не частью на первый и частью на второй).

В том, что простейшие частицы всегда действуют, как нечто *целое*, и заключается атомизм, наблюдаемый в явлениях микромира. Поэтому представление о частицах как об образованиях из волн де Бройля противоречит атомизму и должно быть отвергнуто.

Равным образом нельзя допустить, что сами волны являются образованием частиц или, точнее говоря, возникают в среде, образованной частицами. Опыт показывает, что дифракционная картина, возникающая на фотопластинке, не зависит от интенсивности падающего пучка частиц, а следовательно, и от плотности частиц в единице объема. Чтобы получить одну и ту же дифракционную картину, можно уменьшить интенсивность, но увеличивать экспозицию: важно лишь общее число прошедших частиц. Этот факт определенно показывает, что каждый из электронов дифрагирует независимо от других [1]). Поэтому существование волновых явлений нельзя связывать с наличием одновременно большого числа частиц.

Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, заметим, что волновые явления проявляются при движении электронов в атомах, где говорить о среде, образованной большим числом частиц, ни-

---

[1]) При очень больших плотностях в падающем пучке, благодаря кулоновскому взаимодействию, может получиться дополнительное рассеяние. Это, однако, имеет второстепенное значение для рассматриваемого вопроса: важно, что при малых интенсивностях волновые, интерференционные явления не исчезают. Это доказано прямыми опытами Л. Биберман а, Н. Сушкина и В. Фабриканта (ДАН 66, 185 (1949)) для электронов и опытами Л. Яноши для фотонов, см. L. Janossy and Sz. Naray, Hungarian Acad. of Sciences, Manuscript. Budapest, XII, Konkoly Thege ut, Hungary, 1957.

как не приходится. Действительно, такими свойствами обладают электроны, движущиеся в атомах, где число их совсем невелико (один в водороде, два в гелии и т. д.).

Правильное толкование волн де Бройля было найдено М. Борном на совсем другом пути. Чтобы уяснить основную мысль Борна, представим себе, что мы производим дифракцию электронов и регистрируем попадание «дифрагированных» электронов на фотопластинке. Пусть первоначально пропущено небольшое число электронов. Каждый из электронов, пройдя через дифракционный прибор (например, через фольгу), обнаружится в каком-нибудь месте фотопластинки и произведет там фотохимическое действие. Прохождение небольшого числа электронов даст на фотопластинке картину, похожую на мишень, простреленную плохим стрелком. Только при большом числе прошедших электронов выявляется регулярность в распределении электронов на фотопластинке и, наконец, образуется распределение, полностью отвечающее распределению интенсивностей при дифракции волн (например, система дифракционных колец, изображенная на рис. 10).

Такое поведение частиц привело Борна к статистическому толкованию волн де Бройля, позволяющему сочетать атомизм частиц с волновыми явлениями. Согласно статистическому толкованию *интенсивность волн де Бройля в каком-либо месте пространства пропорциональна вероятности обнаружить частицу в этом месте.* Так, например, если один дифрагированный пучок направляется на одну фотопластинку, а второй — на другую, то при большом числе прошедших через аппарат электронов количество электронов, попавших на каждую из пластинок, пропорционально интенсивности волн де Бройля, распространяющихся в направлении каждой из фотопластинок.

Если фотопластинку поместить так, что направление от дифракционного аппарата к пластинке совпадает с направлением дифракционного минимума (в этом направлении волны гасят друг друга), то частицы вовсе не будут попадать на такую фотопластинку. Если же речь идет не о большом числе электронов, а об одном, то интенсивность волн де Бройля указывает лишь вероятность попадания электрона, но вовсе не обязывает электрон к тому или иному поведению.

В таком понимании волны де Бройля не имеют ничего общего с волнами, рассматриваемыми в классической физике. Во всех «классических» волнах абсолютное значение амплитуды волны определяет физическое состояние. Если, например, амплитуда колебаний воздуха в одном случае всюду в два раза больше, чем в другом, то это означает вчетверо большую энергию колебаний и вместе с тем другое физическое состояние среды.

В случае волн де Бройля интенсивности определяют вероятности местонахождения частицы. Поэтому *важно лишь отношение*

интенсивностей в различных точках пространства, а не сама их абсолютная величина. Это отношение показывает, во сколько раз в одном месте пространства вероятнее обнаружить частицы, нежели в другом. Поэтому, если в одном случае интенсивность волн де Бройля в с ю д у вдвое больше, чем в другом случае, то физическое состояние частиц в обоих случаях одно и то же, так как при таком увеличении амплитуды волн отношения интенсивностей в различных областях пространства остаются неизменными.

Волны де Бройля дают, таким образом, статистическое описание движения микрочастиц: они определяют *вероятность обнаружения (локализации) частицы в данном месте пространства в данный момент времени* [1]).

§ 10. Вероятность местоположения микрочастицы

Обозначим через x, y, z координаты частицы. Согласно изложенному в § 9 точный смысл в x, y и z вкладывается следующей измерительной операцией: *величины x, y, z определяются как координаты той точки пространства, в которой локализуется частица*. Так, например, это будут координаты пятнышка на фотопластинке, получившегося в результате попадания на пластинку частицы, или например, координаты, определяющие положение щели, через которую прошла частица, и т. п.

Координаты пятнышка или щели могут быть определены путем откладывания твердого масштаба. Такое измерение координаты мы будем называть «п р я м ы м», так как *оно есть как раз то измерение, на котором покоится само макроскопическое определение понятия координаты частицы*. В тех случаях, когда подобное определение координаты частицы невозможно (например, если частица находится внутри атома), мы будем определять ее координаты посредством «к о с в е н н о г о» опыта [2]), т. е. *измеряя указанным выше путем координаты некоторой другой частицы, которая претерпела столкновение с интересующей нас частицей, и на основании этого измерения* получим сведения *о недоступных прямому измерению координатах частицы, находящейся в атоме*. Пример подобного «косвенного» измерения будет приведен в § 16.

Сформулируем теперь математически статистическую интерпретацию волн де Бройля. Заметим прежде всего, что слово «волны» мы употребляем сейчас весьма условно. Только в очень специальных случаях состояние частиц будет описываться простыми плоскими волнами. В общем случае то, что мы сейчас называем волнами

[1]) Впоследствии мы увидим, что, зная волну де Бройля, описывающую состояние частицы, можно найти вероятность не только местоположения частицы, но и вероятность любого результата измерения любой механической величины, относящейся к рассматриваемой частице.

[2]) Деление опытов на «прямые» и «косвенные» было введено Л. И. Мандельштамом.

де Бройля, может представлять собой весьма сложную функцию координат частицы x, y, z и времени t. Тем не менее и для этих сложных случаев мы будем употреблять термин волновая функция и обозначать последнюю буквой ψ [1]):

$$\psi = \psi(x, y, z, t). \tag{10.1}$$

Как было пояснено в § 9, на основании изложенных фактов *мы принимаем, что вероятность местонахождения частицы, определяется интенсивностью волн*, т. е. квадратом амплитуды ψ. Имея, однако, в виду, что ψ может быть комплексной величиной, а вероятность должна быть всегда действительной и положительной, мы будем брать за меру интенсивности не ψ^2, а квадрат модуля ψ, т. е. величину $|\psi|^2 = \psi^*\psi$, где через ψ^* обозначена величина, комплексно-сопряженная ψ [2]).

Далее следует заметить, что вероятность найти частицу в окрестности точки x, y, z зависит, конечно, от размеров выбираемой области. Рассматривая бесконечно малую область

$$x,\ x+dx;\quad y,\ y+dy;\quad z,\ z+dz,$$

мы можем считать ψ внутри этой области постоянной, а поэтому вероятность найти частицу следует считать пропорциональной объему этой области. Обозначим этот элемент объема через $dv = dx\,dy\,dz$.

Обозначая саму вероятность (бесконечно малую) нахождения частицы в элементе объема dv в окрестности точки x, y, z в момент времени t через $dW(x, y, z, t)$, мы можем записать статистическую трактовку волн де Бройля в виде следующего равенства:

$$dW(x, y, z, t) = |\psi(x, y, z, t)|^2\, dv. \tag{10.2}$$

Это равенство позволяет по известной волновой функции $\psi(x, y, z, t)$ вычислить вероятность местонахождения частицы $dW(x, y, z, t)$. Величину

$$w(x, y, z, t) = \frac{dW}{dv} = |\psi(x, y, z, t)|^2 \tag{10.3}$$

будем называть плотностью вероятности.

[1]) Укажем здесь, что для двух простых случаев мы уже знаем волновую функцию. Именно, для частиц, движущихся с заданным импульсом $\mathbf{p}$, волновая функция $\psi_{\mathbf{p}}$ есть монохроматическая плоская волна (7.1). Далее, нам известна функция для почти монохроматической волны, т. е. для группы волн (7.8). В ближайшем изложении мы будем оперировать с произвольными волновыми функциями, оставляя пока в стороне вопрос о том, как такие функции могут быть определены для заданных физических условий (см. § 28). Считая такое определение возможным, мы будем говорить, что ψ-функция описывает (статистически) состояние частицы.

[2]) В дальнейшем звездочка всегда будет означать комплексно-сопряженную величину.

Вероятность нахождения частицы в момент времени t в объеме V, согласно теореме сложения вероятностей, равна

$$W(V, t) = \int_V dW = \int_V w\, dv = \int_V |\psi(x, y, z, t)|^2\, dv. \qquad (10.4)$$

Если произвести интегрирование по всему объему, то мы получим вероятность того, что в момент времени t частица находится где-нибудь внутри этого объема. Это — вероятность достоверного события. В теории вероятностей принято вероятность достоверного события считать равной 1. Если принято это соглашение, то интеграл от $|\psi|^2$ по всему объему следует приравнять единице:

$$\int_V |\psi(x, y, z, t)|^2\, dv = 1. \qquad (10.5)$$

Это условие называется нормировкой, а функция ψ, удовлетворяющая этому условию, называется нормированной.

Нормировка может оказаться невыполнимой, если интеграл, взятый по всему объему от $|\psi|^2$, расходится, т. е. функция ψ квадратично не интегрируема. В физически реальных условиях движение частицы всегда происходит в ограниченном пространстве. Это ограничение обусловливается геометрическими размерами приборов и конечной скоростью движения частиц. Поэтому вероятность найти частицу отлична от нуля лишь в конечной области пространства, так что функция ψ должна быть интегрируема. Однако в ряде случаев приходится все же пользоваться некоторыми идеализациями, которые ведут к неинтегрируемым функциям. Простым примером таких функций является плоская волна (7.1). В то время как в действительности параллельный пучок всегда ограничен диафрагмами с боков и спереди своим фронтом, при достаточно больших размерах пучка, когда краевые эффекты не играют роли, мы можем рассматривать пучок как плоскую волну. Предполагается, что последняя занимает все пространство.

Из (7.1) следует, что $|\psi|^2 = |C|^2 = \text{const}$. Это означает, что одинаково вероятно частицу найти в любом месте. Нормировать к единице в этом случае нельзя. В дальнейшем мы дадим, однако, рациональную нормировку и для этого случая.

Второе замечание относится к зависимости от времени. Нормировка имеет смысл лишь постольку, поскольку она сохраняется во времени, т. е. равенство (10.5) должно иметь силу для *всех* моментов времени (иначе нельзя сравнивать вероятности, относящиеся к различным моментам времени). При рассмотрении законов изменения волновой функции во времени будет показано (§ 28), что нормировка действительно не меняется, т. е. что интеграл (10.5) от времени не зависит.

§ 11. Принцип суперпозиции состояний

В данных физических условиях частица может находиться в различных состояниях в зависимости от способа, каким она в эти условия попадает. Обращаясь к простейшему случаю свободного движения частицы без действия внешних сил и без взаимодействия с другими частицами, мы можем иметь дело с состояниями движения, различающимися как величиной, так и направлением импульсов. Каждое из этих состояний может быть реализовано само по себе. Однако существуют и более сложные случаи. Примером может служить дифракционный опыт Дэвиссона и Джермера, в котором падающий на кристалл пучок разбивается на систему дифрагированных пучков. После взаимодействия с кристаллом движение происходит опять-таки в пустом пространстве, но представляется уже целой совокупностью волн де Бройля, отличающихся друг от друга направлением распространения.

Направляя на поверхность кристалла пучок определенной длины волны λ, мы не можем получить какую-нибудь из дифрагированных волн, а получаем сразу всю совокупность этих волн (вместе с падающей), находящихся к тому же в определенных фазовых отношениях друг к другу и поэтому способных к интерференции. Вся эта совокупность волн представляет собой единое волновое поле и изображается одной волновой функцией ψ. Однако такое волновое поле является совокупностью простых волн де Бройля ψ_p, каждая из которых сама по себе может описывать возможное состояние движения частицы в пустом пространстве. В этом можно убедиться, если выделить с помощью диафрагмы из всего волнового поля ψ один из дифрагированных пучков и затем вторично подвергнуть его дифракции.

Мы говорим, что состояние, возникающее при дифракции частиц на поверхности кристалла, является с у п е р п о з и ц и е й (наложением) состояний свободного движения, описываемых простыми волнами де Бройля. Этот случай суперпозиции является частным выражением общего принципа суперпозиции состояний, составляющего одну из основ квантовой механики.

Принцип этот может быть сформулирован следующим образом: *если какая-либо система (частица или их совокупность) способна находиться в состоянии, изображаемом волновой функцией* ψ_1, *и в другом состоянии* ψ_2, *то она может находиться и в состоянии, изображенном волновой функцией* ψ, *такой, что*

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2,$$

где c_1 и c_2 — произвольные, вообще говоря, комплексные числа, определяющие амплитуды и фазы частных состояний ψ_1 и ψ_2. Отсюда следует, что если имеется ряд возможных состояний системы, отличающихся друг от друга значением какой-либо величины

(импульса, энергии, момента импульса и т. п.), которые изображаются волновыми функциями $\psi_1, \psi_2, \ldots$, то, согласно принципу суперпозиции, существует сложное состояние:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_n\psi_n + \ldots, \tag{11.1}$$

где $c_1, c_2, \ldots, c_n, \ldots$ — произвольные, комплексные амплитуды.

Если состояния, входящие в суперпозицию, отличаются друг от друга бесконечно мало, то вместо суммы (11.1) мы будем иметь интеграл.

Важным примером суперпозиции последнего рода является представление произвольного волнового поля $\psi(x, y, z, t)$ в виде суперпозиции волн де Бройля [1])

$$\psi_{\mathbf{p}}(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\frac{(Et - \mathbf{pr})}{\hbar}}. \tag{11.2}$$

Волновую функцию любого состояния можно написать в виде

$$\psi(x, y, z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int c(p_x, p_y, p_z, t)\,\psi_{\mathbf{p}}(x, y, z, t)\,dp_x\,dp_y\,dp_z, \tag{11.3}$$

где $c(p_x, p_y, p_z, t)$ — амплитуда волны де Бройля, имеющая импульс $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$.

Утверждение очевидно, так как (11.3) есть не что иное, как разложение $\psi(x, y, z, t)$ в тройной интеграл Фурье. Чтобы в этом убедиться, обозначим

$$\varphi(p_x, p_y, p_z, t) = c(p_x, p_y, p_z, t)\,e^{-i\frac{Et}{\hbar}}. \tag{11.4}$$

Тогда на основании (11.2) формула (11.3) может быть записана в виде

$$\psi(x, y, z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int \varphi(p_x, p_y, p_z, t)\,e^{i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{\hbar}} \frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{(2\pi\hbar)^{3/2}}. \tag{11.5}$$

Отсюда по известной теореме Фурье об обращении интеграла (11.5) мы находим для каждой функции ψ амплитуду φ, а вместе с тем и c:

$$\varphi(p_x, p_y, p_z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int \psi(x, y, z, t)\,e^{-i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{\hbar}} \frac{dx\,dy\,dz}{(2\pi\hbar)^{3/2}}. \tag{11.6}$$

Таким образом, мы видим, что *любое состояние можно рассматривать как суперпозицию волн де Бройля, т. е. состояний с заданным импульсом частицы* $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$.

---

[1]) Множитель $1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ введен из соображений нормировки, целесообразность которой вскоре выяснится (см. (12.6)).

§ 12. Вероятность импульса микрочастицы

Мы показали, как на основе статистического толкования волн де Бройля можно определить вероятность местонахождения частицы. Сейчас мы увидим, что принцип суперпозиции позволяет расширить статистическое толкование, так что оказывается возможным определить не только вероятность тех или иных значений координат частицы, но и вероятность тех или иных значений ее импульса $\mathbf{p}$.

Формулу де Бройля

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

мы будем рассматривать как *определение величины* $\mathbf{p}$, *которую в квантовой механике мы будем называть импульсом частицы* [1]). Следовательно, измерительные операции, которые определяют $\mathbf{p}$, таковы же, как и измерительные операции, необходимые для определения направления распространения волны и ее длины λ. Поэтому *прибором, измеряющим импульс частиц, может служить дифракционная решетка.* В самом деле, дифракционная решетка разлагает в спектр — разделяет волны с различными $\mathbf{k}$, а следовательно, вместе с тем и производит «сортировку» частиц по различным импульсам $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

Дифракционный опыт, позволяющий определить $\mathbf{k}$, мы будем рассматривать как «прямой» опыт, определяющий и импульс частицы $\mathbf{p}$.

Чтобы рассмотреть теперь вопрос об определении вероятности того или иного значения импульса частицы, обратимся к опыту по дифракции частиц (например, электронов) на поверхности кристалла. Суперпозиция волн де Бройля, образующая волновое поле $\psi(x, y, z, t)$ при дифракции на поверхности кристалла, схематически изображена на рис. 14, где показаны падающая (i), отраженная (r) и одна из дифрагированных (d) волн. В соответствии с реальными условиями предположено, что первичная волна представляет собой

---

[1]) В связи с данным нами определением импульса микрочастицы может возникнуть вопрос: почему вообще величину $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ следует называть импульсом? Ответ на этот вопрос заключается в том, что определенная таким образом величина на самом деле обладает свойствами, вполне аналогичными свойствами импульса $\mathbf{p}_{кл}$ в классической механике (ср. §§ 32, 33, 103). В § 34 показано, что классический импульс $\mathbf{p}_{кл}$ (подчиняющийся уравнению Ньютона) есть среднее квантового импульса

$$\mathbf{p}_{кл} = \bar{\mathbf{p}}.$$

В частности, для состояния с определенным значением $\mathbf{p}$ имеем $\mathbf{p}_{кл} = \mathbf{p}$. Благодаря этому $\mathbf{p}$ может быть также измерено, скажем, по отдаче при ударе, как это делается в классической механике для определения $\mathbf{p}_{кл}$.

ограниченный диафрагмой пучок. Такими же пучками являются и вторичные волны.

Каждый из пучков мы можем представить в виде волны де Бройля $\psi_{\mathbf{p}}(x, y, z, t)$ с амплитудой $c(\mathbf{p})$, медленно меняющейся в направлении, перпендикулярном к пучку [1]). Все волновое поле ψ представим как суперпозицию полей, принадлежащих отдельным пучкам:

$$\psi = \sum_{\mathbf{p}} c(\mathbf{p})\, \psi_{\mathbf{p}}, \qquad (12.1)$$

где сумма взята по всем пучкам.

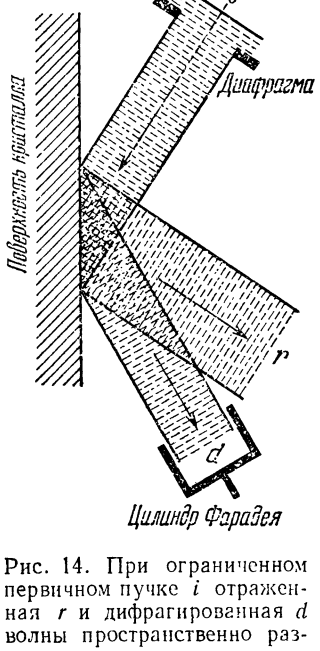


Рис. 14. При ограниченном первичном пучке i отраженная r и дифрагированная d волны пространственно разделяются.

В целом состояние ψ является состоянием с неопределенным импульсом частиц, так как оно представляет собой суперпозицию состояний $\psi_{\mathbf{p}}$ с различными импульсами. Поэтому, если мы будем производить измерение импульса частицы, то мы можем получить в каждом отдельном измерении одно из значений $\mathbf{p}$, содержащихся в суперпозиции (12.1).

Какова вероятность того, что мы получим значение импульса, равное $\mathbf{p}$? Дифракционная решетка разложит нам волновое поле на монохроматические (в действительности — почти монохроматические) пучки, так же как она разлагает белый свет на отдельные спектральные чистые компоненты. Чтобы подсчитать число частиц, имеющих импульс $\mathbf{p}$, поставим цилиндр Фарадея и будем определять число частиц, попадающих в него при различных его положениях. Вблизи поверхности кристалла мы имеем сложное волновое поле, представляющее собой результат интерференции всех пучков. Вдали же от кристалла пучки разделяются. Вероятность того, что в цилиндре обнаружится частица, согласно статистической интерпретации волновой функции, будет пропорциональна $|\psi(x, y, z, t)|^2$, где x, y, z — координаты цилиндра. Если мы поставим цилиндр Фарадея достаточно далеко от кристалла, то отдельные пучки будут разделяться друг от друга и $|\psi(x, y, z, t)|^2$ сведется к

$$|\psi(x, y, z, t)|^2 = |c(\mathbf{p})|^2 |\psi_{\mathbf{p}}(x, y, z, t)|^2, \qquad (12.2)$$

---

[1]) Вне пучка $c(\mathbf{p}) = 0$. Таким образом, в отличие от (11.3), рассматриваемые сейчас амплитуды являются функциями координат. Но ввиду медленности изменения они близки к истинным амплитудам Фурье, встречающимся в (11.3).

где $\mathbf{p}$ — такое значение импульса, при котором отраженная волна попадает в цилиндр. Используя значение $\psi_{\mathbf{p}}$ (11.2), получаем

$$|\psi(x, y, z, t)|^2 = \frac{|c(\mathbf{p})|^2}{(2\pi\hbar)^3}. \qquad (12.3)$$

Следовательно, $|c(\mathbf{p})|^2$ пропорционально вероятности обнаружить электрон в цилиндре Фарадея, при условии, что он расположен так, чтобы в него могла быть направлена волна $\psi_{\mathbf{p}}$. Такой волне принадлежат электроны, имеющие импульс $\mathbf{p}$. Поэтому величина $|c(\mathbf{p})|^2$ пропорциональна вероятности обнаружить в состоянии ψ электрон с импульсом $\mathbf{p}$.

Имея в виду (10.2) и то, что вероятность обнаружить импульс частицы в интервале

$$p_x,\ p_x + dp_x;\quad p_y,\ p_y + dp_y;\quad p_z,\ p_z + dp_z$$

должна быть пропорциональна $dp_x dp_y dp_z$, мы приходим к выражению для вероятности

$$dW(p_x, p_y, p_z, t) = |c(p_x, p_y, p_z, t)|^2\, dp_x\, dp_y\, dp_z \qquad (12.4)$$

и для плотности вероятности

$$w(p_x, p_y, p_z, t) = |c(p_x, p_y, p_z, t)|^2. \qquad (12.5)$$

Написанные формулы содержат определенный выбор нормировки вероятностей для импульса.

Пользуясь тем, что $\varphi(p_x, p_y, p_z, t)$ есть, согласно (11.6), компонента разложения в ряд Фурье волновой функции $\psi(x, y, z, t)$, нетрудно доказать, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int |c(p_x, p_y, p_z, t)|^2\, dp_x\, dp_y\, dp_z = \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int |\psi(x, y, z, t)|^2\, dx\, dy\, dz. \qquad (12.6)$$

Левая часть есть вероятность найти любое значение импульса частицы (достоверное событие), правая часть есть вероятность найти частицу в любом месте пространства (также достоверное событие). Поэтому сделанный выбор нормировки вероятностей целесообразен: вероятности достоверных событий одинаковы. В частности, если вероятность найти частицу в любом месте полагается равной единице, то и вероятность найти любой импульс будет также равна единице.

§ 13. Средние значения функций от координат и функций от импульсов

В предыдущих параграфах мы определили вероятность местоположения частицы (10.3) в состоянии ψ и вероятность импульса частицы (12.5) в этом же состоянии. Это позволяет нам тотчас же написать средние значения любой функции от координат частицы

$F(x, y, z)$ и любой функции от импульса частицы $F(p_x, p_y, p_z)$ для состояния, изображаемого волновой функцией ψ. Именно, из (10.3) и (12.5), согласно определению среднего значения случайной величины, имеем

$$\overline{F(x, y, z)} = \int F(x, y, z) |\psi(x, y, z)|^2 dx\, dy\, dz = \\ = \int \psi^*(x, y, z) F(x, y, z) \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz \quad (13.1)$$

при условии, что

$$\int |\psi(x, y, z)|^2 dx\, dy\, dz = 1 \quad (13.2)$$

и

$$\overline{F(p_x, p_y, p_z)} = \int F(p_x, p_y, p_z) |c(p_x, p_y, p_z)|^2 dp_x\, dp_y\, dp_z = \\ = \int c^*(p_x, p_y, p_z) F(p_x, p_y, p_z) c(p_x, p_y, p_z)\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \quad (13.3)$$

если

$$\int |c(p_x, p_y, p_z)|^2 dp_x\, dp_y\, dp_z = 1 \quad (13.4)$$

(здесь интегралы взяты по всей области изменения переменных x, y, z или p_x, p_y, p_z соответственно).

Формулы (13.1) и (13.3) допускают весьма важное преобразование, основанное на свойствах интегралов Фурье. Пусть $F(x, y, z)$ есть целая рациональная функция от x, y, z и $F(p_x, p_y, p_z)$ — целая рациональная функция от p_x, p_y, p_z.

Тогда формулы (13.1) и (13.3) могут быть переписаны в следующем виде [1]):

$$\overline{F(x, y, z)} = \int c^*(p_x, p_y, p_z) F\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_y}, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_z}\right) \times \\ \times c(p_x, p_y, p_z)\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \quad (13.5)$$

$$\overline{F(p_x, p_y, p_z)} = \int \psi^*(x, y, z) F\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right) \times \\ \times \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz. \quad (13.6)$$

Эти формулы означают, что аргументы функции F следует заменить символами дифференцирования по указанным аргументам, умноженным на $\pm i\hbar$, и выполнить операцию дифференцирования над стоящей позади функцией ψ. Так, например, для вычисления среднего значения компоненты импульса p_x поступаем так: $F(p_x, p_y, p_z) = p_x$. Следовательно,

$$\bar{p}_x = \int c^*(p_x, p_y, p_z) p_x c(p_x, p_y, p_z)\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \quad (13.7)$$

---

[1]) Доказательство эквивалентности (13.1), (13.3) и (13.5), (13.6) соответственно приведено в дополнении I.

или по формуле (13.6), заменяя p_x на $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, получим

$$\bar{p}_x = -\int \psi^*(x, y, z)\, i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z)}{\partial x}\, dx\, dy\, dz. \qquad (13.8)$$

Подобным же образом среднее значение p_x^2 можно вычислить или по формуле (13.3)

$$\overline{p_x^2} = \int c^*(p_x, p_y, p_z)\, p_x^2 c(p_x, p_y, p_z)\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \qquad (13.9)$$

или по формуле (13.6), заменяя $F(p_x) = p_x^2$ на

$$F\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) = \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}. \qquad (13.10)$$

Тогда получается

$$\overline{p_x^2} = -\hbar^2\int \psi^*(x, y, z)\frac{\partial^2\psi(x, y, z)}{\partial x^2}\, dx\, dy\, dz. \qquad (13.11)$$

§ 14. Статистические ансамбли квантовой механики

В практической деятельности физика или инженера встречаются два важных типа задач, на которые должна ответить квантовая механика.

Первая задача такова: по волновой функции предсказать возможные результаты измерений над микрочастицей («прямая» задача). Второй тип задачи: по результатам опыта определить волновую функцию частицы («обратная задача»).

Предсказания, вытекающие из знания волновой функции, в общем случае, носят статистический характер. Поэтому если производится какое-то единичное измерение, то результат этого измерения показывает нам лишь, в какой мере оправдались наши ожидания: произошло ли вероятное или маловероятное событие.

Вполне объективный характер носят лишь распределения результатов измерения, возникающие при повторении большого числа тождественных опытов.

Существенно, что в квантовой области мы не можем повторять опыт на одной и той же частице, так как измерение, вообще говоря, может изменить состояние микрочастиц (§ 16).

Поэтому для воспроизведения большого числа ($N \gg 1$) тождественных опытов необходимо представить себе большое число частиц (или систем), которые независимо друг от друга находятся в *одинаковых макроскопических условиях*.

Такой набор микрочастиц (или систем) мы будем называть квантовым ансамблем частиц (или просто ансамблем).

Если эти макроскопические условия таковы, что они полностью определяют состояние микрочастиц (см. § 28, где дано понятие

полного набора величин, необходимых для определения этого состояния), то состояние таких частиц может быть охарактеризовано *одной волновой функцией*.

Сам ансамбль в этом случае называют чистым ансамблем.

Все вероятности и все средние значения, вычисляемые из волновой функции, относятся к измерениям в таком ансамбле.

Так, например, утверждение, что вероятность найти координату частицы x, лежащей около x', равна $|\psi(x')|^2 dx'$, означает, что, производя большое число измерений координаты в серии одинаковых опытов (одно и то же ψ!), мы найдем x около x' в N' случаях, причем

$$\frac{N'}{N} = |\psi(x')|^2 dx'. \tag{14.1}$$

Подобным же образом, измеряя в этом ансамбле импульс частиц p_x и производя всего M измерений ($M \gg 1$), мы найдем p_x' в M' случаях, причем

$$\frac{M'}{M} = |c(p_x')|^2 dp_x', \tag{14.2}$$

где $c(p_x')$ есть амплитуда в разложении $\psi(x)$ по волнам де Бройля (ср. § 12).

Зная распределение результатов измерений для x (14.1) и для p_x (14.2), мы можем вычислить средние значения любых функций $\overline{F(x)}$, $\overline{\Phi(p)}$, например, среднее значение $\bar{x}$, среднее значение $\bar{p}_x$, средние квадратичные отклонения

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} \tag{14.3}$$

и

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = \overline{(p_x - \bar{p}_x)^2} \tag{14.4}$$

и т. п.

Впоследствии мы покажем, что, зная волновую функцию ψ, можно вычислить вероятности не только для x и p_x, но и вообще найти вероятности для того или иного результата измерения *любой механической величины*, свойственной данной частице или системе.

Совершенно ясно, что из единичного измерения над одной микрочастицей невозможно определить ее волновую функцию. Зная же распределения результатов измерения в ансамбле, можно решить и обратную задачу: восстановить по результатам измерения волновую функцию частицы (конечно, вплоть до общего нормирующего множителя, который всегда остается неопределенным) (§ 79).

Таким образом, не только предсказания квантовой механики относятся к измерениям в квантовом ансамбле, но и, обратно, характер квантового ансамбля может быть определен из измерений.

Поэтому состояние частицы (или системы), характеризуемое волновой функцией, следует понимать как принадлежность частицы (или системы) к определенному чистому квантовому ансамблю. Именно в этом смысле и будут употребляться в дальнейшем слова: «состояние частицы», «состояние квантовой системы» и т. д.

Приведем теперь конкретный пример чистого ансамбля.

Рассмотрим рассеяния одного электрона на отдельном атоме. Пусть импульс электрона есть $\mathbf{p}$. Тогда волновая функция электрона $\Psi_{\mathbf{p}}(x)$ изобразится в виде суперпозиции волны де Бройля $\psi_{\mathbf{p}}(x)$, изображающей первичное состояние электрона с импульсом $\mathbf{p}$ и волны $u(x)$, представляющей собой волну, рассеянную атомом так, что

$$\Psi_{\mathbf{p}}(x) = \psi_{\mathbf{p}}(x) + u(x). \tag{14.5}$$

Зная рассеянную волну, можно в статистическом смысле предсказать судьбу рассеянного электрона (ср. теорию столкновений, гл. XIII).

Однако каким же образом воспроизвести этот опыт много раз?

Пусть электроны летят с накаленной нити. С помощью диафрагм выделим пучок данного направления и сообщим электронам определенную скорость, прикладывая ускоряющее напряжение. Направим этот пучок в газ и будем наблюдать интенсивность рассеяния электронов для разных углов. Если плотность газа невелика и толщина слоя, в котором происходит рассеяние электронов, не очень большая, то можно пренебречь многократными рассеяниями электрона.

Если, далее, плотность электронов в первичном пучке настолько мала, что можно пренебречь их взаимодействиями, то мы имеем дело сразу с воспроизведением большого числа независимых опытов по рассеянию *одного* электрона на *одном атоме.*

Наконец, если скорость, приобретаемая электронами в ускоряющем поле, много больше их тепловой скорости и диафрагмы достаточно хорошо выделяют пучок, то мы можем сказать, что мы имеем дело с электронами определенного импульса $\mathbf{p}$, и следовательно, приписать им волновую функцию $\psi_{\mathbf{p}}$, которая вместе с рассеянной волной и дает $\Psi_{\mathbf{p}}$.

Таким путем мы на практике осуществляем совокупность тождественных явлений, описываемых одной и той же волновой функцией $\Psi_{\mathbf{p}}(x)$, т. е. чистый квантовый ансамбль. С точки зрения квантовой механики, задание состояния частицы с помощью волновой функции является наиболее полным и исчерпывающим.

В действительности, мы часто встречаемся с другими случаями, когда ансамбль с самого начала содержит частицы в различных состояниях, описываемых различными волновыми функциями ψ_1, ψ_2, ..., ψ_n. При этом заданы вероятности P_1, P_2, ..., P_n каждого из таких состояний. Такой ансамбль называется с м е ш а н н ы м.

Очевидно, что величины P_1, P_2, ..., P_n указывают вероятность встретить в смешанном ансамбле соответствующие чистые ансамбли, характеризуемые волновыми функциями ψ_1, ψ_2, ..., ψ_n.

Примером смешанного ансамбля будет являться случай, когда к электронам, покидающим накаленную нить, не приложен ускоряющий потенциал. В этом случае импульс электронов не фиксирован, а фиксирована лишь температура накаленной нити T.

Первичные электроны будут теперь распределены по закону Максвелла. Вероятность того, что импульс электрона будет лежать между p_x, $p_x + dp_x$, p_y, $p_y + dp_y$, p_z, $p_z + dp_z$, будет

$$dP_{\mathbf{p}} = Ce^{-p^2/2\mu kT}\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \tag{14.6}$$

где μ — масса электрона, k — постоянная Больцмана, C — нормирующий множитель $\left(\int dP = 1\right)$. Электроны, имеющие импульс $\mathbf{p}$, будут описываться волновой функцией де Бройля $\psi_{\mathbf{p}}(x)$; поэтому $dP_{\mathbf{p}}$ (14.6) есть как раз вероятность того, что электрон будет иметь волновую функцию $\psi_{\mathbf{p}}(x)$, т. е. будет принадлежать к ч и с т о м у ансамблю $\psi_{\mathbf{p}}(x)$, являющемуся частью всего рассматриваемого с м е ш а н н о г о ансамбля.

Подобный смешанный ансамбль осуществляется в опытах Штерна и Эстермана по дифракции He на LiF, где распределение импульсов атомов He в первичном пучке задано температурой печи. Напротив, в опытах Дэвиссона и Джермера мы можем полностью игнорировать тепловые скорости электронов в сравнении со скоростью, приобретаемой ими в ускоряющем поле. Без большой погрешности можно считать, что все электроны имеют один и тот же импульс $\mathbf{p}$. Поэтому в этих последних опытах практически реализуется случай чистого ансамбля, описываемого волновой функцией $\psi_{\mathbf{p}}$.

Заметим, что часто при определении исходного состояния частиц вообще не делается никаких измерений, а только предполагается, что имеется тот или иной чистый или смешанный ансамбль. Справедливость сделанного предположения проверяется далее по наблюдаемым и измеряемым следствиям, вытекающим из него.

Поэтому волновую функцию или набор волновых функций (в случае смешанного ансамбля) следует рассматривать как вполне объективную, не зависящую от наблюдателя характеристику квантового ансамбля.

В заключение укажем еще на одно существенное различие чистого и смешанного ансамблей, которое могло остаться незамеченным. Из одних и тех же волновых функций может быть образован как чистый, так и смешанный ансамбль. В самом деле, если даны частные состояния ψ_1, ψ_2, ..., ψ_n, ..., то из них может быть образована волновая функция Ψ, представляющая суперпозицию этих состояний:

$$\Psi = \sum c_n \psi_n, \tag{14.7}$$

которая описывает чистый ансамбль. В эту суперпозицию частные состояния входят с определенными фазами и амплитудами ($c_n = |c_n| e^{i\alpha_n}$, α_n — фаза).

С другой стороны, если известно, что система может находиться в состоянии ψ_1 с вероятностью P_1, в состоянии ψ_2 с вероятностью P_2 и т. д., то мы будем иметь дело со смешанным ансамблем, для характеристики которого нужно иметь два ряда величин [1])

$$\begin{aligned} &\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots, \\ &P_1, P_2, \ldots, P_n, \ldots \end{aligned} \tag{14.8}$$

Вычислим теперь вероятность того, что частица находится в точке x. В случае чистого ансамбля получим для плотности вероятности

$$w(x) = |\Psi(x)|^2 = \sum |c_n \psi_n(x)|^2 + \sum_{n \neq m} \sum_m c_n^* c_m \psi_n^*(x) \psi_m(x). \tag{14.9}$$

В смешанном ансамбле эта же вероятность должна быть вычислена так: вероятность того, что частица будет находиться в точке x, будучи в состоянии $\psi_n(x)$, есть $|\psi_n(x)|^2$. Вероятность же находиться в состоянии $\psi_n(x)$ есть P_n. Поэтому вероятность этого сложного события будет $P_n |\psi_n(x)|^2$, а полная плотность вероятности $w(x)$ будет равна

$$w(x) = \sum_n P_n |\psi_n(x)|^2. \tag{14.10}$$

Из сравнения (14.9) и (14.10) мы видим, что *в чистом ансамбле имеет место интерференция между отдельными частными состояниями (члены вида $c_n^* c_m \psi_n^*(x) \psi_m(x)$; в смешанном ансамбле такая интерференция отсутствует)*.

Таким образом, различие между чистым и смешанным ансамблями в отношении частных состояний аналогично сложению когерентного и некогерентного света; при вычислении вероятностей в чистом ансамбле складываются амплитуды, а в смешанном ансамбле — интенсивности.

§ 15. Соотношение неопределенностей

Мы перейдем теперь к рассмотрению важнейшего свойства квантовых ансамблей — к так называемому соотношению неопределенностей.

Напомним, что в классической механике мы интересуемся траекториями частиц и их движением по этим траекториям.

---

[1]) В § 46 пояснен другой способ описания смешанного ансамбля с помощью «матрицы плотности» — величины, аналогичной функции распределения в классической статистической механике.

Можно было бы думать, что квантовая механика дает некоторое статистическое описание такого классического движения, подобно тому как это делается в классической статистической механике. Простые соображения показывают, что это не так. В области микромира механические величины находятся в иных отношениях, нежели в области макромира, в области классической механики.

С понятием движения частицы по траектории неизбежно связано предположение о существовании у частицы в каждый момент времени определенной координаты x и определенного импульса p_x. Первая указывает положение частицы, а вторая величина указывает, как изменяется это положение в течение бесконечно малого интервала времени:

$$x + dx = x + \frac{p_x}{m}\, dt = x + v_x\, dt, \tag{15.1}$$

где m — масса, а v_x — скорость частицы.

В статистическом ансамбле частицы могут иметь самые разнообразные импульсы и координаты, но если это ансамбль классический, то в нем всегда могут быть выделены подансамбли и с вполне определенными импульсами, и с вполне определенными координатами. Напротив, такое разложение квантового ансамбля оказывается невозможным, что указывает на совершенно отличное от классического взаимоотношение между локализацией частицы и ее импульсом. Для того чтобы рассмотреть эту важнейшую особенность микроявлений, мы будем основываться на опытах по дифракции микрочастиц. Основной вывод этих опытов заключен в формуле де Бройля, связывающей импульс и длину волны:

$$p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}. \tag{15.2}$$

Если под λ понимать именно длину волны, то, какова бы ни была природа волн, эта величина не может быть функцией координат x. Выражение «длина волны в точке x равна λ» не имеет никакого смысла, ибо по своему определению длина волны есть характеристика синусоидальной волны, неограниченно простирающейся в пространстве (от $x = -\infty$ до $x = +\infty$). λ есть «функция» формы волны, а не функция координаты какой-либо точки. Поэтому в (15.2) правая часть не может быть функцией координаты x. Следовательно, не может быть функцией координаты x и левая часть равенства (15.2), т. е. импульс p.

Подобным же образом нельзя ответить на вопрос: «какова частота колебаний маятника в данный момент времени», так как само определение понятия частоты предполагает, что нужно проследить за многими колебаниями маятника.

Мы приходим к заключению, что коль скоро соотношение де Бройля (15.2) признается правильным, *то импульс частицы p не может*

быть функцией координаты частицы x. В области микромира выражение: «импульс частицы в точке x равен p» не имеет смысла.

Соответственно этому в квантовой области нет таких ансамблей, в которых и импульс и координаты частиц одновременно имели бы вполне определенное значение.

Докажем это важнейшее утверждение сначала для ансамбля, образованного группой волн, рассмотренной в § 7. Как было там показано, группа волн

$$\psi(x, t) = \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} c(k)\, e^{-i(\omega t - kx)}\, dk \qquad (15.3)$$

может быть представлена в виде (см. (7.9))

$$\psi(x, t) = 2c(k_0)\, \frac{\sin\left[\left(\frac{d\omega}{dk}t - x\right)\Delta k\right]}{\frac{d\omega}{dk}t - x}\, e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)}. \qquad (15.4)$$

Интенсивность $|\psi|^2$ в такой группе волн для некоторого момента времени t изображена на рис. 15. Удвоенное расстояние от точки

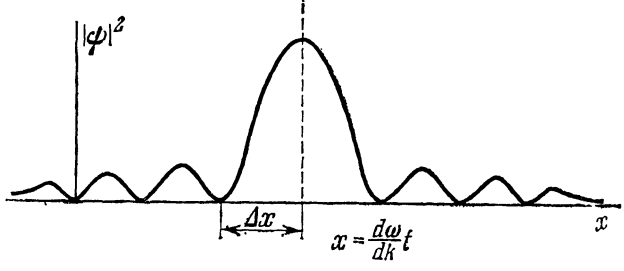


Рис 15. Интенсивность $|\psi|^2$ в группе волн как функция x для некоторого момента времени t.

максимума $|\psi|^2$ до первого минимума мы можем принять за меру, определяющую размеры группы. Обозначим его через $2\Delta x$. Из (15.4) следует, что $\Delta x = \pi/\Delta k$. Иными словами,

$$\Delta x \cdot \Delta k = \pi. \qquad (15.5)$$

Это чисто волновое соотношение, справедливое для любых волн, показывает, что произведение линейных размеров группы волн Δx на интервал волновых чисел Δk тех волн, из которых построена группа, есть величина постоянная и равная π.

В частности, если мы желаем послать очень короткий радиосигнал (малое Δx), то неизбежно в нем будут представлены с заметной интенсивностью весьма отличающиеся по длине отдельные моно-

хроматические волны. Поэтому такой сигнал будет принят приемниками, настроенными на различные волны. Напротив, если мы желаем, чтобы нас принимали приемники, настроенные лишь определенным образом, то мы должны посылать монохроматические сигналы, а стало быть, согласно (15.5), — достаточно длинные.

Возвратимся теперь к квантовой механике. По уравнению де Бройля $p_x = \hbar k$, и поэтому, если k меняется в пределах Δk, то импульс p меняется в пределах

$$\Delta p_x = \hbar \Delta k. \tag{15.6}$$

Понимая под группой волн (15.3) группу волн де Бройля, умножим на постоянную Планка $\hbar$ уравнение (15.5), тогда на основании (15.6) мы получим

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \pi\hbar. \tag{15.7}$$

Смысл Δp_x и Δx в формуле (15.7) вытекает из следующего: если мы будем производить измерение координат частиц, находящихся в состоянии, описываемом группой волн де Бройля (15.3), то в момент времени t среднее значение результатов измерения координат будет $\bar{x} = \frac{d\omega}{dk} t$. Значения же результатов отдельных измерений будут разбросаны около $\bar{x}$ преимущественно в интервале $\pm\Delta x$. Величина Δx есть неопределенность в координате x. Если же мы будем в том же состоянии измерять импульс частиц p_x, то среднее значение будет равно $\bar{p}_x = p_0 = \hbar k_0$, и отдельные значения будут сосредотачиваться около p_0 в интервале $\Delta p_x = \pm \hbar \cdot \Delta k_x$. Величина Δp_x есть неопределенность в импульсе p_x.

Поэтому соотношение (15.7) называется *соотношением неопределенностей для импульса p_x и сопряженной ему координаты x*. Это соотношение впервые было установлено Гайзенбергом. Оно является одним из самых фундаментальных следствий современной квантовой механики и показывает, что чем у́же группа, т. е. чем определеннее значение координат частиц (малое Δx), тем менее определенно значение импульса частиц (большое Δp_x), и наоборот.

Перейдем теперь к доказательству соотношения неопределенностей для любого состояния частицы, описываемого какой-либо произвольной волновой функцией ψ. Простоты ради ограничимся одним пространственным измерением; обобщение на большое число измерений совершенно тривиально. Итак, пусть нам дано какое-либо состояние частицы, изображаемое волновой функцией $\psi(x)$ [1]). Волновую функцию мы будем считать нормированной к единице в области от $-\infty$ до $+\infty$.

---

[1]) Время t мы можем не выписывать явно, так как все дальнейшее справедливо для любого момента времени.

Для того чтобы установить соотношение неопределенностей в строгой форме, нам следует прежде всего выбрать меру для отклонения отдельных результатов измерений импульса p и координаты x от их средних значений $\bar{p}_x$ и $\bar{x}$, иными словами, точнее определить, что мы будем понимать под «неопределенностями» Δp_x и Δx.

В качестве такой меры мы выберем употребляемые в статистике *средние квадратичные отклонения* $\overline{(\Delta p_x)^2}$ и $\overline{(\Delta x)^2}$ [1]). Эти величины определяются следующим образом. Пусть x есть среднее значение величины x. Если в каком-либо индивидуальном измерении мы получим значение x, то $\Delta x = x - \bar{x}$ будет отклонением результата измерения от среднего значения $\bar{x}$. Среднее значение этого отклонения, очевидно, всегда равно нулю:

$$\overline{\Delta x} = \bar{x} - \overline{\bar{x}} = \bar{x} - \bar{x} = 0.$$

Поэтому за меру отклонения индивидуальных измерений от среднего берут не $\overline{\Delta x}$, а $\overline{(\Delta x)^2}$ — среднее от квадрата индивидуальных отклонений.

Основываясь на этом пояснении, мы можем написать

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2, \tag{15.8}$$

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = \overline{(p_x - \bar{p}_x)^2} = \overline{p_x^2} - \bar{p}^2. \tag{15.9}$$

Не снижая общности доказательства, мы можем выбрать для дальнейшего подсчета подходящую систему координат. Именно, выберем начало координат в точке $\bar{x}$. Тогда $\bar{x} = 0$. Далее, пусть эта система координат движется вместе с центром распределения $\bar{x}$. Тогда и $\bar{p}_x = 0$. В этой системе координат получим вместо (15.8) и (15.9)

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2}, \tag{15.10}$$

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = \overline{p_x^2}. \tag{15.10'}$$

Согласно (13.1) и (13.11) имеем

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\, x^2 \psi(x)\, dx, \tag{15.11}$$

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = \overline{p_x^2} = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\, \frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\, dx. \tag{15.11'}$$

Наша задача заключается в установлении связи между $\overline{(\Delta p_x)^2}$ и $\overline{(\Delta x)^2}$. Для этой цели рассмотрим вспомогательный интеграл

$$I(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \xi x \psi + \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2 dx, \tag{15.12}$$

[1]) Величины $\sqrt{\overline{(\Delta p_x)^2}}$, $\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$ называют «стандартами» или «дисперсией».

где ξ — вещественная вспомогательная переменная. Раскрывая квадрат модуля, получаем

$$I(\xi)=\xi^2\int\limits_{-\infty}^{+\infty}x^2|\psi|^2\,dx+\xi\int\limits_{-\infty}^{+\infty}x\left(\frac{d\psi^*}{dx}\psi+\psi^*\frac{d\psi}{dx}\right)dx+\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\psi}{dx}\,dx. \tag{15.13}$$

Обозначая

$$A=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}x^2|\psi|^2\,dx=\overline{(\Delta x)^2}, \tag{15.14}$$

$$B=-\int\limits_{-\infty}^{+\infty}x\frac{d}{dx}(\psi^*\psi)\,dx=\int\psi^*\psi\,dx=1, \tag{15.14'}$$

$$C=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\psi}{dx}\,dx=-\int\psi^*\frac{d^2\psi}{dx^2}\,dx=\frac{\overline{(\Delta p_x)^2}}{\hbar^2} \tag{15.14''}$$

(здесь произведено интегрирование по частям) [1]), мы находим

$$I(\xi)=A\xi^2-B\xi+C\geqslant 0. \tag{15.15}$$

Так как $I(\xi)$ всюду неотрицательно (при вещественном ξ), то это означает, что корни уравнения

$$I(\xi)=0 \tag{15.16}$$

комплексны. На основании известной теоремы о корнях квадратного уравнения, это может быть лишь при условии, что

$$4AC\geqslant B^2. \tag{15.17}$$

Подставляя в это неравенство значение A, B, C из (15.14), (15.14'), (15.14''), мы приходим к искомому соотношению для $\overline{(\Delta p_x)^2}$ и $\overline{(\Delta x)^2}$:

$$\overline{(\Delta p_x)^2}\,\overline{(\Delta x)^2}\geqslant\frac{\hbar^2}{4}. \tag{15.18}$$

Это и есть *соотношение неопределенностей в наиболее общем и строгом виде*. Вместе с тем доказано, что нет таких квантовых ансамблей, которые обладали бы тем свойством, что среднее квадратичное отклонение для импульса $\overline{(\Delta p_x)^2}$ и для соответствующей ему координаты $\overline{(\Delta x)^2}$ одновременно равнялись бы нулю.

Напротив, мы видим, что чем меньше среднее квадратичное отклонение для одной из этих величин, тем больше оно для другой. Отсюда следует, что нельзя придумать такой опыт, который позво-

---

[1]) Мы воспользовались также тем, что в силу интегрируемости $\psi^*\psi$ производные от ψ и сама ψ исчезают при $x=\pm\infty$.

лил бы дать физическое определение паре x, p_x, ибо возможность реализации такого опыта предполагает существование таких состояний, в которых одновременно $\overline{(\Delta p_x)^2} = 0$ и $\overline{(\Delta x)^2} = 0$, что противоречит соотношению неопределенности, основанному, в конечном счете, на уравнении де Бройля $p = 2\pi\hbar/\lambda$. Вместе с тем манипуляции, применяемые в области значимости соотношения де Бройля (область микромира) для измерения координаты частицы x и ее импульса p_x, должны быть взаимно исключающими друг друга: можно рассортировать частицы либо по их импульсам, либо по их координатам [1]).

Это выражается в том, что всякая локализация частицы ведет к изменению ее импульса, которое предсказывается квантовой механикой статистическим образом.

Нарушение импульса локализацией делает невозможным применение понятия траектории к движению микрочастиц.

Стало быть, квантовая механика имеет дело с принципиально новыми объектами, не подчиняющимися классическим законам движения материальных точек.

Само название «соотношение неопределенностей» подчеркивает эту неприменимость: представление «неопределенности» возникает лишь при неправомерном применении классических величин к новым по своей природе объектам.

В следующем параграфе мы приведем иллюстрации этого положения.

§ 16. Иллюстрации к соотношению неопределенностей

Рассмотрим сначала измерение координаты частицы с помощью щели. Исходное состояние будем описывать плоской волной де Бройля ψ_p.

Пусть волна распространяется по направлению оси OX. Это состояние обладает той особенностью, что импульс частицы имеет вполне определенное значение, именно,

$$p_x = p, \quad p_y = p_z = 0. \tag{16.1}$$

Таким образом мы имеем дело с ансамблем частиц с заданным импульсом.

Положение частиц (их координаты) в этом ансамбле, напротив, совсем неопределено $|\psi_p|^2 = \text{const}$ и, стало быть, все положения частиц равновероятны. Попытаемся фиксировать хотя бы одну из координат частиц, например y.

Для этого поставим экран со щелью, расположив его плоскость перпендикулярно к направлению распространения волн так, как это было показано на рис. 16. Пусть полуширина щели есть d. Если

[1]) В работе автора (J. Phys. USSR 2, 71 (1940)) показано, что не существует какой-либо функции распределения, зависящей от (p, x), которая могла бы изобразить квантовый ансамбль. См. также § 46 этой книги.

частица пройдет через эту щель, то в момент прохождения ее координата фиксируется положением щели с точностью до полуширины щели d. Так как импульс вдоль оси OY известен ($p_y = 0$), то на первый взгляд кажется, что мы определили и импульс p_y, и координату y. Однако это совсем не так. В приведенном рассуждении пропущено то обстоятельство, что около щели будет иметь место дифракция: волны будут отклоняться от первоначального направления распространения. Вместе с тем импульс частиц при внесении экрана со щелью изменится и не будет таким, каким он был до внесения экрана.

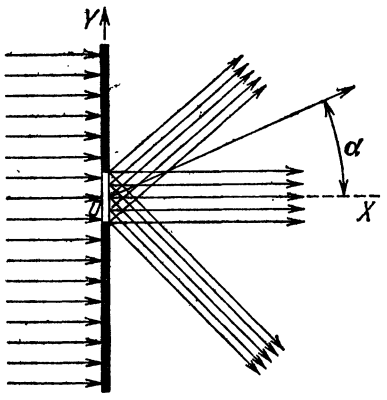


Рис. 16. Иллюстрация к измерению y и p_y.
Дифракция от щели в экране.

Среднее значение импульса p_y по оси OY останется неизменным: $\bar{p}_y = 0$, так как дифракция около щели происходит симметричным образом. Оценим по порядку величины возможное отклонение импульса Δp_y от среднего значения. Если мы будем отклонять луч от оси OX, то скоро он займет положение, соответствующее первому дифракционному минимуму (дальше пойдет дифракционный максимум и т. д.). Обозначим угол, образованный осью OX и указанным лучом, через α. Тогда наибольшая интенсивность волн будет приходиться на область от $-\alpha$ до $+\alpha$. Угол α определяется из условия, чтобы лучи, исходящие от двух половин щели под этим углом, гасили друг друга (разность фаз π). Если длину волны обозначим через λ, то для интересующего нас угла получим известное соотношение

$$\sin\alpha = \frac{\lambda}{2d}. \tag{16.2}$$

Полуширина щели d есть не что иное, как неточность Δy, допускаемая при измерении координаты y.

Далее, $p\sin\alpha$ есть проекция импульса на ось OY. Так как основная интенсивность волн де Бройля падает в область углов от $-\alpha$ до $+\alpha$, то при измерении импульса большинство результатов измерения будет лежать в интервале от $-p\sin\alpha$ до $+p\sin\alpha$, т. е. разброс измеряемых значений около среднего значения $\bar{p}_y = 0$ равен $\Delta p_y = p\sin\alpha$.

Так как по соотношению де Бройля $p = 2\pi\hbar/\lambda$, то, подставляя в (16.2) Δp_y вместо $2\pi\hbar\sin\alpha/\lambda$ и Δy, мы получим

$$\Delta p_y \Delta y = \pi\hbar. \tag{16.3}$$

Это соотношение показывает, что чем точнее определяется положение частиц (чем меньше Δy, т. е. чем уже щель), тем в большей степени становится неопределенным их импульс (тем больше Δp_y), и наоборот [1]).

Благодаря дифракции у щели измерение координаты делает неопределенным импульс p_y, т. е. после прохождения щели частица оказывается принадлежащей к новому ансамблю, в котором Δp_y уже не равно нулю.

Другим примером может служить фотопластинка. Мы рассмотрим идеализированную фотопластинку. Суть идеализации заключается в том, что мы будем отождествлять фотопластинку с системой закрепленных атомов, а ионизацию такого атома — с образованием изображения на фотопластинке. На самом деле, ионизация одного из активных атомов порождает цепную химическую реакцию, приводящую в конце концов к образованию на фотопластинке активного зерна. После проявления это зерно обнаруживается в виде черного «пятнышка», которое и наблюдают на опыте.

Атом можно считать закрепленным или медленно движущимся около некоторой позиции только в том случае, если он достаточно тяжел [2]). Хорошая «идеальная» пластинка должна состоять из бесконечно тяжелых атомов, имеющих к тому же достаточно малые размеры a, так как размеры атома a определяют область, в которой произошла ионизация.

Позднее (§ 51) будет показано, что волновая функция электрона, находящегося в атоме, отлична от нуля в области порядка $a = \hbar/\sqrt{2\mu I}$, где I — энергия ионизации атома, а μ — масса электрона. Величина a равна, по порядку величины, неопределенности в положении электрона в атоме. Следовательно, этот электрон будет иметь неопределенность в импульсе $\Delta p \approx \hbar/a$. В этом опыте мы не

---

[1]) Заметим, что в нашем выводе этого соотношения мы воспользовались тем, что длина волны λ, а вместе с тем и полный импульс частицы p не меняются при дифракции. Следовательно, при таком рассмотрении наибольшее значение Δp_y есть p, что соответствует частице, движущейся вдоль экрана. Поэтому может показаться, что мы можем, ограничившись точностью $\Delta p_y = p$, добиться сколь угодно большой точности в определении координаты y, уменьшая ширину щели. Это, конечно, противоречит соотношению (15.7). На самом деле это не так. Наше рассмотрение приближенно. Оно пригодно при условии, что длина волны λ порядка ширины щели. С уменьшением ширины щели характер волнового поля за экраном усложняется. Этому полю уже нельзя приписать определенную длину волны λ так, как это мы делаем. Разбор этого случая показывает, что соотношение (15.7) остается верным.

[2]) Действительно, полагая в соотношении неопределенностей $\Delta p_x = M\Delta v_x$, где M — масса атома, v_x — его скорость, мы получим $\Delta v_x = \dfrac{\hbar}{M \cdot \Delta x}$. Отсюда следует, что и Δx и Δv_x могут быть малы одновременно только тогда, когда M велико. Бесконечно тяжелая частица может, стало быть, и занимать вполне определенное положение, и иметь определенную скорость (в частности, быть неподвижной).

можем установить, в какой точке произошла ионизация атома, а знаем только то, что область, в которой произошло столкновение, имеет размеры, равные примерно a. Поэтому координата падающего на фотопластинку электрона x определяется в лучшем случае с точностью $\Delta x \approx a$. С другой стороны, так как столкновение происходит с электроном атома, который имеет неопределенность в импульсе порядка $\Delta p \approx \hbar/a$, то после столкновения такую же неопределенность в импульсе Δp_x будет иметь и тот электрон, координату которого мы определяем. Умножая $\Delta x \approx a$ на $\Delta p_x \approx \hbar/a$, получим

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx \hbar. \tag{16.4}$$

Измерение координат частиц всегда связано с существенным воздействием на частицы измерительного аппарата. В рассматриваемом случае фотографирования положения частицы условием возможности наблюдения координаты является ионизация атома. Для этой ионизации необходима энергия I, которая здесь черпается из энергии самой частицы. Если первоначальный импульс частиц есть p_0, то должно быть

$$\frac{p_0^2}{2\mu} > I = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} = \frac{\hbar}{2\mu\overline{(\Delta x)^2}}. \tag{16.5}$$

В противоположном случае фотографирование невозможно.

Наблюдение следа частицы в камере Вильсона полностью подходит под эту схему фотографирования, так как такой след возникает в результате последовательных ионизаций атомов газа, наполняющего камеру, т. е. представляет собой ряд последовательных «фотографий» в изложенном выше понимании [1]) (рис. 17).

На основании (16.5) мы можем заключить, что для получения следа в камере Вильсона необходимо, чтобы импульс фотографируемой частицы p_0 удовлетворял неравенству $p_0 > \sqrt{2\mu I}$.

Обратимся теперь к косвенному определению координат микрочастиц. Покажем, что и в этом случае будут возникать ансамбли, удовлетворяющие соотношению неопределенностей. В качестве примера косвенного опыта можно привести определение положения частиц с помощью микроскопа (рис. 18). Осветим частицу, находящуюся около $x = 0$, светом длины волны λ. Пучок света параллелен оси OX. В объектив микроскопа будет попадать рассеянный свет. Из теории микроскопа известно, что положение частицы

[1]) В камере Вильсона мы наблюдаем след частицы не по ионам, а по капелькам конденсировавшегося на ионах пара. Пока происходит фотографирование следа, ионы успевают заметно сместиться из своих первоначальных положений. Поэтому практическая точность определения положения частицы методом камеры Вильсона несравнимо грубее, нежели теоретическая точность, определяемая размерами атома; на самом деле она определяется размером капелек и их смещением за время фотографирования.

определяется с точностью до $\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$, где 2ε — угол, под которым виден объектив из точки положения объекта [1]). Таким образом может быть отобран ансамбль частиц с $\overline{\Delta x} \approx \frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$. При достаточно малом λ величина $\overline{\Delta x}$ в принципе может быть как угодно мала. Однако при каждом акте рассеяния импульс фотона меняется и, как

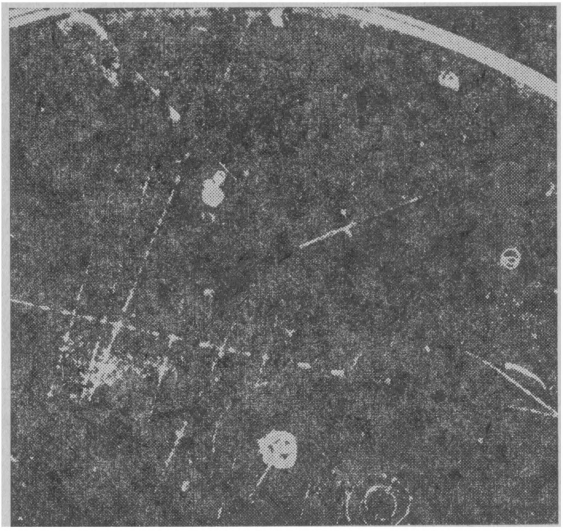


Рис. 17. Следы π-мезонов с энергией 150 *Мэв* в камере Вильсона.

В центре рисунка упругое столкновение π-мезона с протоном. Жирный след направо — след протона отдачи. Внизу кругообразные следы медленных электронов, сильно отклоняемых магнитным полем. Фотография выполнена в лаборатории ядерных проблем в г. Дубне.

видно из рисунка, проекция изменения импульса на ось OX будет лежать в пределах $\pm \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \sin \varepsilon$ $\left(\text{здесь } \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \frac{\hbar\omega}{c} \text{ есть импульс фотона}\right)$. Этот импульс будет передаваться частицам так, что они получат импульсы, разбросанные в пределах $\Delta p_x \approx \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \sin \varepsilon$. Отсюда видно, во-первых, что, создавая ансамбль локализованных в малой области (Δx) частиц, мы должны применять очень сильное энергетическое воздействие (малые λ — большие кванты!), во-вторых, что ансамбль

[1]) Неточность $\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$ возникает из-за дифракции у объектива микроскопа.

с малым Δx будет иметь большое Δp_x. Перемножая Δp_x и Δx, получим [1]) $\Delta p_x \cdot \Delta x \approx 2\pi\hbar$.

В случае несвободных частиц косвенное измерение является единственно возможным. Например, координата электрона, находящегося внутри атома, определяется по рассеянию пучка свободных частиц (электронов, рентгеновских лучей). В этих случаях, однако, всегда получаются сведения не о положении отдельного электрона в отдельном атоме, а о распределении этих положений в большой совокупности атомов, находящихся в одном и том же состоянии, т. е. непосредственно находится $|\psi(x)|^2$ (см. теорию столкновений, § 79).

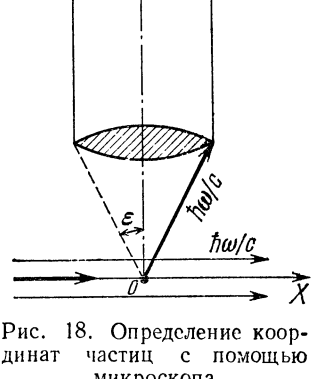


Рис. 18. Определение координат частиц с помощью микроскопа.

В заключение приведем еще один пример определения координат частиц. Допустим, что частица заключена внутри ящика с непрозрачными для частицы стенками. Размер ящика пусть будет l. Будем теперь сдвигать стенки ящика ($l \to 0$). Тогда положение центра ящика x и определит положение частицы. По предположению ящик непрозрачен для частицы. Следовательно, волновая функция частицы отлична от нуля только внутри ящика. Отсюда следует, что $\overline{(\Delta x)^2} \approx l^2$. По мере уменьшения объема ящика будет возрастать разброс импульсов

$$\overline{(\Delta p)^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4l^2}.$$

В этом случае $\bar{p} = 0$ и, стало быть, средняя энергия частицы

$$E = \frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} \geqslant \frac{\hbar^2}{8\mu l^2}.$$

Поэтому сжатие ящика требует затраты работы, которая будет неограниченно возрастать по мере увеличения степени локализации частицы ($\Delta x = l \to 0$). Отсюда следует, что чем в меньшей области пространства локализованы частицы, тем большей энергией должны они обладать. Опыт подтверждает этот своеобразный вывод квантовой теории. Так, например, электроны в атомах (раз-

[1]) В литературе часто обсуждают этот опыт как опыт над одной частицей. Между тем от одной частицы можно получить лишь одно рассеяние (после чего она будет принадлежать другому ансамблю), а по одному рассеянному кванту нельзя судить о положении частицы (в фокальной плоскости не будет изображения). Правильная математическая теория этого опыта, исходящая из статистического толкования ψ-функции, была дана Мандельштамом. (Л. И. Мандельштам, Лекции по оптике, теории относительности и квантовой механике, «Наука», 1972.)

меры атомных оболочек 10^{-9} — 10^{-8} *см*) имеют энергию 10—100 *эв*, а нуклоны в ядрах (размеры ядер $\sim 10^{-13}$ *см*) имеют энергию порядка 1 *Мэв*.

Обратимся теперь к измерению импульса. Рассмотрим прежде всего дифракционный опыт, положенный нами в основу определения импульса. На рис. 14 изображена решетка, первичный пучок i и дифрагированные пучки r, d, ...

Пусть ширина первичного пучка есть l, а постоянная решетки d. Эффективное для опыта число штрихов решетки будет $N = l/d$. Из теории дифракции известно, что такая решетка позволяет различить две волны λ и $\lambda + \Delta\lambda$, где

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{N} = \lambda \frac{d}{l}. \tag{16.6}$$

Это есть разрешающая сила дифракционной решетки. Следовательно, наша решетка разделит исходный ансамбль на два ансамбля, например, r и d, характеризующихся двумя различными импульсами, если эти импульсы различаются более чем на

$$\Delta p = \frac{2\pi\hbar\,\Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}\frac{d}{l}. \tag{16.7}$$

Для того чтобы пучки разделились (условие возможности измерения), мы должны отойти с цилиндром Фарадея на расстояние Δx (отсчитываемое вдоль пучка r или d), которое больше, нежели l/α, где α — угол между пучками r и d. Поэтому $\Delta p \cdot \Delta x > 2\pi\hbar \frac{d}{\lambda} \cdot \frac{1}{\alpha}$. Так как d и λ одного порядка [1]), а угол α считается малым, то

$$\Delta p \cdot \Delta x > 2\pi\hbar, \tag{16.8}$$

т. е. произведение размера пучка Δx (область локализации частицы) на неопределенность в импульсе Δp, обусловленную конечной разрешающей силой решетки, должно быть больше $2\pi\hbar$.

Приведем еще пример определения импульса частиц по частоте рассеянного света. Простоты ради ограничимся одним измерением. Пусть p_x есть импульс частиц до столкновения с квантом света, а p'_x — импульс после столкновения. Частота падающего света пусть будет ω, а рассеянного ω'. Тогда из закона сохранения энергии имеем

$$\hbar\omega - \hbar\omega' = \frac{1}{2\mu}\left(p_x'^2 - p_x^2\right), \tag{16.9}$$

и из закона сохранения импульса

$$\frac{\hbar\omega}{c} + \frac{\hbar\omega'}{c} = p'_x - p_x. \tag{16.10}$$

---

[1]) При $\lambda \gg d$ вообще не наблюдается дифракция.

Отсюда находим

$$p_x = \mu c \frac{\omega - \omega'}{\omega + \omega'} - \frac{\hbar(\omega + \omega')}{2c}, \tag{16.11}$$

$$p_x' = \mu c \frac{\omega - \omega'}{\omega + \omega'} + \frac{\hbar(\omega + \omega')}{2c}. \tag{16.11'}$$

Таким образом, зная ω и ω', можно определить импульс частицы p_x. Однако из этого опыта мы не получаем никаких сведений о местоположении частицы: место рассеяния совершенно неопределенно. Мы могли бы определить это место с точностью Δx, если бы вместо монохроматической волны послали бы ограниченный сигнал шириною Δx. Но в таком сигнале, как мы знаем, существует целый набор частот $\Delta k_x = \frac{\Delta\omega}{c} \approx \frac{\pi}{\Delta x}$. В силу этого импульс частиц был бы определен с точностью до $\Delta p_x = \hbar \Delta k_x = \frac{\hbar \Delta\omega}{c}$, так что $\Delta p_x \cdot \Delta x > \pi\hbar$.

В заключение рассмотрим еще один опыт, часто применяемый на практике. Допустим, что мы намерены определить импульс нейтрона p путем столкновения его с протоном; импульс протона в исходном состоянии будем считать равным нулю. После столкновения (предполагая центральный удар) получим импульс нейтрона равным нулю, а импульс протона будет равен исходному импульсу нейтрона p (мы считаем массы протона и нейтрона равными). Этот импульс можно измерить, например, с помощью определения искривления следа протона в камере Вильсона, возникающего под действием магнитного поля. Тем самым будет измерен первоначальный импульс нейтрона. Однако в этом опыте ничего неизвестно о месте столкновения. Пользуясь камерой Вильсона, мы, конечно, можем указать это место — это будет начало трека протона, получившего удар. Но, как было выяснено ранее, метод камеры Вильсона позволяет определить положение частицы, а следовательно, и начало трека с максимальной точностью $\Delta x \approx a$ (a — размеры атома) [1]). При этом импульс частицы определяется с точностью $\Delta p \approx \hbar/a$, т. е. мы будем знать импульс протона лишь с этой степенью точности. Тем самым будет внесена такая же неточность в определении импульса нейтрона. Для произведения неопределенностей опять получим $\Delta p \cdot \Delta x \geqslant \hbar$.

Эти примеры служат иллюстрацией отсутствия противоречий между утверждением о существовании соотношения неопределенностей как следствия общих принципов квантовой механики и возможностями измерительных приборов.

---

[1]) Это «идеальная» точность, которая на практике никогда не достигается; см. сноску на стр. 72.

§ 17. Роль измерительного прибора

При изучении любых явлений статистическими методами измерительные приборы, служащие как для фиксации статистических ансамблей, так и для анализа распределения в этих ансамблях, должны сами стоять за пределами этих ансамблей. Иными словами, они должны быть лишены элементов случайного, свойственного исследуемым с их помощью статистическим совокупностям.

Между тем всякий прибор, как и любое тело, состоит из атомов, молекул и тому подобных микрообразований, совершающих какие-то движения, т. е. с точки зрения квантовой механики заведомо принадлежат к некоторому квантовому ансамблю. Поэтому на первый взгляд создается затруднение. Из этого затруднения квантовая механика находит блестящий по остроумию и эффективности выход: *измерительный прибор должен быть устроен так, что для осуществления его действия в конечном счете используются только его классические свойства, т. е. такие свойства, в которых постоянная Планка $\hbar$ не играет роли.* Такой прибор мы называем «классическим» или «макроскопическим». Суть его в том, что он максимально освобожден от квантовой статистичности.

Любой из рассмотренных в § 16 примеров определения p_x и x может служить иллюстрацией «классичности» приборов. В качестве таковых служили неподвижные экраны со щелями, тяжелый атом идеальной фотопластинки, ящик с непрозрачными и неподвижными стенками, дифракционная решетка с жестко фиксированными штрихами или любой спектроскоп для определения длины волны рассеянного света.

Все эти приборы мы рассматривали как объекты классической физики, т. е. рассматривая их действие, мы игнорировали постоянную Планка $\hbar$. Таким образом приборы измеряют классические корпускулярные величины.

Набор таких величин, достаточный для определения волновой функции, мы будем называть полным набором, а само измерение полным измерением.

В классической механике полное измерение состоит в измерении координат частиц x и канонически сопряженных им импульсов p. Так как в классической механике все величины, по крайней мере в принципе, одновременно измеримы, то можно сказать, что здесь существует лишь одно полное измерение.

Измерив, например, декартовы импульсы и координаты частиц (p, x), мы можем вычислить все остальные величины, в том числе и обобщенные импульсы и координаты (P, Q), которые также образуют полный набор величин и так же хорошо определяют движения, как и (p, x). Более того, ничто не мешает нам, усложнив измерение, измерить и (p, x) и (P, Q) одновременно. В силу непротиворечивости классической механики вычисленные значения (P, Q) совпадут

с измеренными. Поэтому переход от одной системы полного набора величин к другой системе, в пределах классической механики, является несущественным.

В квантовой области полный набор величин, определяющий ψ, а вместе с тем и квантовый ансамбль, так же как и в классической механике, не является единственным.

Но принципиальное отличие квантовой механики от классической заключается в том, что в квантовой механике различные наборы являются, вообще говоря, взаимоисключающими. Соответственно этому в квантовой механике существует *много различных полных измерений, несовместимых друг с другом.*

Наиболее общей характеристикой этой ситуации является существование дополнительных полных наборов, т. е. наборов, дополняющих друг друга до полного классического набора.

Важнейшим примером таких дополнительных наборов динамических переменных может служить набор декартовых координат частицы x, y, z и набор канонически сопряженных им импульсов p_x, p_y, p_z, которые вместе образуют полный набор динамических переменных частицы в классической механике (p, x). В квантовой механике первый набор относится к ансамблю, в котором фиксированы координаты частиц $x = x'$, $y = y'$, $z = z'$. Такой ансамбль характеризуется волновой функцией $\psi_{x', y', z'}(x, y, z)$. Второй, дополнительный набор относится к ансамблю с определенным импульсом $p_x = p'_x$, $p_y = p'_y$, $p_z = p'_z$. Волновая функция такого ансамбля есть $\psi_{p'_x, p'_y, p'_z}(x, y, z)$. С точки зрения квантовой механики этот ансамбль также как и первый, определен с исчерпывающей полнотой, но он кардинально от него отличается. Волновая функция, характеризующая первый ансамбль, сосредоточена около точки $x = x'$, $y = y'$, $z = z'$, во втором ансамбле она является плоской волной де Бройля (11.2). Другим примером полных дополнительных наборов могут служить набор сферических координат частицы r, θ, φ и набор, состоящий из сопряженных им величин: энергии частицы E_r, ее вращательного момента M и проекции этого момента M_z на ось OZ.

Канонически сопряженные переменные подчиняются принципу дополнительности. Согласно этому принципу канонически сопряженные динамические переменные P и Q образуют взаимодополнительные классы переменных, относящиеся к несовместимым, исключающим друг друга квантовым ансамблям.

Этот принцип принадлежит Бору и формулируется им в несколько расширенной форме: динамические переменные, характеризующие микрочастицы (и системы таких частиц), распадаются на два взаимно дополнительных класса — класс пространственно-временных переменных Q и класс импульсно-энергетических переменных P, относящихся к исключающим друг друга измерениям.

Принцип дополнительности в сущности выражает в словесной форме содержание соотношения неопределенностей (15.18), которое, как мы увидим позднее, может быть распространено на любые канонически сопряженные импульсные и пространственные переменные.

В силу этого соотношения характер квантового ансамбля совершенно различен в зависимости от тех признаков, которыми он определен (т. е. в зависимости от типа полного набора величин), и будет существенно изменяться, если будут производиться измерения нового полного набора, несовместимого с исходным. Поэтому состояние квантового ансамбля нельзя понимать безотносительно к тому полному набору величин, которым он определен.

В этой связи *измерительные приборы, определяющие различные полные наборы, следует рассматривать как «системы отсчета», с помощью которых фиксируется состояние квантового ансамбля* [1]).

Суть столь глубокого различия между определениями состояния в классической и квантовой области заключается в том, что в классических концепциях не существовало никакого абсолютного масштаба малости. Изучение микромира открыло существование ряда атомных констант, дающих такой масштаб: элементарный заряд e, элементарная масса электрона и позитрона μ, массы простейших тяжелых частиц протона m_p и нейтрона m_n, постоянная Планка $\hbar$ и другие.

Мы не знаем сейчас в точности тех ограничений классических концепций и тех новых понятий и представлений, которые должны вытекать из существования элементарного заряда и массы, но нам известно, что влечет за собой существование кванта действия $\hbar$. Существование кванта действия ведет к явлению дифракции частиц, которое делает невозможным одновременно применение к описанию движения микрочастиц таких, например, величин, как p и x.

Рассмотрим теперь подробнее, каким образом измерение влияет на квантовый ансамбль.

Будем считать наш ансамбль заданным волновой функцией $\psi(x)$ (чистый ансамбль) [2]). Рассмотрим сначала измерения импульса. Для этого разложим $\psi(x)$ в *спектр* по волнам де Бройля $\psi_p(x) = \exp \frac{ipx}{\hbar} \Big/ \sqrt{2\pi\hbar}$:

$$\psi(x) = \int c(p)\, \psi_p(x)\, dp. \tag{17.1}$$

Пусть всего сделано N измерений и в N' случаях получено значение p, лежащее около p', в N'' случаях — около p'', в N''' слу-

[1]) Это, конечно, не означает того, что если нет измерительного прибора, то нет и квантового ансамбля: в природе сами по себе осуществляются ситуации, фиксирующие ансамбль, т. е. соответствующие измерению.

[2]) Только простоты ради мы рассматриваем чистый случай и ограничиваемся одним пространственным измерением x, что не принципиально для выяснения сущности дела. О влиянии измерения на смешанный ансамбль см. § 46.

чаях — около p''' и т. д. ($N = N' + N'' + N''' + \ldots$). Тогда имеем (ср. § 14)

$$\frac{N'}{N} = |c(p')|^2\,dp', \quad \frac{N''}{N} = |c(p'')|^2\,dp'', \quad \frac{N'''}{N} = |c(p''')|^2\,dp'''. \tag{17.2}$$

В результате произведенных измерений N' частиц выявлен новый чистый ансамбль с $p = p'$, характеризуемый новой волновой функцией $\psi_{p'}(x)$. Таким образом, измерение из первоначального ансамбля с неопределенным импульсом выбирает подансамбли с определенными значениями импульса p', p'', p''',..., которые характеризуются новыми функциями $\psi_{p'}(x)$, $\psi_{p''}(x)$, $\psi_{p'''}(x)$, ..., соответственно.

Первоначальное состояние $\psi(x)$ переходит в одно из состояний вида $\psi_p(x)$. Это изменение волновой функции называют «р е д у к ц и е й» (сведением) волнового пакета. Физически редукция означает, что после измерения частица оказывается принадлежащей к новому чистому ансамблю.

Весь ансамбль, возникший в результате измерений, характеризуется серией волновых функций $\psi_p(x)$, $\psi_{p''}(x)$, $\psi_{p'''}(x)$, ... с соответствующими вероятностями $|c(p')|^2dp'$, $|c(p'')|^2dp''$, $|c(p''')|^2dp'''$, т. е. является ансамблем с м е ш а н н ы м.

Подобная же ситуация осуществляется и в других случаях. Приведем еще два примера. Пусть речь идет об измерении координаты x. Разложим $\psi(x)$ в спектр по волновым функциям, характеризующим состояние с определенным значением x. Такая функция имеет вид $\psi_{x'}(x) = \delta(x' - x)$. Поэтому разложение дает

$$\psi(x) = \int c(x')\,\delta(x' - x)\,dx'. \tag{17.3}$$

В силу свойств δ-функции отсюда сразу же следует $c(x') = \psi(x')$. Если в N' случаях будет получено x около x', в N'' случаях — x около x'' и т. д., то

$$\begin{aligned} \frac{N'}{N} &= |c(x')|^2\,dx' = |\psi(x')|^2\,dx', \\ \frac{N''}{N} &= |c(x'')|^2\,dx'' = |\psi(x'')|^2\,dx'', \\ \frac{N'''}{N} &= |c(x''')|^2\,dx''' = |\psi(x''')|^2\,dx''', \ldots \end{aligned} \tag{17.4}$$

При каждом измерении первоначальная функция $\psi(x)$ сводится к одной из функций вида $\psi_{x'}(x) = \delta(x - x')$.

Эта редукция показана на рис. 19 [1]).

Мы видим, что при измерении координаты опять-таки возникает смешанный ансамбль, в котором новые чистые подансамбли вида

[1]) Напомним (см. § 16), что измерение координаты требует энергии, которая черпается либо из прибора, либо из самой частицы.

$\psi_{x'}(x)$, $\psi_{x''}(x)$,... представлены с вероятностями $|\psi(x')|^2$, $|\psi(x'')|^2$, т. е. эта вероятность, как и в случае измерения импульса, определяется интенсивностью $|c(x')|^2$, с которой чистое состояние $\psi_{x'}(x)$ представлено в исходном чистом состоянии $\psi(x)$ (в этом специальном случае $c(x') = \psi(x')$).

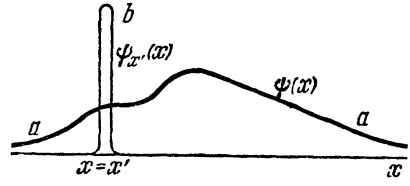


Рис. 19. Редукция волнового пакета $\psi(x)$ (кривая a) к функции $\psi_{x'}(x)$ (кривая b) после измерения координаты x, оказавшейся равной x'.

Позднее мы покажем (§ 22), что если измеряется любая механическая величина L, могущая принимать значения L_1, L_2, L_3,..., L_n, то, чтобы найти вероятность того, что $L = L_n$, нужно разложить $\psi(x)$ в спектр по состояниям $\psi_n(x)$. Каждое из этих состояний характеризуется тем, что в нем величина L имеет одно-единственное значение $L = L_n$ [1]).

Такое спектральное разложение может быть представлено в виде

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x). \tag{17.5}$$

Тогда число случаев N_n, когда $L = L_n$, будет пропорционально $|c_n|^2$, т. е.

$$\frac{N_{n'}}{N} = |c_{n'}|^2, \quad \frac{N_{n''}}{N} = |c_{n''}|^2, \quad \frac{N_{n'''}}{N} = |c_{n'''}|^2, \ldots \tag{17.6}$$

и мы опять получаем редукцию исходного пакета $\psi(x)$ к одному из состояний $\psi_n(x)$, а вся совокупность измерений опять-таки образует смешанный ансамбль.

Таким образом, рассмотренное поведение квантовых ансамблей при измерениях является совершенно общим и может быть сформулировано так: *измерение превращает чистый ансамбль в смешанный* [2]). Это превращение чистого ансамбля в смешанный есть не что иное, как *практическое осуществление спектрального разложения исходного ансамбля в спектр по чистым ансамблям, которые отбирает прибор.*

Исходный ансамбль, «проходя» через прибор, разлагается на составные «подансамбли», определенные по отношению к этому прибору. Поэтому в квантовой механике система отсчета — классический измерительный прибор есть не что иное, как *спектраль-*

---

[1]) Ради разнообразия примеров мы предполагаем здесь, что величина L имеет дискретные значения L_1, L_2, ..., в отличие от ранее рассмотренных случаев p и x, имеющих непрерывные значения.

[2]) Кроме случая, когда измерение попросту повторяет то, которым определен исходный ансамбль, тогда ансамбль останется неизменным.

ный анализатор квантовых ансамблей, с помощью которого и изучается их природа.

Стремление подчеркнуть эти особенности квантового ансамбля заставило нас сосредоточиться на измерительном приборе, как на спектральном анализаторе ансамбля. Однако процесс измерения не заканчивается на спектральном разложении, которое является лишь первой стадией квантового измерения. Необходимо еще зафиксировать, в каком именно пучке в том или ином измерении обнаружилась частица. Для этой цели служат детекторы, регистрирующие факт обнаружения частицы в том или ином пучке, как теперь чаще говорят, в том или ином канале.

Детектор также является макроскопическим устройством, однако особенным в том смысле, что это устройство должно быть обязательно макроскопически неустойчивым.

Если в квантовой области явлений измерительной прибор иногда неизбежно вмешивается в состояние измеряемой частицы, то микрочастица со своей стороны всегда вмешивается в состояние измерительного прибора и меняет его некоторым определенным образом, иначе прибор следовало бы считать нечувствительным. Ясно, что микрочастица не обладает ни энергией, ни импульсом, достаточными, чтобы изменить состояние устойчивой макроскопической системы. Однако она может изменить состояние макроскопической системы, если эта система находится в неустойчивом состоянии.

Легко заметить, что все устройства, детектирующие микрочастицы, неустойчивы или электрически, или термодинамически, или механически. Так, в счетчике Гейгера первичная ионизация газа, вызванная заряженной частицей, приводит к лавинообразному возникновению вторичных электронов и, как следствие этого, к макроскопическому явлению — к электрическому разряду. В камере Вильсона ионизация приводит к образованию вдоль следа частицы капелек жидкости в термодинамически неустойчивой атмосфере переохлажденного пара; в пузырьковой камере вдоль следа частицы возникают пузырьки пара в перегретой жидкости, центрами образования которых служат первичные ионы. В фотопластинке возникают в чувствительном зерне цепные химические реакции, приводящие к почернению всего зерна.

Таким образом, измерение в квантовой области начинается с квантового микроявления и оканчивается явлением макроскопическим. Можно сказать, что действие частицы на измерительный прибор носит характер действия спускового механизма, вызывающего взрыв.

Важнейшая особенность измерительных приборов заключается в том, что различные анализаторы дают (и это лежит в природе самого микромира) исключающие друг друга спектральные разложения так, что одновременное применение к микрочастицам

дополнительных признаков становится неадекватным действительности.

Измерительное устройство, состоящее из анализатора и детектора, не следует представлять себе обязательно в форме лабораторного прибора. Напротив, экспериментатор или техник, выбирая тот или иной прибор, лишь комбинирует то, что уже есть в природе, и было бы нелепо думать, что, не будь «наблюдателя», квантовые ансамбли потеряли бы свой смысл.

Как только в природе осуществляется такая ситуация, когда возникает спектральное разложение исходного ансамбля и соответствующее детектирование частиц, тогда происходит образование новых ансамблей, которые будут определяться по новым признакам, т. е. происходит то, что принято называть «вмешательством измерения». Наблюдается этот процесс экспериментатором или нет, это не имеет никакого отношения к самому объективному явлению.

Вопросам теории квантовых измерений посвящены параграфы 139 и 140 в конце книги, где дано полное освещение этого важного раздела теории.

Глава III

ИЗОБРАЖЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ОПЕРАТОРАМИ

§ 18. Линейные самосопряженные операторы

Мы видели, что в квантовой области не существует таких состояний, в которых импульс и координата частиц имели бы одновременно определенные значения. Это обстоятельство находит свое отображение и в формальной стороне теории: математический аппарат квантовой механики резко отличается от математического аппарата классической механики, в которой задание пары величин p, x имеет полный смысл. Переходя к изложению этого аппарата, мы в качестве исходного пункта используем выражения для среднего значения функций координат или импульсов в состоянии $\psi(x, y, z)$, приведенные в § 13. Там мы имели для среднего значения функции координат частицы формулы (13.1)

$$\overline{F(x, y, z)} = \int \psi^*(x, y, z) F(x, y, z) \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz \quad (18.1)$$

и для среднего значения функции импульсов формулу (13.6)

$$\overline{F(p_x, p_y, p_z)} = \int \psi^*(x, y, z) F\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz. \quad (18.2)$$

Эти формулы принимают совершенно одинаковый вид, если проекции импульса p_x, p_y, p_z представить операторами

$$\hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{P}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{P}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \quad (18.3)$$

и соответственно этому обозначению написать (18.2) в виде

$$\overline{F(p_x, p_y, p_z)} = \int \psi^*(x, y, z) F(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z) \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz. \quad (18.4)$$

Таким образом мы приходим к изображению функции от импульса $F(p_x, p_y, p_z)$ оператором $F(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z)$.

Этот результат подсказывает, что и другие более сложные механические величины $L(p_x, p_y, p_z, x, y, z)$, зависящие как от координат, так и от импульсов, также должны изображаться операторами. И в самом деле, оказывается, что все взаимоотношения между механическими величинами в квантовой области могут быть выражены на языке операторов определенного класса. В этом заключается фундаментальное значение введения операторов в квантовую механику.

Чтобы выделить класс операторов, встречающихся в квантовой механике, обратимся сначала к общему определению оператора. Независимо от конкретного вида под оператором $\hat{L}$ будем подразумевать символ, показывающий, каким способом каждой из рассматриваемого класса функций $u(x)$ сопоставляется другая функция $v(x)$. Это символически записывается в виде *умножения* u на $\hat{L}$:

$$\hat{L}u(x) = v(x). \tag{18.5}$$

В этом равенстве под $\hat{L}$ можно подразумевать, например, умножение на $x\,(\hat{L}=x)$, дифференцирование по $x\left(\hat{L}=\frac{\partial}{\partial x}\right)$, извлечение корня $\left(\hat{L}=\sqrt{}\right)$ и т. п.

Из всего разнообразия мыслимых операторов для изображения механических величин в квантовой области употребляется только один определенный класс операторов, так называемые линейные самосопряженные (иначе — эрмитовские) операторы.

Оператор $\hat{L}$ называют линейным, если он обладает следующим свойством:

$$\hat{L}(c_1u_1 + c_2u_2) = c_1\hat{L}u_1 + c_2\hat{L}u_2, \tag{18.6}$$

где u_1 и u_2 — две произвольные функции, а c_1 и c_2 — произвольные постоянные. Ясно, что корень не является линейным оператором; в то время как $\frac{\partial}{\partial x}$ есть оператор линейный.

Это ограничение вытекает из принципа суперпозиции состояний. Свойство линейности оператора, выраженное в (18.6), означает, что применение оператора к суперпозиции двух функций u_1 и u_2 равно суперпозиции результатов применения этого же оператора к каждой из функций порознь $(\hat{L}(c_1u_1 + c_2u_2) = c_1v_1 + c_2v_2$, где $v_1 = \hat{L}u_1$, $v_2 = \hat{L}u_2)$, т. е. мы требуем, чтобы применение операторов не нарушало принципа суперпозиции.

Линейный оператор $\hat{L}$ называют самосопряженным (эрмитовским), если имеет место равенство

$$\int u_1^*(x)\,\hat{L}u_2(x)\,dx = \int u_2(x)\,\hat{L}^*u_1^*(x)\,dx, \tag{18.7}$$

где интеграл взят по всей области изменения переменной x, а u_1^* и u_2 суть две произвольные функции весьма широкого класса [1]). Если переменных много, то dx заменяется на $dx\,dy\,dz\ldots$

Значение условия самосопряженности, как мы увидим позднее, заключается в том, что только подчиняющиеся этому условию операторы могут изображать вещественные (не мнимые) физические величины.

Поясним свойство (18.7) на примере оператора импульса $\hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$. Имеем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_1^*\,\hat{P}_x u_2\,du = -i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty} u_1^*\frac{\partial u_2}{\partial x}\,dx =$$

$$= [-i\hbar\,u_1^* u_2]_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty} u_2\frac{\partial u_1^*}{\partial x}\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} u_2\,\hat{P}_x^* u_1^*\,dx$$

(так как $u_1^*(\pm\infty) = u_2(\pm\infty) = 0$). Таким образом, $\hat{P}_x$ есть линейный и самосопряженный оператор. Видно, что оператор $\frac{\partial}{\partial x}$ линейный, но не самосопряженный; в самом деле,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_1^*\frac{\partial u_2}{\partial x}\,dx = -\int_{-\infty}^{+\infty} u_2\frac{\partial u_1^*}{\partial x}\,dx \neq +\int_{-\infty}^{+\infty} u_2\frac{\partial u_1^*}{\partial x}\,dx. \qquad (18.8)$$

Имея в распоряжении некоторые операторы, мы можем построить из них более сложные. Способы построения из простых операторов более сложных вытекают из определения самих операторов и могут быть сформулированы в виде несложных алгебраических правил. Рассмотрим два линейных и самосопряженных оператора $\hat{A}$ и $\hat{B}$. Будем называть суммой этих двух операторов такой оператор $\hat{C}$, что

$$\hat{C}\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi. \qquad (18.9)$$

Символически запишем это в виде

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}. \qquad (18.10)$$

Например, если $\hat{A} = i\frac{\partial}{\partial x}$, а $\hat{B} = x$, то из (18.9) следует

$$\hat{C} = i\frac{\partial}{\partial x} + x.$$

---

[1]) Они должны быть интегрируемы и иметь производные, равные нулю на границах области интегрирования.

Несколько сложнее определится умножение. *Под произведением двух операторов* $\hat{A}$ и $\hat{B}$ *будем понимать такой оператор* $\hat{C}$, *что*

$$\hat{C}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi), \tag{18.11}$$

т. е. сначала следует подействовать на ψ оператором $\hat{B}$, а потом на этот результат подействовать оператором $\hat{A}$. Если тот же окончательный результат может быть достигнут оператором $\hat{C}$, то $\hat{C}$ и будет произведением $\hat{A}$ и $\hat{B}$. Символически это запишем так:

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B}. \tag{18.12}$$

Пример: $\hat{A} = i\frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{B} = x$, тогда

$$\hat{C}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) = i\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = i\psi + ix\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

отсюда следует, что

$$\hat{C} = i + ix\frac{\partial}{\partial x} = i\left(1 + x\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

Существенно, что *произведение операторов зависит от порядка множителей*. В приведенном примере имеем

$$\hat{C}'\psi = \hat{B}(\hat{A}\psi) = ix\frac{\partial\psi}{\partial x}, \quad \text{т. е.} \quad \hat{C}' = ix\frac{\partial}{\partial x}.$$

Поэтому, если имеются два оператора $\hat{A}$ и $\hat{B}$, то кроме произведения $\hat{C}$ можно образовать еще другое произведение:

$$\hat{C}' = \hat{B}\hat{A}. \tag{18.12'}$$

Установленные правила позволяют производить с операторами сложение, вычитание и умножение так же, как это делается в обычной алгебре, за исключением одного пункта: вообще говоря, нельзя менять порядка сомножителей. Например,

$$\hat{C} = (\hat{A} - \hat{B})(\hat{A} + \hat{B}) = \hat{A}^2 - \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} - \hat{B}^2,$$

но не $\hat{A}^2 - \hat{B}^2$.

Такая алгебра, в которой нельзя менять множителей, называется алгеброй некоммутативных величин, а сами величины некоммутативными (неперестановочными) или некоммутирующими.

Если оба произведения $\hat{C}$ и $\hat{C}'$ равны

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0, \tag{18.13}$$

то операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ называются коммутирующими (перестановочными). В противном случае их называют неком-

мутирующими. Оператор $\hat{F}=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$ называется коммутатором операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$.

При умножении линейных самосопряженных операторов следует иметь в виду, что произведение их не будет, вообще говоря, также самосопряженным оператором. Именно,

$$\hat{A}\hat{B}=\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A})+\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}). \tag{18.14}$$

Пользуясь самосопряженностью каждого из операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$, с помощью (18.7) можно доказать, что оператор

$$\hat{F}=\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}) \tag{18.15}$$

будет самосопряженным, а оператор

$$\hat{G}=\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}) \tag{18.16}$$

не будет обладать этим свойством, кроме случая коммутирующих операторов, когда $\hat{G}=0$. Так как всякий оператор коммутирует сам с собой, то из сказанного следует, что любая (целая и положительная) степень линейного самосопряженного оператора $\hat{A}$:

$$\hat{A}^n=\underbrace{\hat{A}\cdot\hat{A}\cdot\ldots\cdot\hat{A}}_{n}, \tag{18.17}$$

будет оператором такого же рода.

Пользуясь изложенными правилами, мы можем, исходя из известных нам операторов проекций импульса $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ (18.3) и операторов координат частицы x, y, z построить более сложные линейные и самосопряженные операторы $\hat{L}$.

§ 19. Общая формула для среднего значения величины и для среднего квадратичного отклонения

Основная идея применения операторов в квантовой механике заключается в том, что *каждой механической величине L в квантовой механике сопоставляется изображающий ее линейный самосопряженный оператор $\hat{L}$.*

Символически это запишем так:

$$L\to\hat{L}.$$

Вопрос о том, какую именно физическую величину изображает тот или иной оператор, решается свойствами этой величины и способами ее наблюдения. В тех случаях, когда изображаемая оператором $\hat{L}$ квантовая величина обладает свойствами, аналогичными

свойствам некоторой классической величины L, для обеих величин употребляют одно и то же название.

Например, если имеется классическая величина L — функция импульсов и координат $L = L(p_x, p_y, p_z, x, y, z)$, то линейный и самосопряженный оператор $\hat{L}$, построенный по правилам предыдущего параграфа из операторов проекций импульса $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ и операторов координат x, y, z, будет равен

$$\hat{L} = L(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z, x, y, z).$$

Самосопряженный оператор $\hat{L}$ будет изображать квантовую величину со свойствами, аналогичными классической величине L (p_x, p_y, p_z, x, y, z) [1]).

Разумеется, не все линейные и самосопряженные операторы, образованные из $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ и x, y, z, будут изображать величины, имеющие простой физический смысл и подчиняющиеся простым законам. Так же обстоит дело и в классической теории. Так, величина $\frac{p^2}{2m}$ имеет смысл кинетической энергии и подчиняется закону сохранения (в отсутствие внешних сил), величина же px^3 не имеет какого-либо общего правила поведения и поэтому не играет никакой роли в механике.

Связь между операторами и измеряемыми величинами устанавливается в помощью формулы для среднего значения величины L в ансамбле, описываемом волновой функцией ψ. Именно, в квантовой механике принимают, что *среднее значение $\bar{L}$ величины L, изображаемой линейным и самосопряженным оператором $\hat{L}$ в чистом ансамбле, описываемом функцией ψ, определяется формулой*

$$\bar{L} = \int \psi^* \hat{L} \psi \, dx, \tag{19.1}$$

где под dx подразумевается элемент объема в пространстве независимых переменных и интеграл взят по всей области изменения этих переменных. Ясно, что наши прежние определения (18.1) и (18.2) являются частным случаем (19.1). Чтобы получить (18.1) из (19.1), следует положить $\hat{L} = F(x, y, z)$, а под dx считать dx, dy, dz. Чтобы получить (18.2), следует положить

$$\hat{L} = F\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right).$$

На основании свойства самосопряженности оператора $\hat{L}$, мы можем написать (19.1) в эквивалентной форме

$$\bar{L} = \int \psi \hat{L}^* \psi^* \, dx \tag{19.1'}$$

[1]) Поскольку волновая функция рассматривается как функция координат частицы x, y, z, постольку действие «операторов» $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$ сводится просто к умножению функции на x, y, z, действие оператора $F(x, y, z)$ — к умножению на $F(x, y, z)$.

(для этого полагаем в (18.7) $u_1^* = \psi^*$, $u_2 = \psi$). Из сравнения (19.1) и (19.1′) следует, что

$$\bar{L} = \bar{L}^*, \tag{19.2}$$

т. е. среднее значение величины, изображаемой самосопряженным оператором, вещественно.

Мы получим более детальные сведения о величине L, если помимо ее среднего значения $\bar{L}$ найдем еще и среднее квадратичное отклонение $\overline{(\Delta L)^2}$, указывающее, насколько в среднем отклоняются результаты отдельных измерений в ансамбле от их среднего значения. Вычислим $\overline{(\Delta L)^2}$. Для этого следует построить оператор, изображающий величину $(\overline{\Delta L})^2$. Отклонение от среднего определяется как $\Delta L = L - \bar{L}$. Стало быть, оператор, изображающий ΔL, имеет вид

$$\Delta\hat{L} = \hat{L} - \bar{L}. \tag{19.3}$$

Так как квадрат отклонения $(\Delta L)^2 = (L - \bar{L})^2$, то оператор для $(\Delta L)^2$ будет следующий

$$(\Delta\hat{L})^2 = (\hat{L} - \bar{L})^2. \tag{19.4}$$

Пользуясь общим определением среднего значения (19.1), мы найдем

$$\overline{(\Delta L)^2} = \int \psi^* (\Delta\hat{L})^2 \psi \, dx. \tag{19.5}$$

Таким образом, зная оператор $\hat{L}$, мы можем вычислить и $\overline{(\Delta L)^2}$.

Величина $\overline{(\Delta L)^2}$ должна быть неотрицательной. Это легко доказать, пользуясь самосопряженностью оператора $\hat{L}$. Так как $\bar{L}$ есть число, то оператор $\Delta\hat{L}$ также самосопряженный. Поэтому, пользуясь (18.7) и полагая в (19.5) $\psi^* = u_1^*$, $(\Delta\hat{L}\psi) = u_2$, находим

$$\overline{(\Delta L)^2} = \int (\Delta\hat{L}\psi)(\Delta\hat{L}^*\psi^*)\, dx = \int |\Delta\hat{L}\psi|^2 \, dx, \tag{19.6}$$

так как $|\Delta\hat{L}\psi|^2 \geqslant 0$, то из (19.6) следует, что

$$\overline{(\Delta L)^2} \geqslant 0, \tag{19.7}$$

т. е. (как и должно быть) *среднее квадратичное отклонение всегда положительно или равно нулю.*

§ 20. Собственные значения и собственные функции операторов и их физический смысл. «Квантование»

Формулы предыдущего параграфа дают выражение для среднего значения $\bar{L}$ и среднего квадратичного отклонения $\overline{(\Delta L)^2}$. Эти формулы ничего не говорят о том, каковы будут значения величины L в отдельных измерениях.

Чтобы найти возможные значения величины L, обратимся к таким состояниям ψ_L, в которых интересующая нас величина имеет только одно значение L. В таких состояниях среднее квадратичное отклонение $\overline{(\Delta L)^2} = 0$. Стало быть, для этих состояний на основании (19.6) имеем

$$\int |\Delta\hat{L}\psi_L|^2\, dx = 0. \tag{20.1}$$

Так как под интегралом стоит существенно положительная величина, то из (20.1) следует

$$|\Delta\hat{L}\psi_L|^2 = 0.$$

Модуль комплексного числа равен нулю только тогда, когда само число равно нулю. Поэтому мы получаем

$$\Delta\hat{L}\psi_L = 0$$

или, имея в виду определение оператора $\Delta\hat{L}$ (19.3) и то, что в рассматриваемом состоянии $\overline{L} = L$, находим окончательно

$$\hat{L}\psi_L = L\psi_L. \tag{20.2}$$

Так как $\hat{L}$ есть оператор, то найденное нами равенство является линейным уравнением для нахождения волновой функции ψ_L того состояния, в котором величина, представляемая оператором $\hat{L}$, имеет единственное значение L. В большинстве случаев оператор $\hat{L}$ будет дифференциальным оператором и уравнение (20.2) — линейным однородным дифференциальным уравнением.

Известно, что решение дифференциального уравнения определено единственным образом только в том случае, когда заданы краевые условия [1]).

С другой стороны, при заданных краевых условиях линейное дифференциальное уравнение $\hat{L}\psi = L\psi$ имеет нетривиальное (т. е. отличное от нуля) решение, вообще говоря, не при всех значениях параметра L, а только при некоторых определенных: $L = L_1, L_2, L_3, \ldots, L_n, \ldots$ Соответствующие решения $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \ldots, \psi_n, \ldots$ называются собственными функциями, а значения параметра $L_1, L_2, L_3, \ldots, L_n, \ldots$, при которых существуют решения, называют собственными (иногда говорят характеристическими) значениями параметра уравнения (20.2).

Наиболее общеизвестный пример такой задачи представляет задача о колебаниях закрепленной на концах струны. Уравнение движения в этом случае имеет вид

$$\frac{d^2u}{dx^2} + k^2u = 0, \tag{20.3}$$

[1]) Речь идет об уравнениях, не содержащих производных по времени, так что задание начальных данных отпадает.

так что $\hat{L} = -\frac{d^2}{dx^2}$, а $L = k^2$. Область, в которой ищется решение, есть $0 \leqslant x \leqslant l$, где l — длина струны. Краевые условия будут $u = 0$ при $x = 0$ и $x = l$. Собственные функции для такой задачи равны $u_n(x) = \sin\frac{\pi n x}{l}$, а собственные значения $L_n = k_n^2 = \frac{\pi^2 n^2}{l^2}$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$.

В квантовой механике волновая функция всегда определяется во всей области изменения тех переменных, которые являются ее аргументами (например, $\psi(x, y, z)$ определено в области: $-\infty < x < +\infty$, $-\infty < y < +\infty$, $-\infty < z < +\infty$ и т. п.). Поэтому в квантовой механике мы не можем сформулировать краевые условия для волновой функции столь непосредственным образом, как они формулируются в классических задачах о колебании тел.

Однако можно показать [1]), что из требования сохранения полного числа частиц вытекают некоторые естественные требования к волновым функциям, которые оказываются эквивалентными краевым условиям. Требования сохранения числа частиц сводятся к тому, что вероятность найти частицу где-либо в пространстве не должна зависеть от времени, т. е.

$$\frac{d}{dt}\int \psi^* \psi \, dv = 0, \tag{20.4}$$

где интеграл распространен по всей области изменения аргументов ψ-функции, так что он равен вероятности того, что частица обязательно где-то находится. Суть дела заключается в том, что условие (20.4) может быть выполнено только тогда, когда волновые функции имеют достаточно корректное поведение, а именно: 1) если они конечны во всей области изменения переменных, за исключением, быть может, некоторых (особых) точек, где они могут обращаться в бесконечность, не слишком сильно [2]), 2) если они имеют достаточное число непрерывных производных (также могущих в отдельных точках не слишком сильно стремиться к бесконечности), 3) если они однозначны. Более жестко, но достаточно для целей нерелятивистской квантовой механики эти требования могут быть сформулированы в виде трех требований: 1) *конечности*, 2) *непрерывности* и 3) *однозначности волновой функции во всей области изменения ее аргументов*.

Эти весьма скромные требования, предъявляемые к решениям уравнения (20.2), ведут к тому, что во многих случаях решения, обладающие указанными свойствами (1, 2, 3), существуют не при

[1]) См. дополнение VIII.

[2]) Если волновая функция не исчезает в бесконечности (например, плоская волна де Бройля), то вместо ψ для сходимости интеграла в (20.4) следует брать так называемые «собственные дифференциалы» (см. дополнение III (12) и (12′), где изложено правило нормировки волновых функций, не исчезающих в бесконечности).

всех значениях L, а лишь при некоторых, избранных $L = L_1$, L_2, L_3,..., L_n,..., т. е. мы приходим к задаче о нахождении собственных функций и собственных значений уравнения (20.2) на основе естественных требований, вытекающих из условия сохранения числа частиц (20.4).

Вместо «собственные функции уравнения» и «собственные значения параметра уравнения» мы будем обычно говорить о *собственных функциях и собственных значениях оператора* $\hat{L}$, которым определяется вид уравнения (20.2).

Мы будем считать, что никаких значений величины L нельзя наблюдать на опыте, кроме тех, которые являются собственными значениями оператора $\hat{L}$. Иными словами, *в квантовой механике постулируется: совокупность собственных значений оператора* $\hat{L}$: L_1, L_2, L_3,..., L_n,..., *тождественна с совокупностью всех возможных результатов измерения механической величины* L, *изображаемой оператором* $\hat{L}$. Это и есть как раз тот постулат, посредством которого устанавливается связь между изображением величин операторами и опытом: математика позволяет предсказать набор собственных значений, а опыт позволяет проверить, таков ли он, каким его предсказывает теория.

Соответствующие собственным значениям $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ состояния определяются собственными функциями $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$ В каждом из этих состояний $\overline{(\Delta L)^2} = 0$ и величина L имеет только одно из значений $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$, соответственно. Совокупность возможных значений некоторой величины мы будем называть с п е к т р о м этой величины.

Спектр может быть д и с к р е т н ы м, когда возможны только отдельные значения $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$, либо с о с т о я щ и м из о т д е л ь н ы х п о л о с, так что возможные значения L лежат в интервалах: $L_1 \leqslant L \leqslant L_2$, $L_3 \leqslant L \leqslant L_4$, вообще $L_n \leqslant L \leqslant L_{n+1}$, либо, наконец, н е п р е р ы в н ы м, когда все значения L оказываются возможными. Когда возможные значения величины являются дискретными, то говорят, что величина имеет к в а н т о в а н н ы е значения.

В полуклассической теории Бора отсутствовали методы, позволяющие в общем виде решить вопрос о возможных значениях той или иной величины, в частности, найти квантовые значения этой величины. Современная квантовая механика полностью решает этот вопрос, сводя его к чисто математической задаче нахождения собственных функций и собственных значений операторов, изображающих механические величины.

Из самосопряженности оператора $\hat{L}$ следует, что наблюдаемые значения L будут вещественны:

$$L_n = L_n^* \quad \text{или} \quad L = L^*. \tag{20.5}$$

В самом деле, собственное значение L_n (или L) можно рассматривать как среднее значение величины $\bar{L}$ в собственном состоянии ψ_n (или ψ_L соответственно). Но среднее значение величины, изображаемой самосопряженным оператором, вещественно (см. (19.2)).

Этим полностью разъясняется значение самосопряженности операторов: *самосопряженные операторы изображают вещественные величины.*

§ 21. Основные свойства собственных функций

Обратимся к рассмотрению важнейших свойств собственных функций самосопряженных операторов. Сначала ограничимся случаем дискретного спектра. Пусть мы имеем какие-либо две функции u_1 и u_2. Эти функции будут называться ортогональными, если

$$\int u_1^* u_2 \, dx = 0, \tag{21.1}$$

где интеграл взят по всей области изменения переменных. Для простоты мы обозначаем все переменные одной буквой x.

Теорема, которую мы докажем, заключается в том, что собственные функции ψ_n и ψ_m самосопряженного оператора $\hat{L}$, принадлежащие различным собственным значениям L_n и L_m, ортогональны между собой, т. е.

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dx = 0. \tag{21.2}$$

В силу предположения о том, что ψ_n и ψ_m являются собственными функциями, мы можем написать

$$\hat{L}\psi_m = L_m \psi_m, \quad \hat{L}\psi_n = L_n \psi_n. \tag{21.3}$$

Из первого уравнения получим комплексно сопряженное:

$$\hat{L}^* \psi_m^* = L_m \psi_m^*, \tag{21.3'}$$

напомним, что согласно (20.5) $L_m = L_m^*$. Умножив второе из уравнений (21.3) на ψ_m^*, а (21.3′) на ψ_n, вычтем второе из первого. Тогда получится

$$\psi_m^* \hat{L}\psi_n - \psi_n \hat{L}^* \psi_m^* = (L_n - L_m)\, \psi_m^* \psi_n.$$

Интегрируя это равенство по всей области изменения переменных, будем иметь

$$\int \psi_m^* \hat{L}\psi_n \, dx - \int \psi_n \hat{L}^* \psi_m^* \, dx = (L_n - L_m) \int \psi_m^* \psi_n \, dx.$$

В силу самосопряженности $\hat{L}$ левая часть равна нулю (следует в равенстве (18.7), определяющем самосопряженность, положить

$\psi_m = u_1$, $\psi_n = u_2$), следовательно,

$$(L_n - L_m) \int \psi_m^* \psi_n \, dx = 0. \tag{21.4}$$

Так как $L_n \neq L_m$, то отсюда следует справедливость (21.2).

Функции дискретного спектра всегда интегрируются квадратично, поэтому мы можем нормировать их к единице:

$$\int \psi_n^* \psi_n \, dx = 1. \tag{21.5}$$

Это последнее равенство можно объединить с равенством (21.2) в одно:

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dx = \delta_{mn}, \tag{21.6}$$

где символ δ_{mn} определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta_{mn} &= 1, \quad \text{если } n = m, \\ \delta_{mn} &= 0, \quad \text{если } n \neq m. \end{aligned} \tag{21.7}$$

Системы функций, удовлетворяющие (21.6), мы будем называть ортогональными и нормированными системами функций.

В значительном большинстве случаев, встречающихся в квантовой механике, собственному значению L_n оператора $\hat{L}$ принадлежит не одна функция ψ_n, а несколько собственных функций: $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \ldots, \psi_{nk}, \ldots, \psi_{nf}$. Такие случаи называются вырожденными. Если значению $L = L_n$ принадлежит f собственных функций ($f > 1$), то говорят о наличии f-кратного вырождения. Физический смысл «вырождения» заключается в том, что какое-нибудь определенное значение величины $L = L_n$ может быть реализовано в разных состояниях.

Доказанная нами теорема об ортогональности собственных функций относится лишь к функциям, принадлежащим к разным собственным значениям. В случае вырождения функции ψ_{nk} ($k = 1, 2, \ldots, f$) относятся к одному и тому же собственному значению L_n:

$$\hat{L}\psi_{nk} = L_n \psi_{nk}, \quad k = 1, 2, 3, \ldots, f. \tag{21.8}$$

Поэтому они не будут, вообще говоря, ортогональными. Однако можно доказать [1]), что эти функции могут быть всегда выбраны так, что они будут также ортогональны между собою:

$$\int \psi_{nk'}^* \psi_{nk} \, dx = \delta_{k'k}. \tag{21.9}$$

Поэтому условие (21.6) можно считать всегда выполненным, если под m и n в общем случае разуметь не один индекс, а всю совокуп-

[1]) См. дополнение II.

ность индексов, характеризующих собственную функцию (например, вместо m — два индекса m и k', вместо n также два индекса n и k).

В том случае, когда оператор $\hat{L}$ имеет непрерывные собственные значения, доказанные теоремы непосредственно неприменимы. Однако и в этом случае собственные функции обладают свойствами, аналогичными свойствам функций дискретного спектра.

Собственные функции непрерывного спектра нельзя перенумеровать числами. В этом случае функции зависят от собственного значения L как от параметра, так что мы можем написать

$$\psi_L(x) = \psi(x, L), \tag{21.10}$$

где через x обозначены переменные, в которых выражен оператор $\hat{L}$.

Свойства ортогональности собственных функций непрерывного спектра проще всего могут быть выражены с помощью особого символа $\delta(L' - L)$, называемого функцией Дирака или δ-функцией. Эта функция обладает следующими свойствами:

$$\left.\begin{aligned} &\int_a^b f(L')\,\delta(L'-L)\,dL' = 0, && \text{если точка } L'=L \text{ лежит вне интервала } (a, b),\\ &\int_a^b f(L')\,\delta(L'-L)\,dL' = f(L), && \text{если точка } L'=L \text{ лежит внутри интервала } (a, b), \end{aligned}\right\} \tag{21.11}$$

где $f(L')$ — любая (достаточно гладкая) функция. Можно доказать [1]), что *функции непрерывного спектра* $\psi(x, L)$ *могут быть нормированы так, что*

$$\int \psi^*(x, L')\,\psi(x, L)\,dx = \delta(L' - L). \tag{21.12}$$

Это равенство аналогично (21.6), ибо из (21.11) следует, что $\delta(L' - L) = 0$ всюду, кроме точки $L' = L$, где δ обращается в бесконечность. Таким образом, символ $\delta(L' - L)$ играет ту же роль, что и символ δ_{mn} в случае дискретного спектра.

В математике доказывается, что система собственных функций операторов очень широкого класса является не только системой ортогональных функций, но системой *полной*.

Это означает, что любую функцию $\psi(x)$, определенную в той же области переменных и подчиненную тому же классу граничных условий, что и собственные функции $\psi_n(x)$, можно представить в виде ряда по этим собственным функциям:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x). \tag{21.13}$$

[1]) См. дополнение III.

Пользуясь ортогональностью функций ψ_n, мы можем определить коэффициенты c_n и таким образом найти ряд, представляющий $\psi(x)$.

Для этого умножим (21.13) на $\psi_m^*(x)$ и проинтегрируем по всему пространству

$$\int \psi_m^*(x)\,\psi(x)\,dx = \sum_n c_n \int \psi_m^*(x)\,\psi_n(x)\,dx.$$

В силу ортогональности и нормировки функций ψ_n интегралы, стоящие под знаком суммы, равны δ_{mn} (см. (21.6)); таким образом,

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

Отсюда, меняя обозначение m на n, получаем

$$c_n = \int \psi_n^*(x)\,\psi(x)\,dx. \tag{21.14}$$

Таким образом, зная ψ и систему ортогональных функций ψ_n, мы можем найти все амплитуды c_n, встречающиеся в ряде (21.13). Частным случаем таких разложений по ортогональным функциям являются ряды Фурье.

В случае непрерывного спектра имеет место разложение в интеграл, подобный интегралу Фурье. Именно, в этом случае

$$\psi(x) = \int c(L)\,\psi(x,\ L)\,dL. \tag{21.15}$$

Для определения коэффициентов $c(L)$ умножим (21.15) на $\psi^*(x,\ L')$ и проинтегрируем по x:

$$\int \psi^*(x,\ L')\,\psi(x)\,dx = \int c(L)\,dL \int \psi^*(x,\ L')\,\psi(x,\ L)\,dx = \int c(L)\,dL\,\delta(L'-L) = c(L').$$

Меняя здесь обозначение L' на L, получим окончательно

$$c(L) = \int \psi^*(x,\ L)\,\psi(x)\,dx. \tag{21.16}$$

Найденные нами представления любой функции в виде разложений (21.13) и (21.15) по собственным функциям операторов приводят к очень важному выводу: любое состояние, изображаемое волновой функцией $\psi(x)$, может быть представлено в виде суперпозиции (21.13) или (21.15) состояний, относящихся к определенным значениям какой-либо механической величины. В самом деле, состояния ψ_n или $\psi(x,\ L)$ по своему определению являются состояниями, в которых некоторая механическая величина L имеет определенное значение L_n (либо соответственно L). А выражения (21.13) и (21.15) представляют $\psi(x)$ в виде суммы (либо интеграла) этих частных состояний.

§ 22. Общий метод вычисления вероятностей результатов измерения

Выше было показано, как находить среднее значение $\bar{L}$ любой величины, изображаемой оператором $\hat{L}$, и как находить возможные значения $L_1, L_2, \ldots, L_n$ такой величины. Теперь мы перейдем к вычислению вероятности того, что в некотором состоянии $\psi(x)$ в результате произведенного измерения механической величины L будет обнаружено значение $L = L_n$. Основная идея вычисления основывается на принципе суперпозиции состояний. Пусть собственные функции оператора $\hat{L}$ будут $\psi_n(x)$. На основании свойства полноты и ортогональности этих функций мы можем представить волновую функцию ψ в виде суперпозиции

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x). \tag{22.1}$$

Для сопряженной функции получим

$$\psi^*(x) = \sum_m c_m^* \psi_m^*(x) \tag{22.1'}$$

(где m пробегает те же значения, что и n).

Подставляя эти выражения для ψ и ψ^* в формулу для среднего значения величины L в состоянии ψ, мы найдем

$$\bar{L} = \int \psi^* \hat{L} \psi \, dx = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{L} \psi_n \, dx. \tag{22.2}$$

Так как ψ_n есть собственная функция оператора $\hat{L}$, то

$$\hat{L}\psi_n = L_n \psi_n. \tag{22.3}$$

Пользуясь (22.3) и ортогональностью функций ψ_m^* и ψ_n, мы получаем вместо (22.2)

$$\bar{L} = \sum_n \sum_m c_m^* c_n L_n \delta_{mn} = \sum_n c_n^* c_n L_n,$$

т. е.

$$\bar{L} = \sum_n |c_n|^2 L_n. \tag{22.4}$$

Далее, умножая (22.1) на (22.1') и интегрируя по всему пространству, получаем

$$1 = \int \psi^* \psi \, dx = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n \, dx = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2$$

или

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \tag{22.5}$$

С другой стороны, если через $w(L_n)$ обозначить вероятность того, что случайная величина L имеет одно из возможных значений L_n, то по общему определению среднего имеем

$$\bar{L} = \sum_n w(L_n) L_n \tag{22.6}$$

при условии, что

$$\sum w(L_n) = 1. \tag{22.7}$$

Сравнение (22.6) и (22.7) с (22.4) и (22.5) показывает [1]), что

$$w(L_n) = |c_n|^2. \tag{22.8}$$

Вероятность найти значение механической величины L равным одному из ее возможных значений L_n равна квадрату модуля амплитуды собственного состояния ψ_n. Иными словами, эта вероятность определяется интенсивностью $|c_n|^2$, с которой собственное состояние ψ_n представлено в состоянии ψ.

Для вычисления вероятностей того или иного значения величины, имеющей непрерывный спектр, поступаем совершенно аналогично тому, как было сделано в случае дискретного спектра. Разложим рассматриваемое состояние ψ по собственным функциям $\psi(x, L)$ оператора $\hat{L}$:

$$\psi(x) = \int c(L) \psi(x, L)\, dL, \tag{22.9}$$

при этом $\psi(x, L)$ нормировано к δ-функции, а ψ — к единице.

Вычислим опять среднее значение $\bar{L}$ в состоянии ψ:

$$\bar{L} = \int \psi^* \hat{L} \psi\, dx = \int\int c^*(L') \psi^*(x, L')\, dL' \hat{L} \int c(L) \psi(x, L)\, dL\, dx,$$

и так как $\psi(x, L)$ есть собственная функция, то

$$\hat{L}\psi(x, L) = L\psi(x, L);$$

подставляя это в предыдущее выражение для $\bar{L}$ и меняя порядок интегрирования, получим

$$\bar{L} = \int\int c^*(L') c(L) L\, dL'\, dL \int \psi^*(x, L') \psi(x, L)\, dx$$

и в силу (21.12)

$$\bar{L} = \int\int c^*(L') c(L) L\, dL'\, dL\, \delta(L' - L).$$

На основании свойств δ-функции отсюда следует, что

$$\bar{L} = \int |c(L)|^2 L\, dL. \tag{22.10}$$

---

[1]) Для вполне строгого сравнения (22.6) и (22.4) следует рассмотреть такой оператор, который есть функция L и равен 1 при $L = L_n$ и 0, если $L \neq L_n$. Среднее от такого оператора равно $|c_n|^2$ по (22.4) и равно $w(L_n)$ по (22.6), откуда и вытекает $|c_n|^2 = w(L_n)$.

Подобным же образом получаем

$$1 = \int \psi^* \psi \, dx = \int dx \int c^* (L') \psi^* (x, L') \, dL' \int c (L) \psi (x, L) \, dL =$$
$$= \int\int c^* (L') c (L) \, dL' \, dL \, \delta (L' - L) = \int | c (L) |^2 \, dL,$$

т. е.

$$\int | c (L) |^2 \, dL = 1. \tag{22.11}$$

Если вероятность того, что значение непрерывной, случайной величины лежит между L и $L + dL$, есть $w(L)\,dL$, то по общему определению среднего значения

$$\bar{L} = \int L w (L) \, dL \tag{22.12}$$

при условии

$$\int w (L) \, dL = 1. \tag{22.13}$$

Сравнивая (22.12) и (22.13) с (22.10) и (22.11), получаем

$$w (L) \, dL = | c (L) |^2 \, dL. \tag{22.14}$$

Таким образом, и в случае непрерывного спектра мы приходим к статистической интерпретации интенсивностей собственных состояний $| c (L) |^2$ [1]).

Приведенные выше формулы справедливы лишь для чистого ансамбля, характеризуемого одной волновой функцией $\psi (x)$. Для смешанного ансамбля предыдущие формулы должны быть несколько обобщены.

Пусть мы имеем смешанный ансамбль, образованный из чистых ансамблей $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_\alpha, \ldots$, смешанных в пропорции $P_1, P_2, \ldots, P_\alpha, \ldots$ Тогда, если вероятность найти значение L_n некоторой величины L в чистом ансамбле ψ_α есть $w_\alpha (L_n)$, то полная вероятность найти $L = L_n$ в смешанном ансамбле будет равна

$$w (L_n) = \sum_\alpha P_\alpha w_\alpha (L_n). \tag{22.15}$$

Подобным же образом для величины, имеющей непрерывный спектр, будем иметь

$$w (L) \, dL = \sum_\alpha P_\alpha w_\alpha (L) \, dL, \tag{22.16}$$

---

[1]) Заметим, что формула (22.14) содержит как частный случай формулу (12.4) для вероятности импульса. Действительно, $c(p_x, p_y, p_z)$ есть амплитуда состояния $\psi_{\mathbf{p}}$ с определенным импульсом, иными словами, — собственного состояния оператора импульса. Поэтому $c\,(p_x, p_y, p_z)$ и $c(L)$ (22.14) имеют аналогичный смысл. Для перехода от (22.14) к (12.4) достаточно взять в качестве L три компоненты импульса p_x, p_y, p_z и соответственно заменить dL произведением $dp_x dp_y dp_z$.

причем

$$w_\alpha(L_n) = |c_{\alpha n}|^2, \quad w_\alpha(L) = |c_\alpha(L)|^2, \tag{22.17}$$

где $c_{\alpha n}$ и $c_\alpha(L)$ суть амплитуды собственных функций оператора $\hat{L}$: $\psi_n(x)$ или соответственно $\psi(x, L)$ в разложении $\psi_\alpha(x)$. В соответствии с формулами (22.15) и (22.16) среднее значение величины $\hat{L}$ в смешанном ансамбле есть

$$\overline{L} = \sum_\alpha P_\alpha \overline{L}_\alpha, \tag{22.18}$$

где $\overline{L}_\alpha$ есть среднее значение L в чистом ансамбле ψ_α:

$$\overline{L}_\alpha = \int \psi_\alpha^* \hat{L} \psi_\alpha \, dx. \tag{22.19}$$

§ 23. Условия возможности одновременного измерения разных механических величин

Мы видели, что в квантовой области не существует таких состояний частиц, в которых импульс и соответствующая ему координата одновременно имели бы определенное значение. В таком же взаимно исключающем друг друга отношении находятся и многие другие величины. В самом деле, чтобы существовали состояния, в которых две величины L и M одновременно имели бы определенные значения $\overline{(\Delta L)^2} = 0$, $\overline{(\Delta M)^2} = 0$, нужно, чтобы волновая функция такого состояния была общей собственной функцией операторов $\hat{L}$ и $\hat{M}$. Между тем уравнения для собственных функций операторов $\hat{L}$ и $\hat{M}$:

$$\hat{L}\psi_L = L\psi_L \quad \text{и} \quad \hat{M}\psi_M = M\psi_M, \tag{23.1}$$

имеют, вообще говоря, различные решения $\psi_L \neq \psi_M$.

Поэтому в состояниях ψ_L, с определенным значением $L\,(\overline{(\Delta L)^2} = 0)$, величина M не имеет определенного значения $(\overline{(\Delta M)^2} > 0)$ и, наоборот, в состоянии ψ_M с определенным значением $M\,(\overline{(\Delta M)^2} = 0)$ величина L не имеет определенного значения $(\overline{(\Delta L)^2} > 0)$.

Только в особых случаях две величины L и M имеют одновременно определенное значение (для этого нужно, чтобы $\psi_M = \psi_L$). Можно показать, что условием того, чтобы две величины L и M всегда могли иметь одновременно определенные значения, является *коммутативность их операторов* $\hat{L}$ и $\hat{M}$. Иначе говоря, должно иметь место операторное равенство [1])

$$\hat{L}\hat{M} = \hat{M}\hat{L}. \tag{23.2}$$

[1]) См. дополнение IV.

Напротив, если

$$\hat{L}\hat{M} \neq \hat{M}\hat{L}, \tag{23.3}$$

то величины L и M не имеют одновременно определенных значений (кроме, может быть, исключительных).

Две величины, изображаемые коммутирующими операторами, могут иметь одновременно определенные значения и поэтому, по крайней мере, в принципе, могут быть измерены одновременно.

Две величины, изображаемые некоммутирующими операторами, не могут одновременно иметь определенные значения и поэтому не могут быть одновременно измерены [1]).

Измерение одной из таких величин L приводит к состоянию ψ_L. Измеряя в этом состоянии M, мы получим некоторое новое состояние ψ_M, не совпадающее с исходным ψ_L. Иными словами, измерение одной из таких величин меняет состояние системы таким образом, что значение другой величины становится неопределенным.

Мы видим, что и в общем случае мы встречаемся с влиянием измерительного прибора на состояние системы подобно тому, которое мы рассмотрели выше на примере измерения импульса и координаты (ср. §§ 14, 15). Поэтому всякий прибор, применяемый в квантовой области для измерения механических величин, относящихся к микрочастицам, должен быть тщательно рассмотрен с точки зрения анализа значения получаемых с его помощью результатов измерения и тех изменений в состоянии системы, к которым он может приводить. Всякого рода догматические суждения, не основанные на анализе конкретного устройства аппарата, могут привести к ошибочным выводам.

§ 24. Операторы координаты и импульса микрочастицы

Поскольку волновая функция рассматривается нами как функция координат частицы, постольку оператор координаты частицы $\bar{x}$ есть само число x. Действие функции координат частицы $F(x, y, z)$ как оператора сводится просто к умножению $\psi(x, y, z)$ на $F(x, y, z)$.

При этом же выборе переменных [2]) в волновой функции операторы проекций импульса частицы, в соответствии с § 13, будут

$$\hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{P}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{P}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}, \tag{24.1}$$

или в векторной форме

$$\hat{\boldsymbol{P}} = -i\hbar\nabla, \tag{24.1'}$$

где ∇ есть оператор градиента (набла).

---

[1]) См. сноску на стр. 106.

[2]) Возможность другого выбора независимых переменных в волновой функции рассмотрена в гл. VII.

Операторы проекций импульса и координат подчиняются определенным правилам перестановки, которые очень облегчают расчеты с ними.

Пусть $\psi(x, y, z)$ есть волновая функция; тогда имеем

$$x(\hat{P}_x\psi) = x\left(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

$$\hat{P}_x(x\psi) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} - i\hbar\psi.$$

Вычитая вторую строку из первой, находим

$$(x\hat{P}_x - \hat{P}_x x)\psi = i\hbar\psi,$$

т. е.

$$x\hat{P}_x - \hat{P}_x x = i\hbar, \tag{24.2}$$

и аналогичным образом

$$y\hat{P}_y - \hat{P}_y y = i\hbar, \tag{24.2'}$$

$$z\hat{P}_z - \hat{P}_z z = i\hbar. \tag{24.2''}$$

Эти правила перестановок носят название перестановочных соотношений Гайзенберга.

Видно, что

$$x\hat{P}_y - \hat{P}_y x = 0, \tag{24.3}$$

$$y\hat{P}_z - \hat{P}_z y = 0, \tag{24.3'}$$

$$z\hat{P}_y - \hat{P}_y z = 0 \tag{24.3''}$$

и т. д.

Подобным же путем можно установить более общие перестановочные соотношения для любой функции $F(x, y, z)$ и операторов импульса. Именно,

$$F\hat{P}_x - \hat{P}_x F = i\hbar\frac{\partial F}{\partial x}, \tag{24.4}$$

$$F\hat{P}_y - \hat{P}_y F = i\hbar\frac{\partial F}{\partial y}, \tag{24.4'}$$

$$F\hat{P}_z - \hat{P}_z F = i\hbar\frac{\partial F}{\partial z}. \tag{24.4''}$$

Из соотношений (24.2) и (24.4) следует, что не существует состояний, в которых импульс и сопряженная ему координата имеют одновременно определенные значения. В сущности (24.2) и (24.4) в операторной форме выражают уже известное нам соотношение неопределенностей.

Определим теперь собственные значения и собственные функции оператора проекции импульса на какую-нибудь ось (например,

OX). Согласно изложенному в § 21 уравнение для собственных функций оператора импульса имеет вид

$$\hat{P}_x\psi = p_x\psi, \tag{24.5}$$

где p_x — собственное значение. Используя явное выражение для $\hat{P}_x$, получаем

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} = p_x\psi. \tag{24.5'}$$

Это уравнение легко интегрируется

$$\psi_{p_x}(x) = Ne^{i\frac{p_x x}{\hbar}}, \tag{24.6}$$

где N — постоянное число. Для того чтобы это решение было всюду конечным (непрерывность и однозначность этого решения очевидны), достаточно, чтобы p_x было любым вещественным числом. Поэтому спектр собственных значений p_x получается непрерывным

$$-\infty < p_x < +\infty. \tag{24.7}$$

Множитель N можно выбрать так, чтобы функция ψ_{p_x} была нормирована к δ-функции [1]). Для этого нужно положить $N = (2\pi\hbar)^{-1/2}$. Окончательно нормированные и ортогональные собственные функции оператора $\hat{P}_x$ имеют вид

$$\psi_{p_x}(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}, \tag{24.8}$$

$$\int \psi^*_{p'_x}(x)\,\psi_{p_x}(x)\,dx = \delta(p'_x - p_x), \tag{24.9}$$

т. е. собственные функции оператора импульса ψ_{p_x} суть плоские волны де Бройля. Это вполне естественно. То, что волна де Бройля есть состояние с определенным значением импульса частицы, было в сущности исходным пунктом квантовой механики (§§ 7, 12).

§ 25. Оператор момента импульса микрочастицы

Под моментом импульса частицы (моментом количества движения) в классической механике понимают векторное произведение радиуса-вектора $\mathbf{r}$, проведенного от некоторой избранной точки (например, центра сил) к частице, на импульс

$$\mathbf{M} = [\mathbf{rp}]. \tag{25.1}$$

Значение этой величины в механике определяется тем, что она является интегралом движения в поле центральных сил. В кван-

[1]) См. дополнение III, формулу (20).

товой механике момент импульса изображается оператором

$$\hat{\mathbf{M}} = [\mathbf{r}\hat{\mathbf{P}}], \tag{25.2}$$

где $\hat{\mathbf{P}}$ — векторный оператор импульса (24.1′), а $\mathbf{r}$ — радиус-вектор. Основанием к такому выбору оператора момента импульса является не только внешняя аналогия с классическим выражением (25.1), но и то, что изображаемая оператором $\hat{\mathbf{M}}$ величина является также интегралом движения в поле центральных сил (ср. § 33) и обладает свойствами, аналогичными свойствам момента импульса в классической механике.

Операторы проекций момента импульса на оси координат, согласно определению (25.2), имеют вид

$$\left.\begin{aligned} \hat{M}_x &= \hat{P}_z y - \hat{P}_y z = i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right), \\ \hat{M}_y &= P_x z - \hat{P}_z x = i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right), \\ \hat{M}_z &= \hat{P}_y x - \hat{P}_x y = i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) \end{aligned}\right\} \tag{25.3}$$

и, наконец, для оператора квадрата момента импульса получаем следующее выражение

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 = -\hbar^2\left\{\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 + \left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)^2\right\}. \tag{25.4}$$

Найдем правила перестановки для компонент момента импульса. Эти правила понадобятся нам в дальнейшем, а сейчас они могут служить иллюстрацией приемов алгебры операторов. Вычислим коммутатор $\hat{G} = \hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y$. Подставим сюда вместо $\hat{M}_y$ и $\hat{M}_z$ их выражение (25.3). Вычислим $\hat{M}_y\hat{M}_z$:

$$\hat{M}_y\hat{M}_z = (\hat{P}_z x - \hat{P}_x z)(\hat{P}_x y - \hat{P}_y x) = \hat{P}_z x\hat{P}_x y - \hat{P}_x z\hat{P}_x y - \hat{P}_z x\hat{P}_y x + \hat{P}_x z\hat{P}_y x = y\hat{P}_z x\hat{P}_x - zy\hat{P}_x^2 - x^2\hat{P}_z\hat{P}_y + z\hat{P}_y\hat{P}_x x$$

(так как y и $\hat{P}_z$, $\hat{P}_x$, z, и $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, x, и $\hat{P}_z$, $\hat{P}_y$ перестановочны). Подобным же образом

$$\hat{M}_z\hat{M}_y = y\hat{P}_z\hat{P}_x x - zy\hat{P}_x^2 - x^2\hat{P}_z\hat{P}_y + z\hat{P}_y x\hat{P}_x.$$

Вычитая из первого равенства второе, найдем

$$\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y = y\hat{P}_z(x\hat{P}_x - \hat{P}_x x) + z\hat{P}_y(\hat{P}_x x - x\hat{P}_x).$$

Пользуясь теперь (24.2), получаем

$$\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y = i\hbar(y\hat{P}_z - \hat{P}_y z) = i\hbar\hat{M}_x.$$

Меняя циклически x, y, z, получим все три перестановки:

$$\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y = i\hbar\hat{M}_x, \tag{25.5}$$

$$\hat{M}_z\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_z = i\hbar\hat{M}_y, \tag{25.5'}$$

$$\hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x = i\hbar\hat{M}_z. \tag{25.5''}$$

Таким образом, *операторы компонент момента импульса некоммутативны.*

Напротив, *каждая из компонент момента импульса коммутирует с квадратом полного момента импульса*:

$$\hat{M}_x\hat{\mathbf{M}}^2 - \hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_x = 0, \tag{25.6}$$

$$\hat{M}_y\hat{\mathbf{M}}^2 - \hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_y = 0, \tag{25.6'}$$

$$\hat{M}_z\hat{\mathbf{M}}^2 - \hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_z = 0. \tag{25.6''}$$

Доказательство предоставляем читателю.

Из этих правил перестановки следует, что проекции момента импульса M_x, M_y, M_z не могут быть одновременно измерены. В состоянии, в котором одна из проекций имеет определенное значение ($\overline{(\Delta M_x)^2} = 0$), другие две проекции не имеют определенного значения ($\overline{(\Delta M_y)^2} > 0$, $\overline{(\Delta M_z)^2} > 0$) [1]. Напротив, любая из проекций и квадрат полного момента могут быть измерены одновременно.

Определим теперь возможные значения проекции момента импульса на какое-либо произвольное направление и возможные значения абсолютной величины момента (точнее — значения M^2). Для решения этой задачи удобно перейти к сферической системе координат, взяв некоторое избранное направление за ось OZ. В этой системе координат

$$x = r\sin\theta\cos\varphi, \quad x = r\sin\theta\sin\varphi, \quad z = r\cos\theta, \tag{25.7}$$

где θ есть угол между осью OZ и радиусом-вектором $\mathbf{r}$, а φ — угол, отсчитываемый в плоскости xy от оси OX.

Несколько громоздкое преобразование формул (25.3) из декартовой системы координат в сферическую приводит к следующему результату:

$$\hat{M}_x = +i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \tag{25.8}$$

$$\hat{M}_y = -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \tag{25.8'}$$

$$\hat{M}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}, \tag{25.8''}$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2 = -\hbar^2\nabla^2_{\theta,\varphi}, \tag{25.9}$$

[1] Исключением является случай $\mathbf{M}^2 = 0$, из которого следует $M_x^2 = M_y^2 = M_z^2 = 0$.

где $\nabla^2_{\theta,\varphi}$ есть так называемый оператор Лапласа для сферы

$$\nabla^2_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \tag{25.10}$$

Так как операторы (25.8) и (25.9) действуют только на углы θ, φ, то волновую функцию достаточно рассматривать в зависимости лишь от этих углов, т. е.

$$\psi = \psi(\theta, \varphi). \tag{25.11}$$

Уравнение для определения собственных значений оператора $\hat{M}^2$, согласно (20.2) (полагаем там $\hat{L} = \hat{M}^2$, $L = M^2$), будет

$$\hat{M}^2\psi = M^2\psi. \tag{25.12}$$

Вставляя сюда $\hat{M}^2$ из (25.9) и обозначая

$$\lambda = \frac{M^2}{\hbar^2}, \tag{25.13}$$

мы получим уравнение (25.12) в виде

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \lambda\psi = 0. \tag{25.14}$$

Это уравнение мы должны решить для всей области переменных θ, φ ($0 \leqslant \theta \leqslant \pi$, $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$), причем интересующие нас решения должны быть *конечными, непрерывными и однозначными*. Уравнение (25.14) хорошо известно. Это — уравнение для сферических функций. Подробные сведения об этих функциях и о решении уравнения (25.14) приведены в дополнении V. Здесь мы ограничимся лишь кратким резюме.

Оказывается, что решения этого уравнения, удовлетворяющие поставленным условиям, существуют не при всех значениях λ, а лишь при

$$\lambda = l(l+1), \tag{25.15}$$

где l — целое положительное число.

При каждом таком значении l имеется $2l+1$ решений, которые представляют собой сферические функции. Мы обозначим их так:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!\,(2l+1)}{(l+|m|)!\,4\pi}}\,P_l^{|m|}(\cos\theta)\,e^{im\varphi}, \tag{25.16}$$

где m — целое число, ограниченное следующими значениями:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l; \quad l = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{25.17}$$

(всего $2l+1$ значений). Знаком $|m|$ обозначено абсолютное значение числа m. Функция $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ определяется так:

$$P_l^{|m|}(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}}P_l(\xi), \quad \xi = \cos\theta, \tag{25.18}$$

причем $P_l(\xi)$ есть так называемый полином Лежандра

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l}[(\xi^2-1)^l]. \tag{25.19}$$

Множитель, стоящий перед $P_l^{|m|}$, выбран так, чтобы ортогональные функции Y_{lm} были, кроме того, и нормированными к единице на поверхности сферы, т. е.

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{l'm'} Y_{lm} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \delta_{l'l}\delta_{m'm}. \tag{25.20}$$

(Координаты θ и φ отмечают точки на поверхности сферы. Элемент поверхности сферы единичного радиуса равен $\sin\theta \, d\theta \, d\varphi$.)

Используем теперь эти результаты для нашей задачи. Как уже было сказано, уравнение (25.14) имеет однозначные и конечные решения лишь при значениях $\lambda = l(l+1)$. Поэтому собственные значения оператора квадрата момента импульса будут

$$M_l^2 = \hbar^2 l(l+1), \qquad l = 0, 1, 2, \ldots, \tag{25.21}$$

а соответствующие собственные функции суть

$$\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l. \tag{25.22}$$

Собственному значению M_l^2 (25.21) принадлежат всего $2l+1$ собственных функций, отличающихся значением числа m. Таким образом, мы имеем дело со случаем *вырождения* (см. § 21). Сущность этого вырождения легко уяснить себе, если обратить внимание на то, что собственные функции оператора квадрата момента импульса $\hat{M}^2$ являются также собственными функциями оператора проекции момента импульса на ось OZ $\hat{M}_z$. В самом деле, уравнение для собственных функций оператора $\hat{M}_z$ есть

$$\hat{M}_z\psi = M_z\psi, \tag{25.23}$$

подставляя сюда $\hat{M}_z$ из (25.8″), получим

$$-i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = M_z\psi. \tag{25.23'}$$

Если сюда подставить ψ_{lm}, то, имея в виду, что ψ_{lm} пропорционально $e^{im\varphi}$, мы найдем

$$-i\hbar \cdot im\psi_{lm} = M_z\psi_{lm},$$

т. е. уравнение (25.23) удовлетворяется функцией ψ_{lm}, причем собственные значения оператора $\hat{M}_z$ равны

$$M_z = \hbar m, \qquad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l. \tag{25.24}$$

Отсюда следует, что состояния ψ_{lm} при заданном полном моменте M_l^2 (дано l), различающиеся индексом m, суть состояния с различными проекциями момента на ось OZ.

Полученный нами результат показывает, что возможные значения абсолютной величины момента импульса (25.21) и возможные значения проекции момента импульса на произвольную ось OZ (25.24) имеют квантовые значения. Никакие другие значения, кроме приведенных, не могут реализоваться в природе. В состояниях, в которых $\mathbf{M}^2$ и M_z имеют определенные значения, проекции M_x и M_y не имеют определенных значений (кроме случая $l = 0$, когда $\mathbf{M}^2 = M_x = M_y = M_z = 0$). Действительно функции (25.22) не являются собственными функциями операторов $\hat{M}_x$ и $\hat{M}_y$ (25.8), в чем можно убедиться непосредственно. Это же вытекает из некоммутативности $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$.

Разумеется, что возможные значения M_x и M_y таковы же, как и M_z (25.24), ибо направление OZ ничем не выделено, и чтобы убедиться в справедливости нашего утверждения, достаточно представить себе, что ось OX или OY принята за полярную ось. Поэтому, если мы будем измерять M_x или M_y, то мы получим всегда одно из значений $\hbar m$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$), но при этом возникает новое состояние с определенным значением, скажем, M_x. Это состояние будет состоянием с неопределенными M_y и M_z, т. е. одновременные измерения компонент момента импульса взаимно исключаются: измерение одной компоненты делает неопределенным значение другой.

Обратим внимание читателя на некоторые свойства симметрии собственных функций операторов момента количества движения. Произведем операцию замены координат x, y, z на $-x$, $-y$, $-z$, соответственно (отражение от начала координат), которая называется операцией и н в е р с и и. В сферических координатах это означает замену координат r, θ, φ на r, $\pi - \theta$, $\varphi + \pi$ соответственно. При таком преобразовании координат $e^{im\varphi}$ переходит в $e^{im(\varphi+\pi)} = (-1)^m e^{im\varphi}$, а $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ в $P_l^{|m|}(-\cos\theta) = (-1)^{l+|m|} \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta)$ (см. (25.18), (25.19)).

Таким образом, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ переходит в $(-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$, т. е. умножается на $(-1)^l$, независимо от значения m. Иначе говоря, операция инверсии приводит к умножению волновой функции на $+1$ при четном l и на -1 при нечетном.

Состояния с $(-1)^l = +1$ (l — четное) называются ч е т н ы м и, или обладающими положительной четностью, состояния с $(-1)^l = -1$ (l — нечетные) н е ч е т н ы м и, или обладающими отрицательной четностью.

Отметим, что понятие ч е т н о с т и состояний является более общим, нежели четность состояния с заданным моментом количества движения (см. § 107).

§ 26. Оператор энергии и функции Гамильтона

а) *Оператор кинетической энергии* $\hat{T}$. Опыт показывает, что кинетическая энергия микрочастиц связана с импульсом таким же образом, как и для макроскопических тел [1]), т. е. кинетическая энергия T частицы, имеющей массу μ и импульс $\mathbf{p}$, равна

$$T=\frac{\mathbf{p}^2}{2\mu}=\frac{1}{2\mu}(p_x^2+p_y^2+p_z^2). \tag{26.1}$$

Этот факт заставляет написать оператор кинетической энергии в виде

$$\hat{T}=\frac{\hat{P}^2}{2\mu}=\frac{1}{2\mu}(\hat{P}_x^2+\hat{P}_y^2+\hat{P}_z^2). \tag{26.2}$$

Подставляя сюда значение операторов $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ из (24.1), находим

$$\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2, \tag{26.2'}$$

где ∇^2 есть оператора Лапласа $\left(\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$. В силу такого выбора оператора $\hat{T}$ его собственные значения T равны (26.1), если под p_x, p_z, p_y понимать собственные значения операторов импульса $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$.

В самом деле, уравнение для собственных функций $\psi(x, y, z)$ оператора $\hat{T}$ есть

$$\hat{T}\psi=T\psi. \tag{26.3}$$

Ему удовлетворяет функция, представляющая плоскую волну де Бройля

$$\psi_T(x, y, z)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\frac{p_x x+p_y y+p_z z}{\hbar}}. \tag{26.4}$$

Эта же функция является собственной функцией операторов импульса, так что кинетическая энергия T измерима одновременно с импульсами p_x, p_y, p_z (разумеется, операторы $\hat{T}$, $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ коммутируют между собой). Оператор $\hat{T}$ может быть легко написан в любой криволинейной системе координат. Для этого достаточно написать оператор Лапласа ∇^2 в соответствующей системе координат. В частности, в сферической системе координат оператор ∇^2 имеет вид

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\nabla^2_{\theta\varphi}}{r^2}, \tag{26.5}$$

где $\nabla^2_{\theta\varphi}$ следует взять из (25.10).

[1]) Это обстоятельство в сущности уже использовано в основных соотношениях де Бройля (см. § 7).

Подставляя ∇^2 из (26.5) в (26.2′) и имея в виду (25.9), мы получим

$$\hat{T} = \hat{T}_r + \frac{\hat{M}^2}{2\mu r^2}, \tag{26.6}$$

где $\hat{M}^2$ есть оператор квадрата момента импульса, а $\hat{T}_r$ есть

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right). \tag{26.7}$$

Оператор $\hat{T}_r$ может рассматриваться как оператор кинетической энергии, соответствующей *движению по радиусу-вектору*, а оператор $\frac{\hat{M}^2}{2\mu r^2}$ — как оператор кинетической энергии *трансверсального* движения [1]).

б) *Оператор полной энергии* $\hat{H}$. Заметим сначала, что оператор потенциальной энергии $\hat{U}$, поскольку последняя есть функция только координат частицы x, y, z, есть просто $U(x, y, z)$. В классической механике полная энергия есть сумма потенциальной и кинетической энергии.

Подобным же образом и в квантовой механике оператор, изображающий полную энергию, есть сумма операторов кинетической и потенциальной энергий, т. е.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}(x, y, z). \tag{26.8}$$

Вид потенциальной энергии $\hat{U}(x, y, z)$ так же, как и в классической механике, заимствуется из опыта и характеризует силовое поле, действующее на частицу.

Заметим, что в квантовой механике нельзя сказать, что полная энергия есть сумма кинетической и потенциальной энергий. Кинетическая энергия есть функция импульсов, а потенциальная — функция координат.

Как мы знаем, не существует таких состояний квантовых ансамблей, в которых частицы имели бы одновременно определенные импульсы и координаты.

Поэтому нельзя измерить полную энергию частицы, измеряя порознь ее кинетическую и потенциальную энергии [2]).

Полная энергия должна измеряться непосредственно как одно целое. Возможные значения полной энергии частицы зависят

---

[1]) Формула (26.6) вполне отвечает представлению кинетической энергии в классической механике в виде

$$T = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{M}^2}{2\mu r^2},$$

где p_r — проекция импульса на радиус-вектор $\mathbf{r}$.

[2]) Операторы $\hat{T}$ и $\hat{U}$, разумеется, не коммутируют, в чем легко убедиться, пользуясь правилом перестановки (24.4). Отсюда следует, что $\hat{T}$ и $\hat{U}$ не могут быть определены одновременно для одного и того же состояния ψ.

от вида $U(x, y, z)$, т. е. от рода частицы и от силового поля, в котором она движется. Нахождение этих значений составляет одну из важнейших задач квантовой механики и будет рассмотрено позже.

Полную энергию, выраженную через импульсы и координаты, в классической механике называют функцией Гамильтона. Оператор кинетической энергии $\hat{T}$ у нас выражен через операторы импульса (через (26.2)), поэтому оператор $\hat{H}$ мы будем также называть оператором функции Гамильтона или коротко — гамильтонианом.

§ 27. Гамильтониан

Понятие функции Гамильтона может быть распространено также и на неконсервативные системы. Поэтому оно является несколько более общим, чем понятие механической энергии.

В классической механике существуют простые правила для написания функции Гамильтона. Ее вид определяется природой механической системы, т. е. природой частиц и их взаимодействием между собой и с внешним полем. Зная эту функцию Гамильтона, можно легко найти уравнения движения в произвольной системе координат.

Подобные же правила для написания оператора функции Гамильтона — гамильтониана — имеются и в квантовой механике.

Мы ограничимся пока рассмотрением движения одной частицы во внешнем поле и только позднее (§ 102) рассмотрим гамильтониан для системы частиц.

Следует различать два важных случая: когда силы не зависят от скорости частицы и когда они зависят от нее. В первом случае сила $\mathbf{F}$ является функцией только координат частицы и времени и может быть представлена как градиент некоторой функции $U(x, y, z)$, которую мы назовем силовой функцией[1]):

$$\mathbf{F} = -\nabla U(x, y, z, t). \tag{27.1}$$

Если силы не зависят от времени, то $U(x, y, z)$ есть не что иное, как потенциальная энергия частицы. В этом случае функция Гамильтона совпадает с полной энергией частицы и равна $T + U(x, y, z)$. Соответствующий гамильтониан есть (26.8) и совпадает с оператором полной энергии. В более общем случае функция Гамильтона есть сумма кинетической энергии T и силовой функции U: $H = T + U(x, y, z, t)$. Так как U не является

---

[1]) Чаще в механике под силовой функцией понимают — U. Заметим еще, что, представляя силу как градиент от U, мы исключаем вихревые поля (случай, когда $\operatorname{rot} \mathbf{F} \neq 0$). Однако такого рода силы, не зависящие от скорости, в механике микрочастиц неизвестны.

теперь потенциальной энергией, то и H не есть полная энергия системы.

В полной аналогии с классическим выражением функции Гамильтона гамильтониан напишется в квантовой механике для этого случая в виде

$$\hat{H} = \hat{T} + U(x, y, z, t), \tag{27.2}$$

где U — силовая функция.

Остается рассмотреть случай сил, зависящих от скорости частицы. В микромире единственными известными силами такого рода являются силы, возникающие в электромагнитном поле (сила Лоренца). Поэтому достаточно рассмотреть гамильтониан для движения заряженной частицы (заряд e, масса μ) в произвольном электромагнитном поле.

Как известно из теории поля, произвольное электромагнитное поле может быть описано с помощью скалярного потенциала V и векторного потенциала $\mathbf{A}$, причем

$$\mathscr{E} = -\nabla V - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \tag{27.3}$$

$$\mathscr{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \tag{27.4}$$

где $\mathscr{E}$ — напряженность электрического поля, $\mathscr{H}$ — напряженность магнитного поля.

Классическая функция Гамильтона H, приводящая к правильным уравнениям движения в электромагнитном поле, имеет вид

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + eV, \tag{27.5}$$

где $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ есть вектор обобщенного импульса (так что $\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} = \mu\mathbf{v}$, где $\mathbf{v}$ — скорость частицы, но $\mathbf{p} \neq \mu\mathbf{v}$!)[1].

Оказывается, что в квантовой механике мы получаем правильный гамильтониан, если под $\mathbf{p}$ будем понимать оператор импульса $\hat{\boldsymbol{P}} = -i\hbar\nabla$, т. е. оператор Гамильтона для этого случая есть

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{P}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + eV. \tag{27.6}$$

Если помимо электромагнитных сил имеются еще и другие силы, описываемые силовой функцией U, то общим выражением для гамильтониана будет

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{P}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + eV + U. \tag{27.7}$$

---

[1]) См. дополнение VI.

Раскроем теперь в явном виде оператор $\left(\hat{\mathbf{P}}-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2$. Имеем

$$\left(\hat{\mathbf{P}}-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2=\left(\hat{P}_x-\frac{e}{c}A_x\right)^2+\left(\hat{P}_y-\frac{e}{c}A_y\right)^2+\left(\hat{P}_z-\frac{e}{c}A_z\right)^2. \quad (27.8)$$

По определению произведения операторов

$$\left(\hat{P}_x-\frac{e}{c}A_x\right)^2=\left(\hat{P}_x-\frac{e}{c}A_x\right)\left(\hat{P}_x-\frac{e}{c}A_x\right)=$$

$$=\hat{P}_x^2-\frac{e}{c}\hat{P}_xA_x-\frac{e}{c}A_x\hat{P}_x+\frac{e^2}{c^2}A_x^2.$$

Далее, на основании (24.4) имеем

$$\hat{P}_xA_x-A_x\hat{P}_x=-i\hbar\frac{\partial A_x}{\partial x},$$

поэтому

$$\left(\hat{P}_x-\frac{e}{c}A_x\right)^2=\hat{P}_x^2-\frac{2e}{c}A_x\hat{P}_x+\frac{i\hbar e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial x}+\frac{e^2}{c^2}A_x^2.$$

Повторяя вычисления для остальных двух членов в (27.8) и складывая результаты, находим

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{P}}^2-\frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}+\frac{i\hbar e}{2\mu c}\operatorname{div}\mathbf{A}+\frac{e^2}{2\mu c^2}\mathbf{A}^2+eV+U. \quad (27.9)$$

Оператор функции Гамильтона или энергии, как следует из изложенного в этом и предыдущем параграфах, определяется двумя обстоятельствами: 1) природой частицы (в общем случае — системы частиц, ср. § 102) и 2) природой действующих на нее полей.

Этот оператор является основным для механики, так как, выбирая его, мы в сущности формулируем на математическом языке все особенности той системы, с которой мы намерены иметь дело.

В частности, *число независимых переменных, входящих в гамильтониан, по определению равно числу степеней свободы нашей системы.*

Успех решения задачи, в смысле согласия выводов теории с опытом уже предопределяется тем, насколько основательно выбран гамильтониан (все ли важные взаимодействия учтены!).

Обычно в качестве независимых переменных в гамильтониане берут декартовы координаты частицы, так как именно при этом выборе переменных операторы взаимодействий (например, потенциальная энергия) выражаются наиболее просто (числом), а оператор кинетической энергии — сравнительно простым дифференциальным оператором второго порядка. Однако возможны и другие выборы независимых переменных [1]).

Чтобы получить выражение гамильтониана в произвольной криволинейной системе координат q_1, q_2, q_3, достаточно преобразовать

[1]) Если частица обладает «спином» (ср. §§ 58, 59, 60), то наряду с координатами в гамильтониан входит спиновая переменная.

полученный нами для декартовой системы координат гамильтониан в эту систему, следуя обычным правилам дифференциального исчисления. (Пример такого преобразования дает формула (26.5).) Вид гамильтониана в криволинейной системе координат не находится в таком простом отношении к классической функции Гамильтона, какое имеет место в декартовой системе координат (замена **p** на оператор $\hat{\boldsymbol{P}}$). Это обстоятельство не является случайным. Декартова система в квантовой механике выделена среди всех других координатных систем тем, что в этой системе кинетическая энергия выражается суммой квадратов компонент импульса p_x, p_y, p_z, так что измерив импульс, мы можем вычислить кинетическую энергию.

В криволинейной системе координат кинетическая энергия выражается в виде квадратичной функции обобщенных импульсов:

$$T = \sum_{i,\,k=1}^{3} a_{ik}\,(q_1,\ q_2,\ q_3)\,p_i p_k, \tag{27.10}$$

причем коэффициенты a_{ik} являются функциями координат. Измерение p_k ($k = 1, 2, 3$) еще не определяет кинетической энергии, так как нужно еще знать a_{ik}. Последние суть функции координат q_k ($k = 1, 2, 3$) и поэтому не могут быть определены одновременно с импульсами p_k. Таким образом, только в декартовой системе координат измерение импульсов есть в то же время и измерение кинетической энергии [1]).

[1]) Об уравнениях квантовой механики в криволинейной системе координат см. дополнение VII.

Глава IV

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВО ВРЕМЕНИ

§ 28. Уравнение Шредингера

Пусть в какой-нибудь момент времени $t=0$ дана волновая функция $\psi(x, 0)$, описывающая состояние ансамбля частиц (буквой x мы обозначаем совокупность всех координат частицы). С помощью этой волновой функции мы можем вычислять вероятность результатов измерения различных механических величин для момента времени $t=0$ в ансамбле частиц, находящихся в состоянии $\psi(x, 0)$. В этом смысле мы говорим, что волновая функция $\psi(x, 0)$ определяет состояние частицы в момент времени $t=0$.

Допустим теперь, что мы намерены произвести измерения не в момент времени $t=0$, а позднее, в момент $t>0$. За это время состояние частицы (в общем случае — системы частиц) изменится и будет изображаться некоторой новой волновой функцией, которую мы обозначим через $\psi(x, t)$. Как мы знаем, волновая функция меняется также в результате измерений («редукция волнового пакета», § 17). Сейчас мы предполагаем, что никаких измерений в интервале от $t=0$ до некоторого момента t не производится, так что речь идет об изменениях состояния, вызванных исключительно движением частицы (или системы частиц) самой по себе, без вмешательства измерительного прибора.

Каким образом в этом случае связаны между собой волновые функции $\psi(x, 0)$ и $\psi(x, t)$?

Так как волновая функция полностью характеризует чистый ансамбль, то она должна также определять и его дальнейшее развитие. *Это требование выражает принцип причинности в применении к квантовой механике* [1]). Математически это означает,

---

[1]) Мы оставляем открытым вопрос, насколько такая общепринятая формулировка принципа причинности является единственной. Возможна и такая постановка вопроса, когда решение не определяется начальными данными, а выбирается условиями, относящимися и к прошедшему, и к будущему, так что получается задача на нахождение собственных решений в пространстве и времени.

что из волновой функции $\psi(x, 0)$ для $t=0$ должна однозначно определяться волновая функция $\psi(x, t)$ в более поздние моменты времени.

Рассмотрим функцию ψ в момент времени Δt, бесконечно близкий к $t=0$. Тогда

$$\psi(x, \Delta t)=\psi(x, 0)+\left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}\right)_{t=0} \Delta t+\ldots$$

Согласно сказанному $\left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}\right)_{t=0}$ должно определяться из $\psi(x, 0)$, т. е.

$$\left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}\right)_{t=0}=\hat{L}(x, 0) \psi(x, 0),$$

где $\hat{L}(x, 0)$ — некоторая операция, которую следует произвести над $\psi(x, 0)$, чтобы получить $\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{t=0}$.

Так как момент $t=0$ взят совершенно произвольно, то будем иметь

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}=\hat{L}(x, t) \psi(x, t). \tag{28.1}$$

Вид оператора $\hat{L}$, который можно называть оператором смещения во времени, не может быть определен из изложенных выше положений квантовой механики и должен быть постулирован.

Согласно принципу суперпозиции состояний этот оператор должен быть *линейным*. Далее, оператор $\hat{L}$ не может содержать ни производных, ни интегралов по времени. В самом деле, если бы он содержал первую производную по t, то это означало бы просто, что оператор $\hat{L}$ есть не тот оператор, который мы хотим иметь: оператор $\hat{L}$ выражает первую производную по t через $\psi(x, t)$. Если бы он содержал высшие производные по t, то (28.1) означало бы уравнение для ψ более высокого порядка, чем первый, и следовательно, для определения состояния в последующие моменты времени нужно было бы знать при $t=0$ не только $\psi(x, 0)$, но и производные по времени от ψ: $\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_0$, $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}\right)_0$, ...[1]), т. е. волновая функция ψ не определяла бы состояния системы, что противоречит нашему основному предположению (ψ определяет состояние системы). Наличие интеграла по t означало бы,

[1]) Так, например, уравнение для колебаний струны есть уравнение второго порядка по времени. Для определения состояния струны в момент $t=0$ нужно знать не только отклонение струны $\alpha(x, t)$ для $t=0$, но и скорости ее точек $\frac{\partial \alpha(x, t)}{\partial t}$ при $t=0$.

что для последующего играет роль значение ψ на целом отрезке времени, т. е. история процесса. Таким образом, $\hat{L}$ может содержать t лишь как параметр.

Уравнение (28.1) позволяет по начальной волновой функции $\psi(x, 0)$ найти функцию $\psi(x, t)$ и тем самым предсказать вероятность результатов различных измерений в момент t, в предположении, что в интервале от $t=0$ до t система не испытывала никаких дополнительных воздействий, в частности, не подвергалась измерению.

Изменение волновой функции, имеющее место при измерениях («редукция»), не описывается каким-либо дифференциальным уравнением, а вытекает непосредственно из самого результата измерения (§ 17).

Правильный выбор оператора $\hat{L}$ подсказывается рассмотрением свободного движения с определенным значением импульса $\mathbf{p}$. Волновая функция для такого движения есть волна де Бройля

$$\psi(x, y, z, t) = N e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)},$$

где

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu}.$$

Непосредственная подстановка показывает, что эта волна удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi.$$

Это последнее уравнение можно переписать в виде

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi,$$

если под оператором $\hat{H}$ понимать гамильтониан для свободного движения частицы

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2.$$

Отсюда следует, что для свободного движения оператор смещения во времени $\hat{L} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}$.

В квантовой механике делается *обобщение этого частного результата*, именно, принимают, что этот оператор смещения $\hat{L}$ всегда равен

$$\hat{L} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}, \tag{28.2}$$

где $\hat{H}$ есть гамильтониан (оператор функции Гамильтона), вид которого для разных случаев рассмотрен в § 27.

В соответствии с этим постулатом уравнение (28.1) для волновой функции ψ может быть теперь записано в виде

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi. \tag{28.3}$$

Это уравнение носит название уравнения Шредингера. Оно образует одну из основ квантовой механики [1]) и обоснование свое находит не столько в теоретических и исторических обстоятельствах, приведших к установлению этого уравнения, сколько в согласии с опытом.

В раскрытом виде уравнение Шредингера (28.3) в отсутствие магнитного поля, в соответствии со значением оператора $\hat{H}$ (см. (27.2) и (26.2′)), имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2\psi + U(x, y, z, t)\psi \tag{28.4}$$

(при наличии магнитного поля следует взять $\hat{H}$ из (27.9)).

Наиболее важной особенностью уравнения Шредингера является наличие мнимой единицы перед производной $\frac{\partial \psi}{\partial t}$. В классической физике уравнения первого порядка по времени не имеют периодических решений — они описывают необратимые процессы, например, диффузию, теплопроводность [2]). Благодаря мнимости коэффициента при $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ уравнение Шредингера, будучи уравнением первого порядка по времени, может иметь и периодические решения.

Связанная с уравнением Шредингера постановка вопроса «найти $\psi(x, t)$, если дана $\psi(x, 0)$», имеет смысл лишь в том случае, если $\psi(x, 0)$ может быть однозначно сопоставлено с некоторыми определенными физическими условиями.

Такое сопоставление не является, однако, тривиальным, так как волновая функция по самой своей природе является величиной неизмеримой (напомним, что ψ и $\psi' = a\psi$, где a — любая постоянная, изображают одно и то же состояние).

Измеримыми являются значения механических величин L, M, N частицы (или системы частиц) и вероятности, с которыми обнаруживаются эти значения в ансамбле частиц (или систем).

---

[1]) Во многих курсах стремятся «вывести» уравнение Шредингера. На самом деле, это уравнение ниоткуда не выводится, а образует основу новой теории. Поэтому мы предпочитаем постулировать его, ограничившись приведенными выше доводами в пользу такого постулата.

[2]) Конечно, характер решения дифференциального уравнения зависит еще и от краевых условий. Проводя указанное противопоставление, мы имеем в виду случаи, когда ни $U(x, y, z)$, ни краевые условия не зависят от времени.

Поэтому мы могли бы рассчитывать только на то, что *по измерениям вероятностей в ансамбле* окажется возможным *вычислить волновую функцию* с точностью до несущественного постоянного множителя. Эта задача вычисления волновой функции по измеренным вероятностям в общем случае совсем не является простой, так как вероятности определяют только $|\psi(x)|^2$ или вообще квадраты модулей амплитуд $|c_n|^2$ разложения $\psi(x)$ по собственным функциям какого-либо оператора, а фаза $\psi(x)$ или c_n остается неопределенной [1]).

Только в исключительных случаях задача становится простой, или даже тривиальной.

Например, в § 29 будет показано, что в состояниях, в которых нет потока частиц, волновая функция действительна. В этих случаях плотность вероятности $w(x) = |\psi(x)|^2 = \psi^2(x)$ и $\psi(x) = \pm\sqrt{w(x)}$.

Однако вся проблема определения $\psi(x, 0)$ упрощается тем, что в подавляющем большинстве практически интересных случаев мы имеем дело с ансамблями частиц, имеющих определенный *полный набор механических переменных* L, M, N. Зная их значения из измерений в момент времени $t = 0$, можно, пользуясь математическим аппаратом квантовой механики, вычислить и начальную волновую функцию.

Действительно, если в момент времени $t = 0$ измерены значения L, M, N этих величин, то мы можем утверждать, что *начальная волновая функция есть общая, собственная функция операторов* $\hat{L}$, $\hat{M}$, $\hat{N}$, *принадлежащая собственным значениям* [2]) L, M, N.

На этом пути вся проблема определения волновой функции сводится к выяснению того, какие величины образуют полный набор.

Ниже показано, что эти величины должны обладать следующими свойствами: 1) *они одновременно измеримы*, 2) *число их равно числу степеней свободы системы*, 3) *они независимы между собой*.

Имея в виду дальнейшие обобщения, будем считать, что волновая функция является функцией f переменных (система с f степенями свободы).

Интересующая нас функция есть собственная функция и поэтому принадлежит к полной системе ортогональных функций в пространстве f измерений.

Каждая такая функция характеризуется f параметрами α, β, γ, ... («номера» функции).

---

[1]) См. теорию рассеяния гл. XIII.

[2]) Например, если начальное состояние характеризуется заданием импульса частицы $\mathbf{p}$ (в этом случае $L = p_x$, $M = p_y$, $N = p_z$), то $\psi(r, 0) = \psi_{\mathbf{p}}(x)$ есть плоская волна де Бройля, принадлежащая импульсу $\mathbf{p}$.

Если такая функция $\psi_{\alpha, \beta, \gamma, \ldots}(x, y, z, \ldots)$ есть собственная функция операторов $\hat{L}$, $\hat{M}$, $\hat{N}$, ..., то собственные значения L, M, N, ... будут функциями этих параметров. Мы будем иметь

$$\left.\begin{aligned} \hat{L}\psi_{\alpha, \beta, \gamma, \ldots} &= L(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)\psi_{\alpha, \beta, \gamma, \ldots}, \\ \hat{M}\psi_{\alpha, \beta, \gamma, \ldots} &= M(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)\psi_{\alpha, \beta, \gamma, \ldots}, \\ \hat{N}\psi_{\alpha, \beta, \gamma, \ldots} &= N(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)\psi_{\alpha, \beta, \gamma, \ldots}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{28.5}$$

Эти уравнения совместны, если

$$[\hat{L}, \hat{M}] = [\hat{L}, \hat{N}] = [\hat{M}, \hat{N}] = \ldots = 0, \tag{28.6}$$

т. е. если величины L, M, N, ... одновременно измеримы. Далее, чтобы определить по измеренным L, M, N, ... параметры α, β, γ, ..., нужно решить f таких уравнений:

$$L = L(\alpha, \beta, \gamma, \ldots), \quad M = M(\alpha, \beta, \gamma, \ldots), \quad N = N(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)\ldots, \tag{28.7}$$

при этом ни одно из них не должно быть следствием другого, т. е. величины L, M, N, ... должны быть независимыми [1]).

§ 29. Сохранение числа частиц

Из уравнения Шредингера можно получить закон сохранения числа частиц, выражаемый уравнением непрерывности

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \tag{29.1}$$

где w — средняя плотность числа частиц в точке x, y, z, а $\mathbf{j}$ — средняя плотность потока частиц.

Для того чтобы получить это уравнение, возьмем уравнение Шредингера сначала для простого случая потенциальных сил (28.4)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U\psi. \tag{29.2}$$

Уравнение для комплексно сопряженной функции будет

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi^* + U\psi^*. \tag{29.2'}$$

Умножая уравнение (29.2) на ψ^*, а (29.2') на ψ и вычитая второе уравнение из первого, получим

$$i\hbar\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\psi^* \nabla^2 \psi - \psi^2 \nabla^2 \psi^*).$$

---

[1]) Эти параметры могут быть непрерывными или дискретными. В простейшем случае разделяющихся переменных такая функция имеет вид $\psi_{\alpha, \beta, \gamma, \ldots}(x, y, z) = u_\alpha(x) v_\beta(y) w_\gamma(z) \ldots$.

Это равенство может быть переписано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi\psi^*) = \frac{i\hbar}{2\mu}\operatorname{div}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*). \tag{29.3}$$

$\psi^*\psi$ есть плотность вероятности w:

$$w = \psi^*\psi. \tag{29.4}$$

Если через $\mathbf{j}$ обозначить вектор

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi), \tag{29.5}$$

то уравнение (29.3) запишется в форме

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{j} = 0. \tag{29.6}$$

Отсюда следует, что вектор $\mathbf{j}$ есть вектор плотности тока вероятности. Уравнение (29.6) получает более наглядное толкование, если заметить, что $w = \psi^*\psi$ может рассматриваться так же, как *средняя плотность частиц*. Тогда $\mathbf{j}$ следует рассматривать как *средний поток частиц через площадь в* 1 *см*^{2} *в* 1 *сек*. В соответствии с этим уравнение (29.6) нужно толковать как закон сохранения числа частиц. В частности, интегрируя (29.6) по некоторому конечному объему V и применяя теорему Гаусса, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}\int\limits_V w\,dv = -\int\limits_V \operatorname{div}\mathbf{j}\,dv = -\int\limits_S j_n\,ds, \tag{29.7}$$

где последний интеграл взят по поверхности S, охватывающей объем V. Распространяя интегрирование по всему пространству ($V \to \infty$) и имея в виду, что волновые функции ψ, а вместе с тем и плотность тока $\mathbf{j}$ обращаются на бесконечно удаленной поверхности в нуль [1]), мы находим

$$\frac{d}{dt}\int\limits_\infty w\,dv = \frac{d}{dt}\int\limits_\infty \psi^*\psi\,dv = 0, \tag{29.8}$$

т. е. *полная вероятность найти частицу где-либо в пространстве не зависит от времени*. Следовательно, число частиц остается неизменным. Вместе с тем (29.8) утверждает, что нормировка волновых функций не меняется с течением времени, положение, о котором мы уже упоминали в § 10.

---

[1]) В случае, когда функции ψ неинтегрируемы, интеграл $\int j_n\,ds$ может и не обратиться в нуль даже по бесконечно удаленной поверхности. Физически это означает существование потока частиц из бесконечности или в бесконечность.

Умножим $\mathbf{j}$ и w на массу частицы μ:

$$\rho_\mu = \mu w = \mu |\psi|^2, \quad \mathbf{j}_\mu = \frac{i\hbar}{2}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi). \tag{29.9}$$

Тогда ρ_μ имеет смысл *средней плотности вещества* (массы), а $\mathbf{j}_\mu$ — *средней плотности тока вещества* (*массы*). Из (29.6) следует, что эти величины подчиняются уравнению непрерывности

$$\frac{\partial \rho_\mu}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_\mu = 0, \tag{29.10}$$

т. е. *изменение массы в некоторой бесконечно малой области обусловлено втеканием или вытеканием этой массы через поверхность, ограничивающую эту область.*

Подобным же образом, умножая w и $\mathbf{j}$ на заряд частицы e, получим среднюю плотность электрического заряда и среднюю плотность электрического тока:

$$\rho_e = ew = e|\psi|^2, \quad \mathbf{j}_e = \frac{ie\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi), \tag{29.11}$$

для которых опять-таки получается уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_e = 0. \tag{29.12}$$

Уравнения (29.10) и (29.12) выражают закон сохранения массы и заряда в квантовой механике.

Если представить волновую функцию ψ в виде

$$\psi = ue^{i\Theta}, \tag{29.13}$$

где u — действительная амплитуда, а Θ — действительная фаза, то подстановка (29.13) в (29.5) дает

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{\mu} u^2 \nabla\Theta. \tag{29.5'}$$

Так как u^2 есть плотность w, то величина $\frac{\hbar}{\mu}\nabla\Theta$ может быть истолкована как *средняя скорость* в точке x, y, z:

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar}{\mu}\nabla\Theta, \tag{29.14}$$

а величина $\frac{\hbar}{\mu}\Theta$ — *как потенциал скорости.*

Из формулы (29.5') с особой ясностью видно, что плотность тока $\mathbf{j}$ отлична от нуля лишь в том случае, когда состояние описывается комплексной функцией ψ.

При наличии магнитного поля $\mathcal{H}$, описываемого вектором-потенциалом $\mathbf{A}$ ($\mathcal{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$), формула для плотности тока $\mathbf{j}$ должна

быть видоизменена[1]). Именно, при наличии магнитного поля вместо (29.5) получается выражение для плотности тока:

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2\mu}[\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi] - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\psi^*\psi. \qquad (29.5'')$$

Чтобы получить это выражение, следует подставить в уравнение Шредингера (28.3) гамильтониан (27.9) для движения в произвольном электромагнитном поле. Производя эту подстановку, находим уравнение Шредингера для этого случая:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + \frac{ie\hbar}{\mu c}\mathbf{A}\nabla\psi + \frac{ie\hbar}{2\mu c}\operatorname{div}\mathbf{A}\psi + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathbf{A}^2\psi + eV\psi + U\psi \qquad (29.15)$$

и для сопряженной функции

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi^* - \frac{ie\hbar}{\mu c}\mathbf{A}\nabla\psi^* - \frac{ie\hbar}{2\mu c}\operatorname{div}\mathbf{A}\psi^* + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathbf{A}^2\psi^* + eV\psi^* + U\psi^*. \qquad (29.16)$$

Умножим опять первое уравнение на ψ^*, а второе на ψ и вычтем второй результат из первого. Тогда получается

$$i\hbar\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\operatorname{div}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) + \frac{i\hbar e}{\mu c}\{\operatorname{div}\mathbf{A}(\psi^*\psi) + \mathbf{A}(\psi^*\nabla\psi^* + \psi\nabla\psi^*)\}.$$

Выражение в фигурных скобках может быть преобразовано следующим образом:

$$\operatorname{div}\mathbf{A}\psi^*\psi + \mathbf{A}(\psi^*\nabla\psi + \psi\nabla\psi^*) = \operatorname{div}\mathbf{A}\psi^*\psi + \mathbf{A}\nabla(\psi^*\psi) = \operatorname{div}(\mathbf{A}\psi^*\psi).$$

Подставляя этот результат в предыдущее выражение и деля на $i\hbar$, получаем

$$\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t} + \operatorname{div}\left\{\frac{i\hbar}{2\mu}[\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi] - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\psi^*\psi\right\} = 0. \qquad (29.17)$$

Это и есть уравнение непрерывности при наличии магнитного поля, описываемого вектором-потенциалом $\mathbf{A}$. Выражение в фигурных скобках должно быть плотностью тока $\mathbf{j}$; оно совпадает с (29.5'').

Справедливость уравнения непрерывности теснейшим образом связана с самосопряженностью гамильтониана $\hat{H}$. Это свойство гамильтониана было неявно использовано нами при выводе (29.5)

---

[1]) Видоизменение обусловлено тем, что при наличии магнитного поля операторы $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ суть операторы обобщенного импульса, а не обычного (произведение массы на скорость). Так же обстоит дело и в классической механике. (Ср. дополнение VI, формула (10').)

и (29.17). В дополнении VIII более подробно рассмотрена эта сторона дела и показано, каким образом из требования самосопряженности оператора $\hat{H}$ вытекают требования к поведению волновой функции в особых точках (§ 20), обеспечивающие справедливость уравнения непрерывности во всем пространстве.

§ 30. Стационарные состояния

В отсутствие переменных внешних полей гамильтониан $\hat{H}$ не зависит от времени и совпадает с оператором полной энергии $\hat{H}(x)$. В этом случае уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,\ t)}{\partial t}=\hat{H}(x)\psi(x,\ t) \tag{30.1}$$

имеет важные решения, получающиеся путем разделения переменных x и t:

$$\psi(x,\ t)=\psi(x)f(t). \tag{30.2}$$

Подставляя (30.2) в (30.1) и обозначая постоянную разделения переменных через E, мы получаем

$$i\hbar\frac{\partial f}{\partial t}=Ef, \tag{30.3}$$

$$\hat{H}(x)\psi(x)=E\psi(x). \tag{30.4}$$

Первое уравнение решается сразу:

$$f(t)=\text{const}\cdot e^{-i\frac{Et}{\hbar}}. \tag{30.5}$$

Что же касается второго уравнения, то, как видно, оно совпадает с уравнением для собственных функций оператора энергии [1]) $\hat{H}$. Если обозначить эти функции через $\psi_n(x)$, а собственные значения через E_n (для определенности мы берем случаи дискретного спектра энергии), то окончательное решение (30.2) запишется в виде

$$\psi_n(x,\ t)=\psi_n(x)e^{-i\frac{E_nt}{\hbar}}. \tag{30.6}$$

Отсюда следует, что *состояния с определенным значением энергии* E_n $(\overline{(\Delta E)^2}=0)$ *гармонически зависят от времени с частотой, равной*

$$\omega_n=\frac{E_n}{\hbar}. \tag{30.7}$$

---

[1]) Уравнение (30.4) получается из общего уравнения (20.2), если там положить $\hat{L}=\hat{H}$, $L=E$.

Этот результат распространяет соотношение де Бройля $E=\hbar\omega$, применявшееся первоначально к свободному движению, на любые системы.

Состояние (30.6) с определенным значением энергии по причинам, которые сейчас выяснятся, называют стационарным. Уравнение же (30.4) называют уравнением Шредингера для стационарных состояний. В силу линейности уравнения (30.1) его общее решение $\psi(x, t)$ может быть представлено как *суперпозиция стационарных состояний с произвольными, но постоянными амплитудами*, именно,

$$\psi(x, t)=\sum c_n\psi_n(x)\, e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}. \tag{30.8}$$

Амплитуды c_n определяются через начальную функцию $\psi(x, 0)$. В самом деле, в силу ортогональности функций ψ_n имеем

$$c_n=\int \psi(x, 0)\,\psi_n^*(x)\,dx. \tag{30.9}$$

Вычислим теперь вероятность местоположения частицы $w_n(x, t)$ и плотность тока вероятности $\mathbf{j}_n(x, t)$ в n-м стационарном состоянии. Согласно (29.4) и (29.5) имеем

$$w_n(x, t)=|\psi_n(x, t)|^2=\psi_n^*(x, t)\,\psi_n(x, t),$$

$$\mathbf{j}_n(x, t)=\frac{i\hbar}{2\mu}\{\psi_n(x, t)\,\nabla\psi_n^*(x, t)-\psi_n^*(x, t)\,\nabla\psi_n(x, t)\}.$$

Подставляя сюда $\psi_n(x, t)$ из (30.6), находим, что

$$w_n(x, t)=w_n(x, 0), \tag{30.10}$$

$$\mathbf{j}_n(x, t)=\mathbf{j}_n(x, 0), \tag{30.11}$$

т. е. *в стационарных состояниях вероятность местоположения частицы и плотность тока вероятности не зависят от времени.*

Отсюда же (имея в виду (29.11)) следует, что в этих состояниях средняя плотность электрических зарядов ρ_e и средняя плотность электрических токов $\mathbf{j}_e$ не зависят от времени.

Таким образом, система, находящаяся в состоянии с определенной энергией E_n $(\overline{(\Delta E)^2}=0)$, представляет собой систему статически распределенных зарядов и постоянных токов.

Характеристика стационарных состояний будет более полной, если мы обратим внимание читателя на то, что в стационарных состояниях вероятность $w(L)$ нахождения какого-нибудь значения L любой механической величины (не зависящей явно от времени) не зависит от времени. Вместе с тем и среднее значение $\bar{L}$ является постоянным. Для доказательства этого положения

воспользуемся формулой (22.14)

$$w(L) = |c(L)|^2,$$

где $c(L)$ есть амплитуда в разложении $\psi(x, t)$ по собственным функциям $\psi_L(x)$ оператора $\hat{L}$, представляющего величину L. Согласно (21.16) имеем для стационарного состояния $\psi_n(x, t)$ (30.6)

$$c(L) = \int \psi_L^*(x)\,\psi_n(x, t)\,dx = e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \int \psi_L^*(x)\,\psi_n(x)\,dx$$

и, следовательно,

$$w(L) = |c(L)|^2 = \left|\int \psi_L^*(x)\,\psi_n(x)\,dx\right|^2 = \text{const}. \qquad (30.12)$$

Глава V

ИЗМЕНЕНИЕ ВО ВРЕМЕНИ МЕХАНИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

§ 31. Производные операторов по времени

Уравнение Шредингера позволяет установить простые правила, следуя которым можно вычислить изменение среднего значения той или иной механической величины за бесконечно малый промежуток времени, иными словами, вычислить производную по времени $\frac{d}{dt}\bar{L}$ от среднего значения $\bar{L}$ некоторой величины L.

Физический смысл этой производной таков. Допустим, что в момент времени t имеется микросистема, описываемая волновой функцией $\psi(x, t)$. Произведем измерения величины L в этом состоянии. Мы получим результаты отдельных измерений L', L'', L''', ... Среднее из большого числа измерений будет $\bar{L}(t)$ и вычисляется по форлуле

$$\bar{L}(t) = \int \psi^*(x, t)\, \hat{L}\psi(x, t)\, dx. \qquad (31.1)$$

Другую серию наблюдений мы проведем в момент времени $t' = t + \Delta t$, близкий к t. Мы получим новую серию результатов. Выполнение двух серий измерений в момент t и момент $t + \Delta t$ следует представлять себе следующим образом. Имеется ансамбль из большого числа N независимых экземпляров микросистем, находящихся в состоянии $\psi(x, t)$. Мы разбиваем N на две большие группы N' и N''. В момент t мы производим измерения в первой группе частиц N' и получаем $\bar{L}(t)$, при этом состояние этих микросистем, вообще говоря, изменится, и оно уже больше не описывается функцией $\psi(x, t)$. Затем в момент $t + \Delta t$ мы произведем измерения в группе микросистем N'', не тронутых первым измерением. Из этих измерений и получается новое среднее $\bar{L}(t + \Delta t)$, которое, вообще говоря, будет другим, так как за время Δt состояние, описываемое $\psi(x, t)$, изменится и те же результаты L', L'', L''', ... будут получаться с иной степенью вероятности. Кроме того, может случиться, что сама величина L явно зависит от вре-

мени, так что и возможные значения L', L'', L''', ... будут изменяться с течением времени. Обозначим средний результат измерений в момент $t+\Delta t$ через $\bar{L}(t+\Delta t)$, тогда

$$\frac{d}{dt}(\bar{L}) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\bar{L}(t+\Delta t) - \bar{L}(t)}{\Delta t}. \tag{31.2}$$

Вычислим эту производную. Дифференцируя (31.1) по времени, получаем

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \psi \, dx + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{L}\psi \, dx + \int \psi^* \hat{L} \frac{\partial \psi}{\partial t} \, dx. \tag{31.3}$$

Очевидно, что первый член есть среднее значение $\frac{\partial L}{\partial t}$ и равен нулю, если L явно не зависит от времени. Два последних члена мы упростим, пользуясь уравнением Шредингера (28.3). Именно, из (28.3) имеем

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\psi, \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \hat{H}^*\psi^*.$$

Подставляя эти выражения в (31.3), найдем

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \frac{\overline{\partial L}}{\partial t} - \frac{1}{i\hbar} \int (\hat{H}^*\psi^*)(\hat{L}\psi) \, dx + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* (\hat{L}\hat{H}\psi) \, dx.$$

Первый интеграл преобразуем, пользуясь самосопряженностью оператора $\hat{H}$. Обозначая $\psi^* = u_1^*$, $\hat{L}\psi = u_2$, на основании свойства самосопряженности (18.7) получаем

$$\int (\hat{H}^*\psi^*)(\hat{L}\psi) \, dx = \int u_2 \hat{H}^* u_1^* \, dx = \int u_1^* \hat{H} u_2 \, dx = \int \psi^* (\hat{H}\hat{L}\psi) \, dx.$$

Подставляя это в выражение для $\frac{d\bar{L}}{dt}$, находим

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \frac{\overline{\partial L}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* (\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L}) \psi \, dx. \tag{31.4}$$

Введем обозначение

$$[\hat{H}, \hat{L}] = \frac{1}{i\hbar} (\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L}). \tag{31.5}$$

Оператор $\frac{1}{i\hbar}(\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L})$ будем называть квантовой скобкой Пуассона[1]). Введенное обозначение позволяет написать (31.4) в форме

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \frac{\overline{\partial L}}{\partial t} + \overline{[\hat{H}, \hat{L}]}. \tag{31.6}$$

Мы видим, что производная по времени от среднего значения $\bar{L}$ есть среднее от некоторой величины, изображенной

[1]) Эта терминология заимствована из классической механики. См. дополнение VI, формулу (4).

оператором

$$\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}].$$

Поэтому этот оператор следует принять за оператор $\frac{d\hat{L}}{dt}$ производной по времени $\frac{dL}{dt}$ от величины L, изображаемой оператором $\hat{L}$:

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}]. \tag{31.7}$$

Это определение оператора, изображающего производную по времени $\frac{d\hat{L}}{dt}$, ведет к тому, что

$$\frac{d}{dt}(\overline{L}) = \overline{\frac{dL}{dt}} = \int \psi^* \frac{d\hat{L}}{dt} \psi \, dx, \tag{31.8}$$

т. е. *производная по времени от среднего равна среднему от производной по времени.*

Если величина L не зависит от времени явно, то формулы (31.6) и (31.7) упрощаются:

$$\overline{\frac{dL}{dt}} = \overline{[\hat{H}, \hat{L}]}, \tag{31.9}$$

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\hat{H}, \hat{L}]. \tag{31.10}$$

В заключение обратим внимание читателя на то, что при вычислении оператора производной по времени от произведения или от суммы операторов с квантовой скобкой Пуассона можно обращаться как с обычной производной (соблюдая, однако, порядок сомножителей). Действительно, нетрудно видеть, что если $\hat{L} = \hat{A} + \hat{B}$, то

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\hat{H}, \hat{A} + \hat{B}] = [\hat{H}, \hat{A}] + [\hat{H}, \hat{B}] = \frac{d\hat{A}}{dt} + \frac{d\hat{B}}{dt}, \tag{31.11}$$

и если $\hat{L} = \hat{A}\hat{B}$, то

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\hat{H}, \hat{A}\hat{B}] = [\hat{H}, \hat{A}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{H}, \hat{B}] = \frac{d\hat{A}}{dt}\hat{B} + \hat{A}\frac{d\hat{B}}{dt}. \tag{31.12}$$

§ 32. Уравнения движения в квантовой механике. Теоремы Эренфеста

Найдем теперь законы изменения импульсов и координат с течением времени.

Импульсы и координаты являются величинами, не зависящими явно от времени. Поэтому, согласно (31.10), операторы производ-

ных этих величин по времени выражаются просто через квантовые скобки Пуассона, т. е. в конечном счете через операторы самих этих величин и гамильтониан $\hat{H}$, характеризующий рассматриваемую механическую систему.

Обозначим операторы декартовых координат x, y, z и соответствующих импульсов p_x, p_y, p_z соответственно через $\hat{X}$, $\hat{Y}$, $\hat{Z}$ и $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$[1]). Гамильтониан $\hat{H}$ будет функцией этих операторов и, вообще говоря, времени t:

$$\hat{H}=\hat{H}(\hat{P}_x,\ \hat{P}_y,\ \hat{P}_z,\ \hat{X},\ \hat{Y},\ \hat{Z},\ t). \tag{32.1}$$

Обозначим далее через $\frac{d\hat{X}}{dt}$, $\frac{d\hat{Y}}{dt}$, $\frac{d\hat{Z}}{dt}$ операторы производных координат по времени, т. е. операторы проекций скорости на оси координат, а через $\frac{d\hat{P}_x}{dt}$, $\frac{d\hat{P}_y}{dt}$, $\frac{d\hat{P}_z}{dt}$ — операторы производных проекций импульса по времени.

Подставляя в (31.10) вместо $\hat{L}$ операторы $\hat{X}$, $\hat{Y}$, $\hat{Z}$, $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$, получим искомые операторные уравнения

$$\frac{d\hat{X}}{dt}=[\hat{H},\ \hat{X}],\quad \frac{d\hat{Y}}{dt}=[\hat{H},\ \hat{Y}],\quad \frac{d\hat{Z}}{dt}=[\hat{H},\ \hat{Z}], \tag{32.2}$$

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt}=[\hat{H},\ \hat{P}_x],\quad \frac{d\hat{P}_y}{dt}=[\hat{H},\ \hat{P}_y],\quad \frac{d\hat{P}_z}{dt}=[\hat{H},\ \hat{P}_z]. \tag{32.2'}$$

Эти операторные уравнения вполне аналогичны классическим уравнениям Гамильтона и поэтому называются квантовыми уравнениями Гамильтона[2]).

В классической механике первая группа уравнений (производные от координат) устанавливает связь между скоростью и импульсом, а вторая группа (производные от импульсов) выражает законы изменения импульса во времени. Такое же значение имеют и квантовые уравнения Гамильтона. Для того чтобы в этом убедиться, следует раскрыть явно скобки Пуассона в (32.2) и (32.2'). Ради простоты рассмотрим случай, когда магнитные силы отсутствуют. В этом случае гамильтониан имеет вид (см. (27.2))

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}(\hat{P}_x^2+\hat{P}_y^2+\hat{P}_z^2)+U(\hat{X},\ \hat{Y},\ \hat{Z},\ t). \tag{32.3}$$

Рассматривая волновую функцию как функцию координат частицы x, y, z и времени t, имеем следующие выражения для

---

[1]) Мы ограничиваемся рассмотрением движения в декартовой системе координат. Об уравнениях в криволинейной системе координат см. дополнение VII.

[2]) Ср. дополнение VI, уравнение (5).

операторов:

$$\left.\begin{aligned} \hat{X}=x,\ \hat{Y}=y,\ \hat{Z}=z,\\ \hat{P}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\ \hat{P}_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\ \hat{P}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \tag{32.4}$$

Вычислим теперь оператор $\frac{d\hat{X}}{dt}$. Имеем

$$[\hat{H},\ \hat{X}]=\frac{1}{i\hbar}(\hat{X}\hat{H}-\hat{H}\hat{X})=\frac{1}{2\mu i\hbar}(\hat{X}\hat{P}_x^2-\hat{P}_x^2\hat{X}), \tag{32.5}$$

так как $\hat{X}$ коммутирует с $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$, $U(x, y, z, t)$. Правило перестановки операторов $\hat{X}$ и $\hat{P}_x$ (24.2) дает

$$\begin{aligned} \hat{P}_x^2\hat{X}=\hat{P}_x(\hat{P}_x\hat{X})=\hat{P}_x(\hat{X}\hat{P}_x-i\hbar)=(\hat{P}_x\hat{X})\hat{P}_x-i\hbar\hat{P}_x=\\ =(\hat{X}\hat{P}_x-i\hbar)\hat{P}_x-i\hbar\hat{P}_x=\hat{X}\hat{P}_x^2-2i\hbar\hat{P}_x. \end{aligned} \tag{32.6}$$

Подставляя это выражение в (32.5), находим

$$[\hat{H},\ \hat{X}]=\frac{1}{\mu}\hat{P}_x. \tag{32.7}$$

Для y, z, очевидно, получим аналогичный результат; поэтому

$$\frac{d\hat{X}}{dt}=\frac{\hat{P}_x}{\mu},\quad \frac{d\hat{Y}}{dt}=\frac{\hat{P}_y}{\mu},\quad \frac{d\hat{Z}}{dt}=\frac{\hat{P}_z}{\mu}, \tag{32.8}$$

т. е. *оператор скорости равен оператору импульса, деленному на массу частицы* μ. Иными словами, связь между операторами скорости и импульса такова же, как и связь между соответствующими величинами в классической механике.

Найдем теперь оператор $\frac{d\hat{P}_x}{dt}$. Из (32.2′) и (24.4) имеем

$$[\hat{H},\ \hat{P}_x]=\frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_xU-U\hat{P}_x)=-\frac{\partial U}{\partial x}, \tag{32.9}$$

т. е.

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt}=-\frac{\partial U}{\partial x},\quad \frac{d\hat{P}_y}{dt}=-\frac{\partial U}{\partial y},\quad \frac{d\hat{P}_z}{dt}=-\frac{\partial U}{\partial z}. \tag{32.10}$$

$-\frac{\partial U}{\partial x}$, $-\frac{\partial U}{\partial y}$, $-\frac{\partial U}{\partial z}$ суть не что иное, как операторы проекций силы [1]). Так что (32.10) можно переписать также в виде

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt}=\hat{F}_x,\quad \frac{d\hat{P}_y}{dt}=\hat{F}_y,\quad \frac{d\hat{P}_z}{dt}=\hat{F}_z, \tag{32.11}$$

т. е. оператор производной по времени от импульса равен оператору силы. Поэтому (32.10) можно рассматривать как уравнения Ньютона в операторной форме.

---

[1]) Эти операторы являются попросту функциями координат.

Если мы вычислим среднее значение от величин $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dp_x}{dt}$ и т. д. в каком-нибудь состоянии ψ, то из (32.8) и (32.10) на основании (31.8) получаем

$$\overline{\frac{dx}{dt}} = \frac{d}{dt}(\bar{x}) = \frac{1}{\mu}\bar{p}_x, \tag{32.12}$$

$$\overline{\frac{dp_x}{dt}} = \frac{d}{dt}(\bar{p}_x) = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = \bar{F}_x \tag{32.13}$$

и т. д. Иначе говоря, производная по времени от средней координаты $\bar{x}$ равна среднему импульсу, деленному на массу частицы, и производная от среднего импульса $\bar{p}_x$ равна средней силе $\bar{F}_x$.

В раскрытой форме равенства (32.12) и (32.13) имеют вид

$$\frac{d}{dt}\int \psi^* x\psi\, dx = \frac{1}{\mu}\int \psi^* \hat{P}_x\psi\, dx, \tag{32.12'}$$

$$\frac{d}{dt}\int \psi^* \hat{P}_x\psi\, dx = -\int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x}\psi\, dx. \tag{32.13'}$$

Они носят название теорем Эренфеста. Дифференцируя (32.12) по времени и исключая из (32.12) и (32.13) $\frac{d}{dt}(\bar{p}_x)$, получим квантовое уравнение Ньютона

$$\mu\frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = \bar{F}_x. \tag{32.14}$$

§ 33. Интегралы движения

В квантовой механике мы имеем те же интегралы движения, что и в классической. Величина L будет интегралом движения, если

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}] \equiv 0. \tag{33.1}$$

Особый интерес представляет случай, когда величина L не зависит явно от времени; тогда вместо (33.1) имеем

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\hat{H}, \hat{L}] \equiv 0, \tag{33.2}$$

т. е. для интегралов движения (не зависящих явно от времени) квантовая скобка Пуассона равна нулю.

Так как $[\hat{H}, \hat{L}]$ определяется коммутатором оператора $\hat{L}$ и оператора Гамильтона, то всякая величина L, не зависящая явно от времени, будет интегралом движения, если ее оператор коммутирует с оператором Гамильтона.

Из формул (33.1) и (33.2) следует, что среднее значение интегралов движения не зависит от времени

$$\frac{d}{dt}(\bar{L}) = 0. \tag{33.3}$$

Покажем теперь, что и вероятность $w(L_n, t)$ найти в момент времени t какое-нибудь значение интеграла движения, равное, скажем, L_n, не зависит от времени [1]).

Так как операторы $\hat{L}$ и $\hat{H}$ коммутируют, то они имеют общие собственные функции $\psi_n(x)$:

$$\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n, \tag{33.4}$$

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n. \tag{33.4'}$$

Разложим произвольное состояние $\psi(x, t)$ по собственным функциям ψ_n. Эти функции суть функции стационарных состояний, поэтому (ср. (30.8))

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n\psi_n(x)\, e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}, \tag{33.5}$$

или

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t)\,\psi_n(x), \tag{33.6}$$

где

$$c_n(t) = c_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = c_n(0)\, e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}. \tag{33.7}$$

Разложение (33.6) есть разложение $\psi(x, t)$ по собственнным функциям оператора $\hat{L}$, поэтому

$$w(L_n, t) = |c_n(t)|^2 = |c_n(0)|^2 = \text{const}. \tag{33.8}$$

Вид интегралов движения зависит от рода силового поля, в котором движется частица. Для *свободного движения* силовая функция $U(x, y, z, t) = 0$ и гамильтониан будет равен

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2\right). \tag{33.9}$$

Как и в классической механике, в этом случае *интегралом движения*, т. е. сохраняющейся величиной, *является импульс*, действительно,

$$[\hat{H}, \hat{P}_x] = [\hat{H}, \hat{P}_y] = [\hat{H}, \hat{P}_z] = 0, \tag{33.10}$$

т. е.

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt} = 0, \quad \frac{d\hat{P}_y}{dt} = 0, \quad \frac{d\hat{P}_z}{dt} = 0. \tag{33.11}$$

---

[1]) Речь идет об интегралах движения, не зависящих явно от времени.

В поле центральной силы имеет место *закон площадей — момент импульса есть интеграл движения.* В самом деле, в поле центральной силы потенциальная энергия U есть функция расстояния от центра силы: $U=U(r)$. Поэтому для этого случая гамильтониан $\hat{H}$ может быть написан в виде (ср. (26.6))

$$\hat{H}=\hat{T}_r+\frac{\hat{\mathbf{M}}^2}{2\mu r^2}+U(r). \tag{33.12}$$

Операторы квадрата момента импульса $\hat{\mathbf{M}}^2$ и его проекций $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$, согласно (25.8), зависят только от углов θ, φ, поэтому не действуют на функции от r. Кроме того, оператор $\hat{\mathbf{M}}^2$, входящий в (33.12), коммутирует с $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$ и $\hat{M}_z$ (см. (25.6)). Поэтому все четыре названных оператора коммутируют с $\hat{H}$ (33.12) так, что

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{M}}^2]=0, \quad \frac{d\hat{\mathbf{M}}^2}{dt}=0, \tag{33.13}$$

$$[\hat{H}, \hat{M}_x]=[\hat{H}, \hat{M}_y]=[\hat{H}, \hat{M}_z]=0, \quad \frac{d\hat{M}_x}{dt}=\frac{d\hat{M}_y}{dt}=\frac{d\hat{M}_z}{dt}=0. \tag{33.14}$$

Таким образом, момент импульса в поле центральных сил есть интеграл движения.

Применим теперь равенство (33.1) к гамильтониану. Полагая $\hat{L}=\hat{H}$, получаем

$$\frac{d\hat{H}}{dt}=\frac{\partial\hat{H}}{\partial t}+[\hat{H}, \hat{H}]=\frac{\partial\hat{H}}{\partial t}. \tag{33.15}$$

Если гамильтониан не зависит явно от времени, то

$$\frac{d\hat{H}}{dt}=0. \tag{33.16}$$

Однако в этом случае гамильтониан совпадает с оператором полной энергии. Поэтому (33.16) выражает тот факт, что *полная энергия в поле сил, не зависящих от времени, есть интеграл движения.* Иначе говоря, (33.16) выражает *закон сохранения энергии* в квантовой механике.

Согласно изложенным выше свойствам интегралов движения уравнение (33.16) следует понимать в том смысле, что ни среднее значение энергии $\bar{E}$, ни вероятности найти отдельные возможные значения энергии $E=E_n$ не зависят от времени [1]).

---

[1]) О законе сохранения энергии в квантовой механике см. § 113.

Глава VI

СВЯЗЬ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ С КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКОЙ И ОПТИКОЙ

§ 34. Переход от квантовых уравнений к уравнениям Ньютона

Доказанные в § 32 теоремы Эренфеста утверждают, что во всяком состоянии ψ для среднего значения механических величин имеет место квантовое уравнение Ньютона [1])

$$\mu \frac{d^2}{dt^2}(\bar{x}) = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}. \tag{34.1}$$

Представим себе, что ψ отлично от нуля заметным образом лишь в очень малой пространственной области Δx. Такое состояние мы будем называть волновым пакетом.

Если бы среднее значение x изменялось согласно классическому уравнению Ньютона и форма пакета не менялась бы, то движение пакета $|\psi|^2$ мы могли бы рассматривать как движение материальной точки, подчиняющейся ньютоновской механике. Вообще говоря, такого движения по квантовой механике не получается, так как, во-первых, волновой пакет расплывается, а, во-вторых, чтобы движение центра тяжести пакета $\bar{x}$ совпадало с движением материальной точки в поле $U(x)$, нужно, чтобы осуществлялось равенство

$$\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}. \tag{34.2}$$

Последнее равенство, вообще говоря, не имеет места. Рассмотрим все же подробнее те условия, при которых движение пакета приближенно совпадает с движением материальной точки. Среднее значение $\bar{x}$ координаты x, т. е. координата центра тяжести пакета, определяется формулой

$$\bar{x} = \int \psi^* x \psi \, dx. \tag{34.3}$$

---

[1]) Мы ограничиваемся одним измерением. Обобщение рассуждений на пространственный случай не представляет никакого труда.

Среднее значение силы есть

$$-\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = -\int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x}\psi\, dx. \tag{34.4}$$

Положим $x = \bar{x} + \xi$, тогда

$$-\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = -\int \psi^*(\bar{x}+\xi)\frac{\partial U(\bar{x}+\xi)}{\partial \bar{x}}\psi(\bar{x}+\xi)\, d\xi. \tag{34.4'}$$

Допустим, что $U(x)$ — достаточно медленно меняющаяся функция переменной x в области, где $|\psi|^2$ заметным образом отлично от нуля. Тогда $\frac{\partial U(\bar{x}+\xi)}{\partial \bar{x}}$ можно разложить в ряд по степеням ξ. Производя это разложение, получим

$$-\frac{\partial U}{\partial x} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}\int \psi^*\psi\, d\xi - \frac{1}{1!}\frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2}\int \psi^*\xi\psi\, d\xi - \\ - \frac{1}{2!}\frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\int \psi^*\xi^2\psi\, d\xi - \ldots \tag{34.5}$$

Но

$$\int \psi^*\psi\, d\xi = \int \psi^*\psi\, dx = 1,$$

$$\int \psi^*\xi\psi\, d\xi = \int \psi^*(x-\bar{x})\psi\, dx = 0,$$

$$\int \psi^*\xi^2\psi\, d\xi = \int \psi^*(x-\bar{x})^2\psi\, dx = \overline{(\Delta x)^2}.$$

Поэтому

$$-\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2}\frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\overline{(\Delta x)^2} - \ldots \tag{34.6}$$

Из уравнения (34.1) имеем

$$\mu\frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2}\frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\overline{(\Delta x)^2} - \ldots \tag{34.7}$$

Если силовое поле медленно изменяется в пространстве, то, выбрав достаточно малую ширину пакета $\overline{(\Delta x)^2}$, мы можем в этом уравнении пренебречь всеми членами, кроме первого. Тогда мы получим уравнение Ньютона для движения центра тяжести $(\bar{x})$ волнового пакета:

$$\mu\frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}, \tag{34.7'}$$

которое будет справедливо для того промежутка времени t, для которого отброшенные в уравнении (34.7) члены малы, т. е. по крайней мере при условии пока

$$\left|\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}\right| \geqslant \frac{1}{2}\left|\frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\right|\overline{(\Delta x)^2}. \tag{34.8}$$

Величина $\overline{(\Delta x)^2}$, определяющая размеры пакета, есть функция времени и, вообще говоря, растет со временем (см. ниже) — пакет расплывается. Поэтому, если даже неравенство (34.8) выполнено в начальный момент времени, то, начиная с некоторого момента t, оно может нарушиться. Но и выполнение неравенства (34.8) еще не означает, что состояние частиц совпадает с классическим [1]).

Действительно, если взять очень узкий пакет ($\overline{(\Delta x)^2}$ мало), то средняя потенциальная энергия частицы по квантовой механике практически равна потенциальной энергии материальной точки, находящейся в центре волнового пакета:

$$\bar{U} = \int \psi^* U \psi \, dx \approx U(\bar{x}). \tag{34.9}$$

Но этого нельзя сказать о кинетической энергии T. Действительно,

$$\bar{T} = \frac{\bar{p}^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}\overline{(p-\bar{p}+\bar{p})^2} = \frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} + \frac{\bar{p}^2}{2\mu}. \tag{34.10}$$

В силу соотношения Гайзенберга

$$\overline{(\Delta p)^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4\,\overline{(\Delta x)^2}},$$

поэтому в (34.10) первый квантовый член может оказаться гораздо бо́льше классической энергии частицы, движущейся с импульсом $\bar{p}$.

Квантовым членом в (34.10) можно пренебречь, если

$$\frac{p^2}{2\mu} \gg \frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} \quad \text{или} \quad \bar{p}^2 \gg \frac{\hbar^2}{4\,\overline{(\Delta x)^2}}. \tag{34.11}$$

Таким образом, движение частицы можно считать происходящим по законам классической механики в течение времени t, если в течение этого времени можно одновременно удовлетворить неравенствам (34.8) и (34.11).

Одновременному удовлетворению обоих этих неравенств благоприятствуют следующие обстоятельства: 1) большая кинетическая энергия частицы $\bar{T}$, 2) поле $U(x)$ представляет собой медленно меняющуюся функцию координат x.

Таким образом, *переход от квантовых уравнений движения к ньютоновским получается при переходе к большим кинетическим энергиям частиц и плавно меняющимся полям.*

---

[1]) Для всех функций $U(x)$ вида: $U = a + bx + cx^2$, как следует из (34.7), движение центра тяжести пакета точно совпадает с классическим движением материальной точки в поле $U(x)$. К числу таких случаев относятся: а) свободное движение, в) движение в однородном поле, с) гармонический осциллятор и некоторые другие (например, в однородном магнитном поле получаются те же результаты, что и для осциллятора).

Рассмотрим теперь расплывание пакета для свободного движения частицы. Среднее квадратичное отклонение $\overline{(\Delta x)^2}$ есть среднее от величины

$$(\Delta x)^2 = x^2 - \bar{x}^2,$$

где $\bar{x}$ — координата центра пакета. Согласно (34.7) имеем

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{v}, \quad \bar{x} = \bar{v}t + \bar{x}_0, \tag{34.12}$$

т. е. центр пакета движется инерциально со скоростью $\bar{v}$. Производные величины $(\Delta x)^2$ по времени вычисляются по общей формуле (31.7). Полагая там $L = (\Delta x)^2$, находим

$$\frac{d(\Delta x)^2}{dt} = \frac{\partial (\Delta x)^2}{\partial t} + [\hat{H}, (\Delta x)^2] = -\frac{d\bar{x}^2}{dt} + [\hat{H}, x^2],$$

и так как для свободного движения оператор $\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{P}^2$, то [1])

$$[\hat{H}, x^2] = \frac{1}{2\mu}[\hat{P}^2, x^2] = \frac{1}{2\mu i\hbar}(x^2\hat{P}^2 - \hat{P}^2x^2) = \frac{x\hat{P} - \hat{P}x}{\mu}.$$

Таким образом, оператор $\frac{d(\Delta x)^2}{dt}$ равен

$$\frac{d(\Delta x)^2}{dt} = \frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu} - \frac{d\bar{x}^2}{dt} = \frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu} - 2\bar{v}\bar{x}. \tag{34.13}$$

Вычислим теперь вторую производную

$$\frac{d^2(\Delta x)^2}{dt^2} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{d(\Delta x)^2}{dt}\right) + \left[\hat{H}, \frac{d(\Delta x)^2}{dt}\right] = -\frac{d^2\bar{x}^2}{dt^2} + \left[\hat{H}, \frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu}\right],$$

$$\left[\hat{H}, \frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu}\right] = \frac{1}{2i\hbar\mu^2}\{(x\hat{P} + \hat{P}x)\hat{P}^2 - \hat{P}^2(x\hat{P} + \hat{P}x)\} = \frac{2\hat{P}^2}{\mu^2},$$

т. е.

$$\frac{d^2(\Delta x)^2}{dt^2} = \frac{2\hat{P}^2}{\mu^2} - \frac{d^2\bar{x}^2}{dt^2} = \frac{2\hat{P}^2}{\mu^2} - 2\bar{v}^2. \tag{34.14}$$

Ввиду того, что $\hat{P}^2$ коммутирует с $\hat{H}$, все высшие производные от $(\Delta x)^2$ равны нулю. Таким образом, разложение $(\Delta x)^2$ в ряд Тейлора по степеням t имеет вид

$$(\Delta x)_t^2 = (\Delta x)_0^2 + \left(\frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu} - 2\bar{v}\bar{x}\right)t + \frac{1}{2!}\left(\frac{2\hat{P}^2}{\mu^2} - 2\bar{v}^2\right)t^2. \tag{34.15}$$

Переходя от операторов к средним значениям, получим

$$\overline{(\Delta x)_t^2} = \overline{(\Delta x)_0^2} + \left(\frac{\overline{xp + px}}{\mu} - 2\bar{v}\bar{x}\right)t + \left(\frac{\overline{p^2}}{\mu^2} - \bar{v}^2\right)t^2, \tag{34.16}$$

$\overline{(\Delta x)_t^2}$ — величина, обязательно положительная, поэтому из (34.16) следует, что $\overline{(\Delta x)_t^2}$ с ростом t неограниченно растет (может быть, переходя через минимум), т. е. пакет расплывается. Во многих случаях (в зависимости от вида $\psi(x, 0)$)

[1]) Во всех дальнейших расчетах пользуемся формулой $\hat{P}x = x\hat{P} - i\hbar$.

член с t исчезает. Тогда (34.16) получает особенно простой вид:

$$\overline{(\Delta x)_t^2} = \overline{(\Delta x)_0^2} + \overline{(\Delta v)^2} t^2, \tag{34.17}$$

где $\overline{(\Delta v)^2}$ — среднее квадратичное отклонение скорости:

$$\overline{(\Delta v)^2} = \frac{\overline{p^2}}{\mu^2} - \bar{v}^2 = \overline{v^2} - \bar{v}^2.$$

Расплывание такого пакета совпадает с растеканием роя частиц в классической механике, если их начальные положения и скорости распределены около сред-

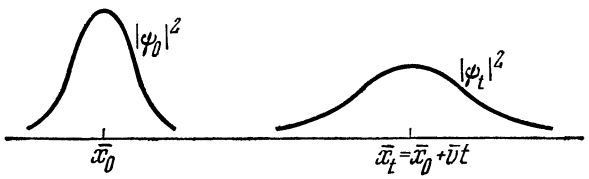


Рис. 20. Движение и расплывание волнового пакета в отсутствие внешних сил.

них значений с квадратичными отклонениями $\overline{(\Delta x)_0^2}$ и $\overline{(\Delta v)^2}$. Однако в классической механике можно взять рой, в котором $\overline{(\Delta x)_0^2}$ и $\overline{(\Delta v)^2}$ равны нулю. В квантовой механике этого сделать нельзя в силу соотношения неопределенностей. Рис. 20 иллюстрирует сказанное выше о движении и расплывании волнового пакета.

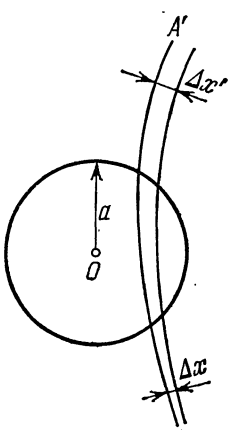


Рис. 21. Рассеяние частицы в поле атома.

O — центр атома, a — радиус действия сил, AA' — траектория пакета, расплывающегося от ширины Δx до ширины $\Delta x'$.

В качестве приложения теории движения пакета, изложенной в этом параграфе, найдем условия, при выполнении которых рассеяние частицы в поле атома можно рассматривать методами классической механики. Пусть радиус сил взаимодействия между атомом и проходящей около него частицей будет a. Ясно, что для того, чтобы можно было говорить о траектории частицы внутри атома, необходимо, чтобы размеры волнового пакета Δx были много меньше a (рис. 21).

На основании (34.10) и (34.11) можно сделать вывод, что кинетическая энергия частицы $\bar{T} = \dfrac{\overline{p^2}}{2\mu} \geqslant \dfrac{\hbar^2}{8\mu\overline{(\Delta x)^2}} \geqslant \dfrac{\hbar^2}{8\mu a^2}$ (так как $\Delta x \ll a$). При этом же условии пакет не успевает заметно расплыться за время прохождения частицы через атом, которое по порядку величины равно $t = \dfrac{a}{\bar{v}} = \dfrac{a \cdot \mu}{\bar{p}}$. Действительно, из (34.17) следует, что расширение пакета составляет $\Delta x' \approx \Delta v \cdot t = \dfrac{\Delta p}{\mu} \times \dfrac{a \cdot \mu}{\bar{p}} = \dfrac{\Delta p}{\bar{p}} a$; так как при выполнении (34.11) $\Delta p \ll \bar{p}$, то $\Delta x' \ll a$.

Радиус действия сил по порядку величины равен радиусу атома $a \approx 10^{-8}$ *см*. Для α-частицы, с типичной энергией $T = 1$ *Мэв* $= 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ *эрг*, $\bar{p}_\alpha = \sqrt{2\mu_\alpha \bar{T}} = 4{,}6 \cdot 10^{-15}$ (масса α-частицы $\mu_\alpha = 6{,}7 \cdot 10^{-24}$ *г*). С другой стороны,

$\hbar/a = 1 \cdot 10^{-19}$. Таким образом, для α-частицы уравнение (34.11) выполнено. Следовательно, рассеяние α-частицы можно рассматривать методами классической механики (что и было впервые сделано Резерфордом в его знаменитой теории рассеяния α-частиц). Однако, если α-частица проходит вблизи ядра, то необходимо учесть действие ядерных сил, для которых сфера действия $a \approx 10^{-13}$ *см*, $\hbar/a = 1 \cdot 10^{-14}$ и уравнение (34.11) не будет выполнено. Поэтому рассеяние α-частиц ядерными силами нельзя изучать средствами классической механики.

Для электронов ($\mu_e = 9 \cdot 10^{-28}$ *г*), например, при $T = 100$ *эв* имеем $\bar{p}_e = 5{,}4 \cdot 10^{-19}$, так что $\bar{p}_e$ сравнимо с $\hbar/a$, и применять классическую механику к этому случаю невозможно.

§ 35. Переход от временного уравнения Шредингера к классическому уравнению Гамильтона — Якоби

В предыдущем параграфе мы установили связь квантовых уравнений движения с уравнениями Ньютона и тем самым — связь квантовой механики с классической. Эта связь может быть обнаружена еще другим способом: можно показать, что классическое уравнение Гамильтона — Якоби является предельным случаем временного уравнения Шредингера. Чтобы доказать это, напомним сначала уравнения Гамильтона — Якоби. Для простоты ограничимся рассмотрением движения одной частицы массы μ в потенциальном поле $U(x, y, z, t)$. Уравнение Гамильтона — Якоби пишется для функции действия $S_0(x, y, z, t)$, которая обладает тем свойством, что

$$p_x = -\frac{\partial S_0}{\partial x}, \quad p_y = -\frac{\partial S_0}{\partial y}, \quad p_z = -\frac{\partial S_0}{\partial z}, \tag{35.1}$$

где p_x, p_y, p_z — проекции импульса частицы на оси координат. Само уравнение Гамильтона — Якоби для рассматриваемого случая имеет вид

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z}\right)^2\right] + U(x, y, z, t). \tag{35.2}$$

Так как функция Гамильтона $H(p_x, p_y, p_z, x, y, z, t)$ равна

$$H(p_x, p_y, p_z, x, y, z, t) = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z, t), \tag{35.3}$$

то из (35.1) и (35.2) следует, что уравнение Гамильтона — Якоби может быть написано в виде

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = H\left(-\frac{\partial S_0}{\partial x}, -\frac{\partial S_0}{\partial y}, -\frac{\partial S_0}{\partial z}, x, y, z, t\right). \tag{35.4}$$

Если функция Гамильтона явно от времени не зависит, то она равна энергии частицы E. Тогда из (35.4) следует

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = E, \quad S_0 = Et - s_0(x, y, z). \tag{35.5}$$

Равенства (35.1) показывают, что траектории являются линиями, ортогональными к поверхностям $S_0 = \text{const}$. Если H не зависит от времени явно, то форма этих поверхностей не меняется с течением времени.

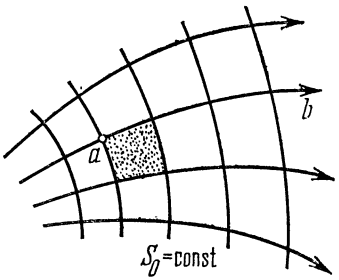


Рис. 22. Траектории и поверхности постоянной функции действия.

На рис. 22 показаны эти поверхности и возможные траектории частицы.

Частица, находящаяся в момент времени $t = 0$ в точке a, будет двигаться в дальнейшем по траектории ab. Представим себе рой частиц, имеющих различные начальные координаты x_0, y_0, z_0. Пусть в элементе объема ΔV имеется $\Delta N = \rho \Delta V$ частиц, где ρ — плотность частиц. К моменту времени t все эти частицы переместятся в некоторую другую область пространства, но число их, конечно, не изменится. Поэтому, если следить за движением элемента объема ΔV, связанного с этими частицами, то число частиц в нем остается неизменным. Обозначая локальную производную через $\frac{D}{Dt}$, получим

$$\frac{D\,\Delta N}{Dt} = \Delta V \frac{D\rho}{Dt} + \rho \frac{D\,\Delta V}{Dt} = 0.$$

Но, как известно, локальные производные от ρ и ΔV равны

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho \mathbf{v}, \quad \frac{D\,\Delta V}{Dt} = \operatorname{div} \mathbf{v}\, \Delta V,$$

где $\mathbf{v}$ — скорость движения частиц. Комбинируя эти выражения с предыдущим равенством, мы получаем уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \tag{35.6}$$

На основании (35.1)

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{\mu} = -\frac{1}{\mu} \nabla S_0. \tag{35.7}$$

Поэтому (35.6) можно переписать в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{1}{\mu} \operatorname{div}(\rho \nabla S_0) = 0, \quad \text{или} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{\mu} (\nabla \rho \nabla S_0 + \rho \nabla^2 S_0). \tag{35.8}$$

Таким образом, рой частиц движется, как жидкость. Занимаемый им объем не «расплывается», а только деформируется.

Уравнения (35.8) можно истолковывать и иначе. Если мы разделим число частиц ΔN в объеме ΔV на общее число частиц N,

то $\Delta N/N$ можно рассматривать как вероятность найти частицу в объеме ΔV, а плотность ρ — как плотность вероятности.

Обратимся теперь к квантовой механике. Покажем, что временное уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi,\quad \hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(x,\ y,\ z,\ t) \tag{35.9}$$

ведет приближенно к тем же результатам, что и рассмотренное уравнение Гамильтона — Якоби. Для этого представим волновую функцию ψ в виде

$$\psi=e^{-\frac{iS}{\hbar}}, \tag{35.10}$$

где S — некоторая искомая функция. Замечая, что

$$\frac{\partial\psi}{\partial x}=-\frac{i}{\hbar}\frac{\partial S}{\partial x}\psi,\quad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=-\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2\psi-\frac{i}{\hbar}\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\psi,$$

мы получим, подставляя (35.10) в (35.9), уравнение для функции S:

$$\frac{\partial S}{\partial t}=\frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right]+U(x,\ y,\ z,\ t)+\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2 S. \tag{35.11}$$

Разложим теперь S по степеням $i\hbar$:

$$S=S_0+(i\hbar)\,S_1+(i\hbar)^2 S_2+\ldots \tag{35.12}$$

Подставляя (35.12) в (35.11) и сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $\hbar$, мы получаем уравнения

$$\frac{\partial S_0}{\partial t}=\frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial S_0}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial S_0}{\partial z}\right)^2\right]+U(x,\ y,\ z,\ t), \tag{35.13}$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial t}=\frac{1}{2\mu}\left[2\frac{\partial S_0}{\partial x}\frac{\partial S_1}{\partial x}+2\frac{\partial S_0}{\partial y}\frac{\partial S_1}{\partial y}+2\frac{\partial S_0}{\partial z}\frac{\partial S_1}{\partial z}+\nabla^2 S_0\right]=$$

$$=\frac{1}{2\mu}\left[2\nabla S_0\nabla S_1+\nabla^2 S_0\right] \tag{35.13'}$$

и т. д.

Первое из этих уравнений совпадает с уравнением Гамильтона — Якоби (35.2), а второе, как легко видеть, совпадает с уравнением непрерывности (35.8). В самом деле, вероятность найти частицу в окрестности точки x, y, z есть

$$\rho=|\psi|^2=e^{2S_1+\cdots}. \tag{35.14}$$

Отсюда

$$\nabla\rho=2\nabla S_1 e^{2S_1+\cdots},\quad \frac{\partial\rho}{\partial t}=2\frac{\partial S_1}{\partial t}e^{2S_1+\cdots}.$$

Поэтому, умножая уравнение (35.13') на $2e^{2S_1}$, мы получаем уравнение непрерывности (35.8).

Остается выяснить вопрос об области применимости полученного приближенного решения уравнения Шредингера. При переходе от (35.11) к уравнению (35.13) мы отбросили член $\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2 S$; это возможно сделать, если

$$\frac{1}{2\mu}(\nabla S_0)^2 \gg \left|\frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2 S_0\right|. \tag{35.15}$$

Пользуясь (35.1), это неравенство можно записать в виде

$$\frac{p^2}{2\mu} \gg \frac{\hbar}{2\mu}|\operatorname{div}\mathbf{p}|. \tag{35.16}$$

Это неравенство означает, что кинетическая энергия должна быть велика, а изменения импульса $|\operatorname{div}\mathbf{p}|$ малы. Для одного измерения получим

$$p^2 \gg \hbar\left|\frac{dp}{dx}\right|. \tag{35.16'}$$

Вводя длину волны де Бройля $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$, находим

$$\left|\frac{d\lambda}{dx}\right| \ll 2\pi, \tag{35.17}$$

т. е. *длина волны должна медленно меняться в функции координаты.*

§ 36. Квантовая механика и оптика

Исторически одним из истоков квантовой механики послужили параллели, установленные Гамильтоном между геометрической оптикой и механикой. Эти забытые аналогии были привлечены де Бройлем в современную физику, и с их помощью были сделаны первые шаги квантовой (волновой) механики. Часто говорилось, что Шредингер построил механику, аналогичную волновой оптике.

Аналогии часто помогают решению той или иной физической проблемы, но все же остаются только аналогиями. Окончательно написанное Шредингером уравнение не совпадает ни с одним из ранее известных уравнений для распространения волн. Эти последние — всегда уравнения второго порядка по времени, в то время как уравнение Шредингера — первого порядка по времени; имеются и другие отличия.

Тем не менее все же представляет интерес сравнить уравнение Шредингера с уравнениями волновой оптики. Допустим, что мы имеем некоторую однородную среду, в которой распространяются волны со скоростью v. Тогда уравнение для смещения f

при распространении таких волн будет

$$\nabla^2 f - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0. \tag{36.1}$$

Для волны, имеющей частоту колебаний ω, можно положить

$$f = ue^{-i\omega t}, \tag{36.2}$$

тогда из (36.1) получаем

$$\nabla^2 u + k^2 u = 0, \quad k^2 = \frac{\omega^2}{v^2} \tag{36.3}$$

($k = 2\pi/\lambda$ — волновое число, λ — длина волны). Уравнение (36.3) строго применимо для однородной среды [1]). Однако оно описывает явления дифракции и интерференции и в том случае, если считать скорость v функцией координат. Поэтому его можно рассматривать как волновое уравнение и для неоднородной среды. В этом случае k^2 будет функцией координат. Условно будем и в этом случае называть k волновым числом, а $\lambda = 2\pi/k$ — длиной волны.

Введем показатель преломления $n(x, y, z)$:

$$n(x, y, z) = \frac{k}{k_0} = \frac{\lambda_0}{\lambda}, \tag{36.4}$$

где λ_0 — длина волны в пустоте. Тогда уравнение (36.3) можно написать в виде

$$\nabla^2 u + k_0^2 n^2 u = 0. \tag{36.5}$$

Если неоднородности среды таковы, что показатель преломления n мало меняется на протяжении длины волны, то из волнового уравнения (36.5) можно получить основное уравнение геометрической оптики (в противном случае мы будем иметь дело с дифракцией волн на этих неоднородностях).

Положим

$$u = ae^{ik_0\Theta}, \tag{36.6}$$

где a — амплитуда, $k_0\Theta$ — фаза волны. Если длина волны мала, то k_0 велико. Разложим a и Θ по обратным степеням k_0:

$$a = a_0 + \frac{1}{k_0}a_1 + \frac{1}{k_0^2}a_2 + \ldots, \tag{36.7}$$

$$\Theta = \Theta_0 + \frac{1}{k_0}\Theta_1 + \frac{1}{k_0^2}\Theta_2 + \ldots \tag{36.8}$$

---

[1]) Уравнение для распространения волн в неоднородной среде (например, электромагнитных волн в среде с переменной диэлектрической постоянной) выглядит на самом деле сложнее, чем (36.3).

Подставляя (36.7) и (36.8) в (36.6), а (36.6) в (36.5) и собирая одинаковые степени k_0, получим уравнение (36.5) в виде

$$-k_0^2 a_0 (\nabla\Theta_0)^2 + k_0^2 n^2 a_0 + O(k_0) = 0, \tag{36.9}$$

где $O(k_0)$ означает члены порядка k_0 и ниже. Пренебрегая низшими степенями k_0, находим отсюда

$$(\nabla\Theta_0)^2 = n^2. \tag{36.10}$$

Это и есть основное уравнение геометрической оптики, определяющее поверхности постоянной фазы

$$\Theta_0(x, y, z) = \text{const} \tag{36.11}$$

через показатель преломления $n(x, y, z)$. Лучи будут линиями, ортогональными к этим поверхностям. Функцию $\Theta_0(x, y, z)$ называют эйконалом.

Сопоставим с уравнением (36.9) уравнение Гамильтона — Якоби (35.2) для функции действия S_0. Производя там подстановку $S_0 = Et - s_0$, мы можем написать (35.2) в виде

$$(\nabla s_0)^2 = 2\mu [E - U(x, y, z)]. \tag{36.12}$$

Сравнение этого уравнения с (36.10) показывает, что задаче о распространении лучей малой длины волны (большое k_0) в неоднородной среде с показателем преломления $n(x, y, z)$ может быть сопоставлена задача о движении материальной точки в поле сил с потенциальной энергией $U(x, y, z)$, причем роль показателя преломления играет величина $\sqrt{2\mu(E-U)}$, а фазы — величина s_0. Траектории частиц суть линии, ортогональные к поверхностям $s_0(x, y, z) = \text{const}$. Поэтому траектории совпадают с лучами света в среде, показатель преломления которой n пропорционален $\sqrt{2\mu(E-U)}$. Таким образом, классическая механика материальной точки аналогична геометрической оптике.

Если уравнение (36.3) рассматривать как уравнение волновой оптики, то можно сказать, что волновая (квантовая) механика аналогична волновой оптике. В самом деле, уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(x, y, z)\psi$$

подстановкой

$$\psi = ue^{-i\frac{E}{\hbar}t} \tag{36.13}$$

сводится к уравнению

$$\nabla^2 u + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - U)u = 0. \tag{36.14}$$

Пусть теперь в некоторой области частица движется свободно, вне силового поля, так что вся ее энергия сводится к кинети-

ческой. В этом случае следует положить $U=0$. Волновое число в этой области обозначим через k_0:

$$k_0=\frac{2\mu}{\hbar^2}E. \tag{36.15}$$

Вводя теперь показатель преломления волн по отношению к этой области пространства

$$n=\frac{k}{k_0}=\sqrt{\frac{E-U}{E}}, \tag{36.16}$$

мы можем переписать уравнение (36.14) в виде, полностью совпадающем с (36.5). Простейшие задачи по расчету преломления и отражения волн приведены в § 96.

При выводе (36.10) из (36.9) мы пренебрегли членами $O(k_0)$. Вычислив их, нетрудно убедиться, что мы пренебрегли членами $k_0\nabla^2\Theta_0$ в сравнении с $k_0^2(\nabla\Theta_0)^2$. Взяв (для простоты) одно измерение, мы можем написать условие справедливости нашего приближения в виде

$$k_0^2\left(\frac{\partial\Theta_0}{\partial x}\right)^2\gg k_0\left|\frac{\partial^2\Theta_0}{\partial x^2}\right|. \tag{36.17}$$

Замечая, что $k=\frac{2\pi}{\lambda}=k_0\frac{\partial\Theta_0}{\partial x}$, получаем

$$\left|\frac{\partial\lambda}{\partial x}\right|\ll 2\pi, \tag{36.18}$$

что совпадает с ранее полученным условием (35.17) для перехода от уравнения Шредингера к уравнению Гамильтона — Якоби.

Из (36.16) следует, что показатель преломления n, а вместе с ним и длина волны $\lambda=2\pi/k$ заметно меняются лишь в той области пространства, где заметно меняется потенциальная энергия U, т. е. внутри сферы действия сил a. Если сфера действия сил $a\gg\lambda$, то на протяжении λ как U, так и n будут меняться мало (кроме некоторых исключительных случаев крайне резких изменений потенциальной энергии).

Поэтому для ориентировочных расчетов условие (36.18) можно заменить более простым условием

$$\lambda\ll a. \tag{36.19}$$

Это условие не следует понимать так, что для любых микрочастиц, имеющих достаточно большую энергию и, следовательно, обладающих малой длиной волны λ, всегда будет применима классическая механика.

При возрастании энергии частицы возникают явления неупругих ударов (ионизация и возбуждение атомов, тормозное излучение, возбуждение и расщепление атомного ядра и т. п.),

которые не могут быть рассчитаны без применения квантовой механики.

В заключение этого параграфа рассмотрим случай, когда $E \gg |U|$. Из (36.16) имеем

$$n = 1 - \frac{U}{2E} + \ldots \tag{36.20}$$

В этом случае лучи преломляются слабо и их можно считать прямыми линиями. Если при этом потенциал настолько гладкий, что соблюдено условие (36.19), то рассматриваемое приближение называется эйкональным. Вычислим в этом приближении изменение фазы волны η вдоль луча, который для определенности будем считать направленным вдоль оси OX. Из (36.10) и (36.20) следует

$$\frac{\partial \Theta_0}{\partial x} = n = 1 - \frac{U}{2E} + \ldots, \tag{36.21}$$

так что

$$\eta = k_0 \int_{x_1}^{x_2} (n-1)\, dx = -k_0 \int_{x_1}^{x_2} \frac{U}{2E}\, dx. \tag{36.22}$$

Этот результат будет использован в теории дифракционного рассеяния частиц.

§ 37. Квазиклассическое приближение (метод Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна)

Изложенная в §§ 35, 36 связь между квантовой механикой и классической механикой и оптикой позволяет развить приближенный метод решения уравнения Шредингера, пригодный в тех случаях, когда соблюдено условие (36.19), т. е. при слабом изменении длины волны. Говоря на оптическом языке, в тех случаях, когда показатель преломления среды $n(x)$ медленно меняется в пространстве.

Тогда, полагая в соответствии с (35.10) и (35.12)

$$\psi = e^{-\frac{i}{\hbar}(E \cdot t - s)}, \tag{37.1}$$

где $s = s_0 + i\hbar s_1 + \ldots$, получим

$$\psi = e^{-s_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - s_0)}. \tag{37.1'}$$

Рассмотрим в дальнейшем тот случай, когда потенциал U зависит лишь от одной координаты $U = U(x)$, тогда s_0 и s_1 также будут функциями только x.

Теперь $\nabla s_0 = \left(\frac{ds_0}{dx}, 0, 0\right)$ и из (36.12) следует, что

$$s_0(x) = \int p(x)\, dx, \tag{37.2}$$

где $p(x)$ есть импульс частицы

$$p(x) = \pm \sqrt{2\mu [E - U(x)]} = \pm |p(x)|. \qquad (37.2')$$

Пользуясь (35.13'), вычислим s_1, причем там следует положить $\frac{\partial s_1}{\partial t} = 0$. Получим

$$2 \frac{ds_0}{dx} \frac{ds_1}{dx} - \frac{d^2 s_0}{dx^2} = 0, \qquad (37.3)$$

откуда $s_1 = + \frac{1}{2} \ln p(x) - \ln c$, так что

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int p(x)\, dx}. \qquad (37.4)$$

В этом приближении вероятность найти частицу в области x, $x + dx$ есть

$$w(x)\, dx = |\psi(x)|^2 dx = \frac{|c|^2 dx}{p(x)}, \qquad (37.5)$$

т. е. она обратно пропорциональна скорости $v(x) = p(x)/\mu$, стало быть прямо пропорциональна времени прохождения отрезка dx, как это и должно быть по классической теории. Учитывая два возможных знака $p(x)$ в (37.2'), полное решение следует написать в виде суперпозиции двух решений

$$\psi(x) = \frac{c_1}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_a^x |p(x)|\, dx} + \frac{c_2}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_a^x |p(x)|\, dx}. \qquad (37.6)$$

Константы c_1, c_2 и a должны быть выбраны из граничных условий для волновой функции $\psi(x)$ [1]. Ясно, что из трех констант независимы только две.

Особого рассмотрения требует случай точек поворота, т. е. таких точек, где полная энергия E равна потенциальной $U(x)$. В такой точке кинетическая энергия и импульс частицы становятся равными нулю: $T = 0$, $p = 0$.

Согласно классической механике частица в такой точке меняет знак скорости и начинает двигаться в обратном направлении. Отсюда и название — точка *поворота*.

С волновой точки зрения допустимо движение и в области, где $E < U(x)$ (об этом подробно будет рассказано в §§ 96, 97). При этом величина $p(x)$ (37.2') будет чисто мнимой и, конечно,

---

[1]) См. дополнение VIII.

уже не имеет смысла импульса:

$$p(x) = \pm i\sqrt{2\mu[U(x)-E]} = \pm i\,|p(x)|. \qquad (37.2'')$$

При этом одно из решений в (37.6) будет неограниченно нарастать с ростом x. Физически имеют смысл только ограниченные волновые функции, поэтому в области, где $E<U(x)$, константу c_2 следует положить равной нулю, так что

$$\psi(x) = \frac{c_1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x)|\,dx}. \qquad (37.6')$$

Для дальнейшего рассмотрения точек поворота удобно выбрать константу a равной значению x в точке поворота $E=U(a)$, $p(a)=0$.

Как видно из (37.6), (37.6'), найденные приближенные решения обращаются в бесконечность как раз в точках поворота. Поэтому сшивание решений по обе стороны от точки поворота требует рассмотрения более точного решения уравнения Шредингера в окрестности этой точки.

Это достигается тем, что в окрестности $x=a$ потенциал $U(x)$ представляют в виде $U(x)=U(a)+\left(\frac{dU}{dx}\right)_a(x-a)+\ldots$ и решают для этого линейного потенциала уравнения Шредингера. Мы приведем только результаты такого расчета.

Будем считать, что для $x>a$ $E<U(x)$, а при $x<a$ $E>U(x)$, тогда оказывается, что правильный выбор констант таков, что

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}}\sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_x^a p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right], \quad x<a, \qquad (37.7)$$

$$\psi(x) = \frac{c}{2\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x)|\,dx}, \quad x>a. \qquad (37.7')$$

И для случая, когда $E>U(x)$ в области $x>a$:

$$\psi = \frac{c}{\sqrt{p(x)}}\sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right]. \qquad (37.7'')$$

Предположим теперь, что область движения частицы ограничена и оно происходит между двумя точками поворота $b<x<a$.

Тогда в (37.7'') следует вместо предела a подставить b. Очевидно, что оба решения (37.7) и

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}}\sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_b^x p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right] \qquad (37.8)$$

в области $b < x < a$ должны совпадать. Это возможно лишь при условии

$$\frac{1}{\hbar}\int_b^a p(x)\,dx + \frac{\pi}{2} = (n+1)\,\pi, \tag{37.9}$$

где n — целое число.

Распространяя интеграл по всему пути частицы от a до b и обратно, получим

$$\oint p(x)\,dx = \left(n+\frac{1}{2}\right) 2\pi\hbar. \tag{37.10}$$

Это есть условие квантования по старой, полуклассической теории Бора. Появление 1/2 в этой формуле несущественно, так как, строго говоря, классическое приближение справедливо лишь тогда, когда $n \gg 1$ (условие малости длины волны).

Глава VII

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

§ 38. Различные представления состояния квантовых систем

Как мы видели, для квантовой механики характерно, что одновременное употребление ряда классических корпускулярных величин (p_x и x, T и U, M_x и M_y и т. п.) теряет всякий смысл, так как в природе не реализуются такие ансамбли, в которых приведенные пары величин существовали бы одновременно.

Поэтому в отношении каждой квантовой системы все измерительные приборы могут быть разбиты на группы. Приборы одной из таких групп сортируют частицы (или системы) ансамбля по признакам, исключающим сортировку по признакам, характерным для какой-либо другой группы измерительных устройств. Так, например, если мы имеем дело с частицами, координаты центра тяжести которых суть x, y, z, то мы легко можем выделить две группы приборов; к первой группе можно отнести приборы, анализирующие ансамбль таких частиц по координатам x, y, z и по любым функциям от них $F(x, y, z)$ (например, по потенциальной энергии $U(x, y, z)$), а к второй группе — устройства, анализирующие ансамбль по импульсам p_x, p_y, p_z или по любым функциям $\Phi(p_x, p_y, p_z)$ от них (например, по кинетической энергии $T(p_x, p_y, p_z)$). Возможны и другие группы приборов.

До сих пор мы изображали состояние частиц волновой функцией $\psi(x)$, беря в качестве переменной координату частицы x (простоты ради, в дальнейшем мы употребляем лишь одну координату x).

Сортировка частиц по координатам x производится устройствами, исключающими сортировку по p_x (далее будем писать просто p вместо p_x). Представим себе, однако, что мы интересуемся сортировкой частиц не по их координатам x, а по их импульсам. Тогда нужно взять прибор, анализирующий ансамбль по p, а не по x. Между тем волновая функция ψ, описывающая ансамбль, взята как функция x. Нельзя ли описать состояние ансамбля так, чтобы волновая функция была функцией импульса p?

В первом случае мы будем говорить, что состояние отнесено к прибору, анализирующему ансамбль по координатам частиц x (первая «система отсчета»), во втором случае — к прибору, анализирующему ансамбль по импульсам p (вторая «система отсчета»). Коротко говорят: состояние дано в «x»-представлении или состояние дано в «p»-представлении [1]).

Найти «p»-представление очень легко. Пусть нам дана волновая функция $\psi(x, t)$ («x»-представление). Разложим эту функцию по собственным функциям оператора импульса $\psi_p(x)$ (т. е. в интеграл Фурье), тогда

$$\psi(x, t) = \int c(p, t)\, \psi_p(x)\, dp, \tag{38.1}$$

$$c(p, t) = \int \psi(x, t)\, \psi_p^*(x)\, dx. \tag{38.2}$$

Если мы знаем амплитуды $c(p, t)$, то мы знаем и $\psi(x, t)$, задание $c(p, t)$ вполне определяет $\psi(x, t)$. Поэтому $c(p, t)$ можно рассматривать как волновую функцию, аргументом которой является импульс p. Эта функция изображает физически то же состояние частицы, что и функция $\psi(x, t)$. Формулу (38.1) следует рассматривать как преобразование волновой функции от «p»-представления к «x»-представлению, а (38.2) — как преобразование от «x»-представления к «p»-представлению.

Рассмотрим теперь представление состояния, когда за независимую переменную взята энергия частицы E. Пусть, для определенности, E имеет дискретный спектр значений: $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$. Соответствующие собственные функции обозначим через $\psi_1(x)$, $\psi_2(x), \ldots, \psi_n(x), \ldots$. Волновую функцию $\psi(x, t)$ мы можем представить в виде ряда

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t)\, \psi_n(x), \tag{38.3}$$

$$c_n(t) = \int \psi(x, t)\, \psi_n^*(x)\, dx. \tag{38.4}$$

Опять-таки задание всех амплитуд $c_n(t)$ вполне определяет $\psi(x, t)$. Обратно, задание $\psi(x, t)$ определяет $c_n(t)$. Поэтому совокупность всех $c_n(t)$ можно рассматривать как волновую функцию, описывающую то же состояние, что и $\psi(x, t)$, но в представлении, в котором за независимую переменную взята энергия [2]) E.

С этой точки зрения формула (38.3) есть преобразование волновой функции от «E»-*представления* к «x»-представлению. Формула (38.4) есть формула обратного преобразования. Из формул (38.1), (38.2), (38.3) и (38.4) следует, что *вероятность найти какое-либо*

[1]) Следует читать: «координатное представление», «импульсное представление».

[2]) В полной аналогии с $c(p, t)$ вместо $c_n(t)$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$ мы могли бы писать: $c(E, t)$ $(E = E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots)$.

значение независимой переменной равна квадрату модуля волновой функции в соответствующем представлении. В самом деле, пусть имеется некоторое состояние $\psi(x, t)$, тогда вероятность $w(x, t)$ найти значение координаты, лежащее между x и $x+dx$, будет

$$w(x, t)\,dx = |\psi(x, t)|^2\,dx. \tag{38.5}$$

Вероятность $w(p, t)\,dp$ найти импульс p между p и $p+dp$ будет

$$w(p, t)\,dp = |c(p, t)|^2\,dp. \tag{38.6}$$

Вероятность найти энергию $w(E_n, t)$ равной E_n будет

$$w(E_n, t) = |c_n(t)|^2 = |c(E_n, t)|^2. \tag{38.7}$$

§ 39. Различные представления операторов, изображающих механические величины. Матрицы

Для того чтобы изображение состояний ψ в разных независимых переменных получило полную законченность, нужно еще найти способ представления операторов в тех же переменных. Между тем до сих пор мы рассматривали операторы $\hat{L}$ как «функции» x, считая, что $\hat{L}$ имеет вид $\hat{L}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$. В этом случае оператор $\hat{L}$ действует на функции вида $\psi(x)$ и производит новую функцию $\varphi(x)$ по формуле

$$\varphi(x) = \hat{L}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)\psi(x). \tag{39.1}$$

Поэтому можно сказать, что *мы брали оператор $\hat{L}$ в «x»-представлении*.

Найдем теперь оператор $\hat{L}$ в энергетическом представлении («E»-представление), считая, что энергия имеет дискретный спектр значений E_n. Соответствующие собственные функции пусть будут $\psi_n(x)$. Тогда функции φ и ψ можно представить в виде

$$\psi(x) = \sum_n c_n\psi_n(x), \tag{39.2}$$

$$\varphi(x) = \sum_n b_n\psi_n(x). \tag{39.3}$$

Совокупность c_n есть ψ в «E»-представлении, а совокупность b_n есть φ также в «E»-представлении. Оператор $\hat{L}$ переводит ψ в новую функцию φ, а вместе с тем и c_n в новые амплитуды b_n. Если мы найдем оператор, который бы непосредственно выражал b_n через c_n, то тем самым мы найдем оператор $\hat{L}$ в «E»-представлении. Для этой цели подставим ψ и φ из (39.2) и (39.3) в (39.1). Тогда

мы получаем

$$\sum_n b_n \psi_n(x) = \sum_n c_n \hat{L} \psi_n(x). \tag{39.4}$$

Умножая (39.4) на $\psi_m^*(x)$ и интегрируя по всему пространству x, мы получим в силу ортогональности функций $\psi_n(x)$

$$b_m = \sum_n L_{mn} c_n, \tag{39.5}$$

где

$$L_{mn} = \int \psi_m^*(x)\, \hat{L} \psi_n(x)\, dx. \tag{39.6}$$

Зная все величины L_{mn}, мы можем по формуле (39.5) найти все амплитуды b_n (функцию φ в «E»-представлении) по заданным c_n (т. е. по функции ψ в «E»-представлении). Поэтому совокупность всех величин L_{mn} следует рассматривать как *оператор* $\hat{L}$ в «E»-*представлении*.

Эту совокупность можно расположить в виде квадратной таблицы

$$L = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \ldots & L_{1n} \ldots \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \ldots & L_{2n} \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & & \\ L_{m1} & L_{m2} & L_{m3} \ldots & L_{mn} \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & & \end{vmatrix}, \tag{39.7}$$

имеющей бесконечное число строк и столбцов. Такая таблица называется матрицей. Величины L_{mn} называются матричными элементами. Каждый матричный элемент имеет два индекса [1]). Первый есть номер строки, второй — номер столбца. Безразлично, как мы располагаем в такой матрице строки и столбцы. Но в каждом расчете необходимо, конечно, соблюдать одно определенное расположение. Мы условимся нумеровать строки и столбцы в порядке возрастания собственных значений:

$$E_1 \leqslant E_2 \leqslant E_3 \leqslant \ldots \leqslant E_n \leqslant \ldots$$

Можно найти представление операторов $\hat{L}$ и в том случае, когда независимая переменная имеет непрерывный спектр значений.

---

[1]) Часто применяются другие обозначения матричных элементов, введенные Дираком, именно, пишут

$$\langle m | L | n \rangle \text{ вместо } L_{mn},$$

или еще подробнее:

$$\langle E_m | L | E_n \rangle \text{ вместо } L_{mn}.$$

В этом последнем обозначении указывается не только оператор ($\hat{L}$), которому принадлежит матричный элемент, но и представление, в котором он берется (E), и, наконец, номера собственных значений m и n, которым принадлежит матричный элемент. Такое обозначение особенно удобно в случае вырождения (§ 21), когда волновые функции характеризуются несколькими индексами.

Обратимся в качестве примера к «p»-представлению. В полной параллели с (39.2) и (39.3) имеем

$$\psi(x) = \int c(p)\,\psi_p(x)\,dp, \tag{39.2'}$$

$$\varphi(x) = \int b(p)\,\psi_p(x)\,dp, \tag{39.3'}$$

$c(p)$ и $b(p)$ суть функции ψ и φ в «p»-представлении. Найдем связь между $c(p)$ и $b(p)$. Подставляя (39.2') и (39.3') в (39.1), получаем

$$\int b(p)\,\psi_p(x)\,dp = \int c(p)\hat{L}\,\psi_p(x)\,dp. \tag{39.4'}$$

Умножая это уравнение на $\psi^*_{p'}(x)$ и интегрируя по x, в силу ортогональности функций $\psi_p(x)$ найдем

$$\int b(p)\,\delta(p'-p)\,dp = \int c(p)\,dp \int \psi^*_{p'}\hat{L}\,\psi_p\,dx,$$

или

$$b(p') = \int L_{p'p}c(p)\,dp, \tag{39.5'}$$

где

$$L_{p'p} = L(p',\ p) = \int \psi^*_{p'}(x)\,\hat{L}\psi_p(x)\,dx. \tag{39.6'}$$

Величины $L_{p'p}$ характеризуют оператор $\hat{L}$ в «p»-представлении. Они зависят от двух переменных p' и p, пробегающих одни и те же значения. $L_{p'p}$ по-прежнему будем называть матричным элементом оператора $\hat{L}$ в «p»-представлении, а всю совокупность значений $L_{p'p}$ — матрицей. Ясно, что в этом случае мы не можем изобразить $L_{p'p}$ в виде таблицы. Тем не менее и в этом случае p' будем называть номером строки, а p — номером столбца.

Мы видим, что в произвольном представлении операторы изображаются матрицами [1]). В «x»-представлении мы имели операторы в виде дифференциальных операторов. Однако можно показать (см. § 40), что и в этом представлении операторы можно записать в матричной форме.

§ 40. Матрицы и действия над ними

В матрицах мы отличаем среди всех элементов так называемые диагональные элементы. Диагональными элементами называются матричные элементы, номер строки которых

---

[1]) В самом деле, под E или p можно понимать любую величину L, имеющую дискретный или, соответственно, непрерывный спектр значений. В общем случае под E или p можно понимать целую совокупность независимых, одновременно измеримых величин L, M, N, ...

равен номеру столбца, т. е. элементы вида L_{nn}. В случае непрерывного спектра диагональными элементами называют элементы вида L_{pp}. Если матрица имеет только диагональные элементы, то ее называют диагональной матрицей. В случае дискретного спектра такая матрица имеет вид

$$L=\begin{vmatrix} L_{11} & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots \\ 0 & L_{22} & 0 & \dots & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & L_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \tag{40.1}$$

Важным случаем диагональной матрицы является *единичная матрица* δ с элементами δ_{mn}, равными

$$\delta_{mn}=\int \psi_m^* \psi_n \, dx=\begin{cases} 0, & m\neq n, \\ 1, & m=n. \end{cases} \tag{40.2}$$

Эта матрица имеет вид

$$I=\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \tag{40.2'}$$

Из определения матричных элементов единичной матрицы (40.2) следует, что *единичная матрица остается единичной в любом представлении*, ибо равенство (40.2) имеет место для любой системы ортогональных функций $\psi_n(x)$. Элементы диагональной матрицы L всегда могут быть записаны в виде

$$L_{mn}=L_n\delta_{mn}. \tag{40.3}$$

Часто наряду с какой-либо матрицей L с элементами L_{mn} приходится рассматривать производные от нее матрицы. Среди таких отметим сначала комплексно сопряженную матрицу L^*. Элементы этой матрицы комплексно сопряжены соответствующим элементам исходной матрицы:

$$(L^*)_{mn}=L_{mn}^*. \tag{40.4}$$

Далее, из данной матрицы можно образовать транспонированную матрицу $\tilde{L}$. Эта матрица образуется из исходной путем взаимной замены строк и столбцов. Элементы этой матрицы определяются формулой

$$(\tilde{L})_{mn}=L_{nm}. \tag{40.5}$$

Если мы возьмем матрицу, комплексно сопряженную транспонированной, т. е. $\tilde{L}^*$, то мы получим матрицу, которую называют сопряженной к исходной и обозначают через L^+. Ее

элементы определяются формулой

$$(L^+)_{mn} = (\tilde{L}^*)_{mn} = L^*_{nm}. \tag{40.6}$$

В том случае, когда сопряженная матрица равна исходной:

$$L^+ = L \text{ (т. е. } L_{mn} = L^*_{nm}), \tag{40.7}$$

она называется эрмитовской или самосопряженной. Это определение вполне соответствует нашему прежнему определению эрмитовского или самосопряженного оператора (18.7). В самом деле, если оператор $\hat{L}$ — эрмитовский, то мы имеем для его матричных элементов

$$L_{mn} = \int \psi^*_m \hat{L} \psi_n \, dx = \int \psi_n \hat{L}^* \psi^*_m \, dx = L^*_{nm}.$$

Рассмотрим теперь алгебраические операции над матрицами. Обратимся сначала к сложению матриц. Пусть дан некоторый оператор $\hat{C}$, являющийся суммой операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$. Тогда под суммой матриц A и B мы будем понимать матрицу оператора $\hat{C}$. Легко найти элементы этой матрицы. Имеем

$$C_{mn} = \int \psi^*_m \hat{C} \psi_n \, dx = \int \psi^*_m \hat{A} \psi_n \, dx + \int \psi^*_m \hat{B} \psi_n \, dx, \tag{40.8}$$

следовательно,

$$C_{mn} = A_{mn} + B_{mn}, \tag{40.9}$$

т. е. *матричный элемент суммы операторов равен сумме соответствующих элементов каждого из входящих в сумму операторов.* Весьма важным в смысле приложений является правило умножения матриц. Для установления этого правила вычислим матричный элемент оператора $\hat{C}$, являющегося произведением двух операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$. Пользуясь определением матричного элемента, получаем

$$C_{mn} = \int \psi^*_m \hat{C} \psi_n \, dx = \int \psi^*_m \hat{A} \, (\hat{B} \psi_n) \, dx. \tag{40.10}$$

Величина $\hat{B}\psi_n$ сама является некоторой функцией и может быть разложена в ряд по ортогональным функциям $\psi_k(x)$:

$$\hat{B} \psi_n = \sum_k b_k \psi_k (x),$$

где

$$b_k = \int \psi^*_k \hat{B} \psi_n \, dx = B_{kn}.$$

Подставляя это разложение в (40.10), получим

$$C_{mn} = \int \psi^*_m \hat{A} \sum_k B_{kn} \psi_k \, dx = \sum_k B_{kn} \int \psi^*_m \hat{A} \psi_k \, dx = \sum_k B_{kn} A_{mk}.$$

Следовательно,

$$C_{mn}=\sum_k A_{mk}B_{kn}. \tag{40.11}$$

В (40.11) заключено правило умножения матриц: *чтобы получить матричный элемент C_{mn} матрицы, представляющей произведение операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$, нужно элементы m-й строки матрицы A умножить на элементы n-го столбца матрицы B и сложить.* Правило сложения матриц (40.9) и правило умножения матриц (40.11) позволят по данным матрицам операторов $\hat{A}$, $\hat{B}$, ... находить матрицы, представляющие различные функции от A, B, ...

Кроме того, правило умножения позволяет в несколько иной форме представить формулу (39.5), выражающую результат действия оператора $\hat{L}$ на волновую функцию. Именно, эту формулу можно рассматривать как матричное произведение. Для этого запишем волновую функцию в «E»-представлении в виде матрицы с одним столбцом

$$\psi=\begin{vmatrix} c_1 & 0 & 0 & \dots \\ c_2 & 0 & 0 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_n & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}. \tag{40.12}$$

Таким же образом представим и функцию φ:

$$\varphi=\begin{vmatrix} b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_2 & 0 & 0 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ b_m & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}. \tag{40.13}$$

Теперь легко видеть, что (39.5) может быть написано в виде матричного произведения

$$\varphi=L\psi, \tag{40.14}$$

где φ есть матрица (40.13), ψ — матрица (40.12), а L — матрица (39.7). В самом деле, например, b_m есть элемент m-й строки и первого столбца матрицы (40.13). Он должен получиться, согласно (40.11), путем перемножения элементов m-й строки матрицы (39.7) на элементы первого столбца матрицы ψ (40.12). Но это как раз и дает уравнения (39.5). Сопряженную волновую функцию c_1^*, c_2^*, ..., c_n^*, ... можно записать в виде матрицы, сопряженной к (40.12), именно, в виде матрицы с одной строкой:

$$\psi^+=\begin{vmatrix} c_1^* & c_2^* & \dots & c_n^* & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}. \tag{40.12'}$$

С записью волновых функций в виде матриц (40.12) мы встретимся в теории магнитного момента электрона.

Заметим еще следующий результат из правила умножения матриц. Матрица C^+, сопряженная к произведению C двух матриц A и B, должна писаться в виде

$$C^+ = (AB)^+ = B^+A^+. \tag{40.15}$$

В самом деле, элементы C^+_{mn} по определению сопряженной матрицы равны C^*_{nm}. Из (40.11) имеем

$$C^+_{mn} = C^*_{nm} = \sum_k A^*_{nk}B^*_{km} = \sum_k \tilde{B}^*_{mk}\tilde{A}^*_{kn} = \sum_k (B^+)_{mk}(A^+)_{kn}.$$

Совершенно аналогичным путем (заменяя суммы на интегралы, символ δ_{mn} на $\delta(p'-p)$) получаем соответствующие формулы для непрерывных матриц.

Именно, вместо (40.2) имеем единичную матрицу

$$\delta = \delta(p'-p). \tag{40.2''}$$

Элементы диагональной матрицы запишутся в виде

$$L_{p'p} = L(p')\,\delta(p'-p). \tag{40.3'}$$

Свойство самосопряженности выразится формулой

$$L_{p'p} = L^*_{pp'}. \tag{40.7'}$$

Матричный элемент суммы двух матриц A и B будет равен

$$C_{p'p} = A_{p'p} + B_{p'p}, \tag{40.9'}$$

а матричный элемент произведения двух матриц A и B будет равен

$$C_{p'p} = \int A_{p'p''}B_{p''p}\,dp''. \tag{40.11'}$$

Приведем примеры непрерывных матриц. Рассмотрим сначала оператор координаты $\hat{x}$ в «p»-представлении. Согласно определению матричного элемента имеем

$$x_{p'p} = \int \psi^*_{p'}x\psi_p\,dx = \frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{-i\frac{p'x}{\hbar}}xe^{i\frac{px}{\hbar}}\,dx =$$

$$= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}\frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{-\frac{i(p'-p)x}{\hbar}}\,dx = -i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\delta(p'-p). \tag{40.16}$$

Далее, по формуле (39.5'), определяющей действие оператора $\hat{L}$, данного в матричной форме, на волновую функцию имеем

$$b(p') = \int x_{p'p}c(p)\,dp = -i\hbar\int \frac{\partial}{\partial p}\delta(p'-p)\,c(p)\,dp.$$

Производя здесь интегрирование по частям, находим

$$b(p') = [-i\hbar\delta(p'-p)\,c(p)]_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar\int \delta(p'-p)\frac{\partial c(p)}{\partial p}\,dp,$$

или

$$b(p) = i\hbar\frac{\partial c(p)}{\partial p}, \tag{40.17}$$

т. е. оператор $\hat{x}$ в «p»-представлении может быть дан либо в виде матрицы (40.16), либо в виде дифференциального оператора $i\hbar\frac{\partial}{\partial p}$ (40.17). Последний результат нам уже знаком (ср. § 13).

Оператор $\hat{x}$ в своем собственном представлении может быть изображен диагональной матрицей

$$x_{x'x} = x'\delta(x-x'), \tag{40.18}$$

а оператор любой функции $V(x)$ — матрицей

$$V_{x'x} = V(x')\,\delta(x-x'). \tag{40.18'}$$

В самом деле, по формуле (39.5'), заменяя там обозначения b на φ, c на ψ, p на x, получаем

$$\varphi(x') = \int V_{x'x}\psi(x)\,dx = \int V(x')\,\delta(x-x')\,\psi(x)\,dx,$$

или

$$\varphi(x) = V(x)\,\psi(x), \tag{40.19}$$

т. е. действие функции $V(x)$ в «x»-представлении сводится к умножению $\psi(x)$ на $V(x)$. Результат опять-таки известный.

Подобным же образом оператор $\hat{P}$ может быть дан в матричной форме

$$P_{x'x} = +i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x'). \tag{40.20}$$

Имеем

$$\varphi(x') = \int P_{x'x}\psi(x)\,dx = i\hbar\int \frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x')\,\psi(x)\,dx.$$

Интегрируя здесь по частям, получаем

$$\varphi(x) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x), \tag{40.21}$$

т. е. матричное представление (40.20) оператора $\hat{P}$ эквивалентно дифференциальному $\hat{P} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$.

На основании формул (40.18) и (40.20) любой оператор, данный в виде $\hat{L}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right) = \hat{L}(\hat{P}, \hat{x})$, можно написать в

матричной форме таким образом, что

$$\varphi(x') = \int L_{x'x}\psi(x)\,dx = \hat{L}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x'},\ x'\right)\psi(x'). \qquad (40.22)$$

Для определения матричных элементов $L_{x'x}$ достаточно рассматривать операторы $\hat{P}$ и $\hat{x}$ в $\hat{L}(\hat{P},\ \hat{x})$ как матрицы (40.18) и (40.20) и выполнить умножение и сложение этих операторов согласно правилам (40.9′) и (40.11′) для непрерывных матриц. Нетрудно, например, убедиться, что в матричном координатном представлении гамильтониан

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2\mu} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \qquad (40.23)$$

будет иметь матричные элементы

$$H_{x'x} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\delta(x-x')}{\partial x^2} + V(x')\,\delta(x-x'). \qquad (40.24)$$

§ 41. Определение среднего значения и спектра величины, представляемой оператором в матричной форме

Формула (19.1) для среднего значения величины, изображаемой оператором $\hat{L}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\ x\right)$ в состоянии $\psi(x,\ t)$, может быть легко переписана в матричной форме. Пусть $\psi_n(x)$ — собственная функция, принадлежащая n-му собственному значению величины, взятой за независимую переменную (например, энергии). Представим $\psi(x,\ t)$ и $\psi^*(x,\ t)$ в виде ряда

$$\psi(x,\ t) = \sum_n c_n\psi_n(x,\ t), \qquad (41.1)$$

$$\psi^*(x,\ t) = \sum_m c_m^*\psi_m^*(x,\ t). \qquad (41.1')$$

Подставив их в формулу

$$\bar{L} = \int \psi^*(x,\ t)\,\hat{L}\,\psi(x,\ t)\,dx,$$

получим

$$\bar{L} = \sum_n\sum_m c_m^* c_n \int \psi_m^*\hat{L}\psi_n\,dx,$$

т. е.

$$\bar{L} = \sum_n\sum_m c_m^* L_{mn} c_n. \qquad (41.2)$$

Это и есть выражение для среднего значения $\bar{L}$ величины L, если представляющий ее оператор $\hat{L}$ дан в матричной форме. Рассматривая совокупность c_n как матрицу ψ с одним столбцом

(40.12), а совокупность c_m^* — как сопряженную матрицу ψ^+ с одной строкой (40.12'), мы можем по правилу матричного умножения записать (41.2) в виде

$$\bar{L} = \psi^+ L \psi. \tag{41.3}$$

Спектр величины (совокупность ее возможных значений) и собственные функции представляющего ее оператора $\hat{L}$ определяются согласно (20.2) из уравнения $\hat{L}\psi_L = L\psi_L$. Подставляя в это уравнение ψ из (41.1), умножая слева на ψ_m^* и интегрируя по x, получим

$$\sum_n c_n \int \psi_m^* \hat{L} \psi_n \, dx = L \sum_n c_n \int \psi_m^* \psi_n \, dx \text{ или } \sum_n L_{mn} c_n = L c_m. \tag{41.4}$$

Это — бесконечная система линейных однородных алгебраических уравнений для определения амплитуд собственной функции c_n и собственных значений оператора L_n.

Как известно из алгебры, система однородных линейных уравнений только в том случае имеет решение, отличное от нуля, когда определитель, составленный из коэффициентов уравнений, обращается в нуль. В нашем случае этот определитель имеет бесконечное число строк и столбцов [1])

$$\begin{Vmatrix} L_{11}-L & L_{12} & L_{13} & \dots & L_{1n} & \dots \\ L_{21} & L_{22}-L & L_{23} & \dots & L_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{n1} & L_{n2} & L_{n3} & \dots & L_{nn}-L & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{Vmatrix} = 0. \tag{41.5}$$

Это уравнение накладывает ограничения на возможные значения L. Оно является уравнением бесконечно высокой степени L (трансцендентным) и будет иметь бесконечно большое число корней: $L = L_1, L_2, \dots, L_\alpha, \dots$ В алгебре доказывается, что корни такого уравнения обязательно действительны. Совокупность значений L_α, при которых разрешима система уравнений (41.4), и будет совокупностью собственных значений оператора $\hat{L}$. Подставляя в (41.4) один из корней уравнения (41.5), например, L_α, мы найдем соответствующее этому корню решение

$$L = L_\alpha, \quad c_1 = c_1(L_\alpha), \quad c_2 = c_2(L_\alpha), \dots, \quad c_n = c_n(L_\alpha), \dots. \tag{41.6}$$

Совокупность найденных таким образом значений $c_1, c_2, \dots, c_n, \dots$ и будет собственной функцией оператора $\hat{L}$, принадлежащей

---

[1]) Такой определитель следует рассматривать как предел определителя, образованного для системы конечного числа N неизвестных c_n, при $N \to \infty$. Уравнение (41.5) имеет смысл, если такой предел существует. Пример такого уравнения читатель найдет в книге: Уиттекер и Ватсон, Курс современного анализа, т. 1, Физматгиз, 1963, гл. 11.

α-му собственному значению $L = L_\alpha$. Эта же волновая функция в «x»-представлении запишется в следующем виде: [1])

$$\psi_\alpha(x) = \sum_n c_n(L_\alpha)\,\psi_n(x). \tag{41.6'}$$

В своем собственном представлении всякая величина изображается диагональной матрицей. В самом деле, если $\psi_n(x)$ есть собственная функция оператора $\hat{L}$, то его матрица имеет элементы

$$L_{mn} = \int \psi_m^* \hat{L} \psi_n \, dx = \int \psi_m^* L_n \psi_n \, dx = L_n \delta_{mn}, \tag{41.7}$$

где L_n есть n-е собственное значение оператора $\hat{L}$. Поэтому задачу о нахождении собственных значений оператора $\hat{L}$ можно рассматривать как задачу о приведении матрицы оператора $\hat{L}$, данного в произвольном представлении, к диагональному виду (41.7).

Так как коммутирующие операторы имеют общую систему собственных функций, то их матрицы могут быть одновременно приведены к диагональному виду.

Соответствующие формулы для случая непрерывных матриц получаются из рассмотренных выше заменой сумм на интегралы. Вывод их настолько прост, что мы ограничимся приведением результатов. Среднее значение величины L будет равно

$$\bar{L} = \int\int c^*(p')\, L_{p'p} c(p)\, dp'\, dp \tag{41.2'}$$

(импульсное представление) и

$$\bar{L} = \int\int \psi(x')\, L_{x'x} \psi(x)\, dx'\, dx \tag{41.2''}$$

(координатное представление). Вместо уравнения (41.4) будем иметь соответственно

$$\int L_{p'p} c(p)\, dp = L c(p'), \tag{41.4'}$$

$$\int L_{x'x} \psi(x)\, dx = L \psi(x') \tag{41.4''}$$

и, наконец, вместо (41.7)

$$P_{p'p} = p' \delta(p' - p), \tag{41.7'}$$

$$x_{x'x} = x' \delta(x' - x). \tag{41.7''}$$

Уравнения (41.4') и (41.4'') будут либо дифференциальными, либо интегральными уравнениями.

---

[1]) Функция $\psi_\alpha(x)$ может быть непосредственно получена путем решения дифференциального уравнения $\hat{L}\psi = L\psi$. Решение уравнения (41.4) и (41.5) обычно не проще решения указанного дифференциального уравнения. Однако при приближенном решении уравнений (гл. XI) уравнения в матричной форме оказываются весьма полезными.

§ 42. Уравнение Шредингера и зависимость операторов от времени в матричной форме

Уравнение Шредингера (28.3) может быть переписано в матричной форме, если разложить $\psi(x, t)$ в ряд по собственным функциям $\psi_n(x)$ какого-либо оператора. Подставляя в (28.3) $\psi(x, t)$ в виде ряда

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t)\,\psi_n(x),$$

умножая слева на $\psi_m^*(x)$ и интегрируя по x, находим

$$i\hbar\frac{dc_m}{dt} = \sum_n H_{mn}c_n, \quad m = 1, 2, 3, \ldots, \tag{42.1}$$

где

$$H_{mn} = \int \psi_m^*(x)\,\hat{H}\psi_n(x)\,dx \tag{42.2}$$

есть матричный элемент гамильтониана $\hat{H}$. Это уравнение по заданным в начальный момент $c_n(0)$ (т. е. по $\psi(x, 0)$) определяет $c_n(t)$ (т. е. $\psi(x, t)$).

Пусть $\hat{H}$ есть оператор полной энергии. Возьмем в качестве функций $\psi_n(x)$ собственные функции оператора $\hat{H}$. Тогда $c_n(t)$ суть амплитуды стационарных состояний, а матрица H_{mn} будет диагональной:

$$H_{mn} = \int \psi_m^*\hat{H}\psi_n\,dx = E_n\delta_{mn}. \tag{42.3}$$

Подставляя эти значения H_{mn} в (42.1), находим уравнения Шредингера для этого случая:

$$i\hbar\frac{dc_m}{dt} = E_m c_m. \tag{42.4}$$

Отсюда

$$c_m(t) = c_m(0)\,e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}}, \tag{42.5}$$

т. е. *амплитуды стационарных состояний гармонически зависят от времени*. Это совпадает с выводами § 30.

Применим теперь уравнение Шредингера в матричной форме к вычислению производной оператора по времени. Дифференцируя по времени среднее значение (41.2), находим

$$\frac{d(\bar{L})}{dt} = \frac{\overline{dL}}{dt} = \sum_m\sum_n c_m^*\frac{\partial L_{mn}}{\partial t}c_n + \sum_m\sum_n \frac{dc_m^*}{dt}L_{mn}c_n + \sum_m\sum_n c_m^*L_{mn}\frac{dc_n}{dt};$$

из (42.1) имеем

$$-i\hbar\frac{dc_m^*}{dt} = \sum_k H_{mk}^*c_k^*, \quad i\hbar\frac{dc_n}{dt} = \sum_k H_{nk}c_k.$$

Подставляя эти производные в выражение для $\frac{d(\bar{L})}{dt}$, получаем

$$\frac{d(\bar{L})}{dt} = \sum_m \sum_n c_m^* \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} c_n + \frac{1}{i\hbar} \sum_m \sum_n \sum_k c_m^* L_{mn} H_{nk} c_k - \\ - \frac{1}{i\hbar} \sum_m \sum_n \sum_k H_{mk}^* c_k^* L_{mn} c_n.$$

Учитывая, что в силу самосопряженности оператора

$$H_{mk}^* = H_{km},$$

а также то, что индексы m, n и k пробегают одни и те же значения, мы можем (переменив во втором члене обозначение k на n, а в третьем k на m) переписать предыдущее уравнение в форме

$$\frac{d(\bar{L})}{dt} = \sum_m \sum_n c_m^* \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} c_n + \frac{1}{i\hbar} \sum_m \sum_n c_m^* \left(\sum_k L_{mk} H_{kn} - \sum_k H_{mk} L_{kn} \right) c_n.$$

Учитывая, что по правилу умножения матриц

$$\sum_k L_{mk} H_{kn} = (\hat{L}\hat{H})_{mn},$$

$$\sum_k H_{mk} L_{kn} = (\hat{H}\hat{L})_{mn},$$

получаем

$$\frac{d(\bar{L})}{dt} = \overline{\frac{dL}{dt}} = \sum_m \sum_n c_m^* \left(\frac{\partial L_{mn}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} (\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L})_{mn} \right) c_n, \qquad (42.6)$$

где

$$\frac{1}{i\hbar} (\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L})_{mn} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k (L_{mk} H_{kn} - H_{mk} L_{kn}) = [\hat{H}, \hat{L}]_{mn} \qquad (42.7)$$

есть матричный элемент скобки Пуассона. Из сравнения с формулой для среднего (41.2) следует, что матричный элемент оператора $\frac{d\hat{L}}{dt}$ есть

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt} \right)_{mn} = \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}]_{mn}. \qquad (42.8)$$

Формулы (42.6) и (42.8) представляют собой формулы (31.4) и (31.7), соответственно, в матричном представлении.

Рассмотрим важный частный случай. Пусть гамильтониан $\hat{H}$ не зависит от времени, так что $\hat{H}$ есть оператор полной энергии. Возьмем специально энергетическое представление («E»-представ-

ление). Тогда матрица $\hat{H}$ будет диагональной:

$$H_{kn} = E_k \delta_{kn}, \quad H_{mk} = E_m \delta_{mk}.$$

Предполагая еще, что оператор $\hat{L}$ не зависит явно от времени, мы получим из (42.7) и (42.8)

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt}\right)_{mn} = \frac{1}{i\hbar}(E_n - E_m) L_{mn},$$

или

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt}\right)_{mn} = i\omega_{mn} L_{mn}, \tag{42.9}$$

где

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \tag{42.10}$$

есть боровская частота. В частности, матрица оператора скорости будет иметь элементы

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{mn} = i\omega_{mn} x_{mn}, \tag{42.11}$$

где x_{mn} — элементы матрицы координаты x. Соотношение между скоростью и координатой получается совершенно таким же, как для осциллятора, колеблющегося с частотой ω_{mn}.

Формула (42.9) становится совершенно очевидной, если применить так называемый гайзенберговский способ представления операторов. Этот способ заключается в том, что матрица какого-нибудь оператора $\hat{L}$ строится с помощью волновых функций стационарных состояний, взятых для времени t:

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

Ясно, что это можно сделать, так как $\psi_n(x, t)$ так же, как и $\psi_n(x)$, образуют полную ортогональную систему функций. Стало быть, в гайзенберговском представлении матричный элемент оператора $\hat{L}$ определится по формуле

$$L_{mn}(t) = \int \psi_m^*(x, t)\hat{L}\psi_n(x, t)\, dx = L_{mn} e^{i\omega_{mn} t}. \tag{42.12}$$

Отсюда для оператора, не зависящего явно от времени,

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt}\right)_{mn} = \frac{dL_{mn}}{dt} = i\omega_{mn} L_{mn}(t). \tag{42.9'}$$

Эта формула отличается от (42.9) только тем, что зависимость от времени перенесена с волновых функций на операторы.

Согласно (42.12) *матричные элементы операторов, явно не зависящих от времени, в гайзенберговском представлении гармонически зависят от времени, с частотами Бора* ω_{mn}.

В случае непрерывных матриц вместо (42.1) будем иметь

$$i\hbar \frac{\partial c(p')}{\partial t} = \int H_{p'p} c(p)\, dp, \tag{42.1'}$$

или, в координатном представлении:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x')}{\partial t} = \int H_{x'x} \psi(x)\, dx, \tag{42.1''}$$

а вместо (42.8)

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt}\right)_{p'p} = \frac{\partial L_{p'p}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}]_{p'p}, \tag{42.8'}$$

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt}\right)_{x'x} = \frac{\partial L_{x'x}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}]_{x'x}. \tag{42.8''}$$

Что же касается остальных формул этого параграфа, то они связаны специально с энергетическим представлением.

Введение в рассмотрение непрерывных матриц, как видно из изложенного в §§ 39—42, позволяет сделать матричный способ записи операторов совершенно единообразным, так что все возможные представления операторов и волновых функций становятся совершенно равноправными. Поэтому матричный способ записи операторов особенно удобен при рассмотрении общих вопросов теории.

При решении же конкретных задач особенно употребительно координатное представление. Объясняется это тем, что энергия взаимодействия в нерелятивистской теории зависит только от координат, кинетическая же энергия есть простая функция импульса $\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)$. В силу этого в координатном представлении мы получаем уравнение Шредингера в форме сравнительно простого дифференциального уравнения второго порядка. Однако при приближенном решении задач другие представления могут иметь преимущества перед координатным.

§ 43. Унитарные преобразования

Рассмотрим преобразование какого-нибудь оператора $\hat{G}$ от одного произвольного представления к другому. Пусть в первом представлении оператор $\hat{G}$ изображается матрицей G', элементы которой нумеруются собственными значениями $L = L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots, L_m, \ldots$ оператора $\hat{L}$ («L»-представление). Во втором представлении пусть тот же оператор $\hat{G}$ изображается матрицей G'', элементы которой нумеруются собственными значениями $M = M_1, M_2, \ldots, M_\alpha, \ldots, M_\beta, \ldots$ оператора $\hat{M}$ («M»-представление). Для определенности мы предполагаем, что $\hat{L}$ и $\hat{M}$ имеют дискрет-

ный спектр. Если оператор $\hat{G}$ дан первоначально в «x»-представлении $\left[\hat{G}=\hat{G}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)\right]$ и собственные функции операторов $\hat{L}$ и $\hat{M}$ суть $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, ..., $\psi_n(x)$, ..., $\psi_m(x)$, ... и $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$, ..., $\varphi_\alpha(x)$, ..., $\varphi_\beta(x)$, ..., соответственно, то матричные элементы оператора $\hat{G}$ в «L»-представлении определяются формулой

$$G_{mn}=\int \psi_m^*(x)\,\hat{G}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)\psi_n(x)\,dx, \tag{43.1}$$

а в «M»-представлении

$$G_{\alpha\beta}=\int \varphi_\alpha^*(x)\,\hat{G}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)\varphi_\beta(x)\,dx. \tag{43.2}$$

Спрашивается, какова связь между матрицей G' с элементами G_{mn} и матрицей G'' с элементами $G_{\alpha\beta}$? Разложим собственные функции оператора $\hat{M}$ по собственным функциям оператора $\hat{L}$:

$$\varphi_\beta(x)=\sum_n \psi_n(x)\,S_{n\beta}, \quad \varphi_\alpha^*(x)=\sum_m \psi_m^*(x)\,S_{m\alpha}^*, \tag{43.3}$$

причем

$$S_{n\beta}=\int \psi_n^*(x)\,\varphi_\beta(x)\,dx, \quad S_{m\alpha}^*=\int \psi_m(x)\,\varphi_\alpha^*(x)\,dx. \tag{43.4}$$

Подстановка (43.3) в (43.2) с учетом (43.1) дает

$$G_{\alpha\beta}=\sum_m\sum_n S_{m\alpha}^* G_{mn} S_{n\beta}. \tag{43.5}$$

Совокупность величин $S_{n\beta}$ можно рассматривать как матрицу S, строки которой нумеруются собственными значениями величины L, а столбцы — собственными значениями величины M. Наряду с матрицей S рассмотрим сопряженную матрицу S^+, элементами которой являются

$$(S^+)_{\alpha m}=S_{m\alpha}^*, \tag{43.6}$$

так что $S^+=\tilde{S}^*$ и, следовательно, строки матрицы нумеруются собственными значениями M, а столбцы — собственными значениями L. На основании (43.6) формула преобразования от G_{mn} к $G_{\alpha\beta}$ (43.5) может быть написана в виде

$$G_{\alpha\beta}=\sum_m\sum_n (S^+)_{\alpha m} G_{mn} S_{n\beta}, \tag{43.7}$$

или, на основании правила умножения матриц, в матричном виде

$$G''=S^+G'S. \tag{43.8}$$

Таким образом, матрицу S и сопряженную ей матрицу S^+ можно рассматривать как матрицы, с помощью которых совер-

шается преобразование оператора от одного представления («L») к другому («M»). Матрица S обладает важным свойством. Перемножая функции $\varphi_\alpha^*(x)$ и $\varphi_\beta(x)$ и интегрируя результат по x, на основании ортогональности собственных функций мы получаем

$$\sum_m \sum_n S_{m\alpha}^* S_{n\beta} \delta_{mn} = \delta_{\alpha\beta}, \tag{43.9}$$

или

$$\sum_n S_{\alpha n}^+ S_{n\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \tag{43.10}$$

т. е. в матричной форме

$$S^+ S = 1. \tag{43.11}$$

Подобным же образом, разлагая функции $\psi_n(x)$ по функциям $\varphi_\beta(x)$, можно убедиться, что

$$\sum_\alpha S_{m\alpha} S_{\alpha n}^+ = \delta_{mn}, \tag{43.12}$$

т. е.

$$S S^+ = 1. \tag{43.11'}$$

Матрица, удовлетворяющая условиям (43.11) и (43.11'), называется унитарной. Так как произведение S^+ на S или S на S^+ дает единичную матрицу, то S^+ есть матрица, обратная S, т. е.

$$S^+ = S^{-1}. \tag{43.13}$$

Заметим, что *унитарная матрица не является эрмитовской*, так как для эрмитовской матрицы вместо (43.13) мы имели бы $S^+ = S$. На основании изложенного мы можем сказать, что преобразование оператора от одного представления к другому совершается с помощью унитарной матрицы S с элементами (43.4). Само преобразование (43.8) называют унитарным.

Формулу (43.1) можно также рассматривать как унитарное преобразование от координатного представления к «L»-представлению. Для этого достаточно написать оператор $\hat{G}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ в матричной форме. Тогда вместо (43.1) получим

$$G_{mn} = \int\int \psi_m^*(x')\, G_{x'x} \psi_n(x)\, dx\, dx'. \tag{43.1'}$$

Полагая $S_{mx'}^+ = \psi_m^*(x')$ и $S_{xn} = \psi_n(x)$, мы приведем преобразование (43.1') к виду (43.8). Таким образом, волновые функции $\psi_m^*(x)$, $\psi_n(x)$ суть не что иное, как матричные элементы унитарных матриц S^+ и S, преобразующих от координатного представления к «L»-представлению.

Выше (§ 41) уже было отмечено, что задачу о нахождении собственных значений любого оператора можно рассматривать

как задачу о приведении матрицы, изображающей оператор, к диагональному виду. В терминах унитарных преобразований эта задача может быть формулирована так: *найти унитарное преобразование S, которое преобразовало бы матрицу оператора $\hat{G}$ к диагональному виду.* Чтобы найти это преобразование, умножим уравнение (43.8) слева на S. Пользуясь (43.11′), получим

$$SG'' = G'S, \tag{43.14}$$

или в раскрытом виде

$$\sum_{\alpha} S_{m\alpha} G_{\alpha\beta} = \sum_{n} G_{mn} S_{n\beta}. \tag{43.15}$$

Если матрица $G_{\alpha\beta}$ диагональна, то

$$S_{m\alpha} G_{\alpha\alpha} = \sum_{n} G_{mn} S_{n\alpha}. \tag{43.16}$$

Так как собственные значения $G_{\alpha\alpha}$ нам неизвестны, то нам следует опустить индекс α, и мы получим

$$S_m G = \sum_{n} G_{mn} S_n, \tag{43.17}$$

что совпадает с уравнением (41.4), если положить $\hat{G} = \hat{L}$, $S_n = c_n$.

Отметим одно важное свойство унитарного преобразования: *унитарное преобразование оставляет неизменным сумму диагональных элементов матрицы.* Эту сумму называют *следом* (или «*шпуром*») *матрицы* и обозначают так:

$$\mathrm{Sp}\, G = \sum_{n} G_{nn}. \tag{43.18}$$

Из (43.7) имеем

$$\sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_{m} \sum_{n} (S^{+})_{\alpha m} G_{mn} S_{n\alpha} = \sum_{m} \sum_{n} G_{mn} \sum_{\alpha} (S^{+})_{\alpha m} S_{n\alpha} =$$
$$= \sum_{m} \sum_{n} G_{mn} \delta_{mn} = \sum_{n} G_{nn}, \tag{43.19}$$

т. е. *след матрицы есть инвариант унитарного преобразования.* Этим свойством часто пользуются в приложениях.

§ 44. Унитарные преобразования от одного момента времени к другому. Матрица рассеяния

Изменение волновых функций с течением времени может быть также рассмотрено с помощью унитарного преобразования. Пусть $\psi(x, t_0)$ есть волновая функция в момент времени t_0, а $\psi(x, t)$ — та же функция в момент времени t. Положим

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, t_0)\, \psi(x, t_0), \tag{44.1}$$

где $\hat{S}(t, t_0)$ — есть унитарный оператор. В простейшем случае, когда гамильтониан системы $\hat{H}$ не зависит от времени, оператор $\hat{S}(t, t_0)$ имеет вид

$$\hat{S}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}. \tag{44.2}$$

Действительно, вычисляя частную производную по времени от функции (44.2), найдем

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = i\hbar\frac{\partial\hat{S}(t, t_0)}{\partial t}\psi(x, t_0) = \hat{H}\hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0) = \hat{H}\psi(x, t). \tag{44.3}$$

Следовательно, $\psi(x, t)$ удовлетворяет временному уравнению Шредингера. Далее, из (44.1) и (44.2) следует, что соблюдено начальное условие $\psi(x, t) = \psi(x, t_0)$ при $t = t_0$. Наконец, из эрмитовости оператора Гамильтона вытекает унитарность оператора $\hat{S}(t, t_0)$:

$$\hat{S}^+(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^+(t-t_0)} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} = S^{-1}(t, t_0). \tag{44.4}$$

Разобьем интервал времени t, t_0 на меньшие интервалы $t_1 - t_0$, $t_2 - t_1$, ..., $t - t_k$. Тогда формулу (44.1) можно записать в виде

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, t_k)\hat{S}(t_k, t_{k-1}) \ldots \hat{S}(t_2, t_1)\hat{S}(t_1, t_0)\psi(x, t_0). \tag{44.5}$$

Следовательно, движение квантовомеханического ансамбля можно рассматривать как последовательность унитарных преобразований.

Важный специальный случай преобразования (44.1), имеющий особенное применение в теории рассеяния частиц, возникает, если начальное состояние задано не при $t_0 = 0$, а при $t_0 = -\infty$, а конечное состояние $\psi(x, t)$ рассматривается при $t = +\infty$. В этом случае (44.1) запишется в виде

$$\psi(x, +\infty) = \hat{S}\psi(x, -\infty), \tag{44.6}$$

где явно отмечено, что $t_0 = -\infty$ и оператор $\hat{S}$ определен формулой

$$\hat{S} = \hat{S}(+\infty, -\infty) = \lim_{\substack{t\to+\infty \\ t_0\to-\infty}} \hat{S}(t, t_0). \tag{44.7}$$

Этот оператор называют матрицей рассеяния. Его особое значение в теории рассеяния частиц (см. § 80) вытекает из того обстоятельства, что в теории рассеяния начальные состояния задаются обычно в виде волн, представляющих удаленные друг от друга частицы, которые потом встречаются (время от $t_0 = -\infty$ до $t = 0$), взаимодействуют около момента $t = 0$ и затем рассеиваются, уходя опять вдаль при $t \to +\infty$. По определе-

нию (44.7) матрица рассеяния как раз и преобразует состояние, заданное при $t=-\infty$, в состояние, возникающее при $t=+\infty$.

Заметим, что простота выражения (44.2) является в некоторой мере иллюзорной. Это выражение может быть просто применено к вычислениям только при условии знания собственных значений E_n оператора $\hat{H}$ и его собственных функций $\psi_n(x)$, т. е. в том случае, когда найдены решения стационарного уравнения Шредингера, что далеко не всегда просто сделать.

Чаще встречаются с такой ситуацией, когда оператор $\hat{H}$ можно разбить на две частицы: основную $\hat{H}_0$ и малую, добавочную часть $\hat{W}$, так что $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{W}$. Предполагается, что собственные значения E_n и собственные функции $\psi_n(x)$ «невозмущенного» гамильтониана $\hat{H}_0$ известны. Тогда (44.2) можно разложить в ряд по степеням малого «возмущения» $\hat{W}$ и получить приближенное выражение для оператора $\hat{S}$. Такой путь применения S-матрицы широко используется в современной теории рассеяния частиц.

Матричные элементы оператора $\hat{S}(t, t_0)$ определяют вероятности переходов из одного квантового состояния в другое. Допустим, что в начальный момент времени $t=t_0$ некоторая динамическая величина L имела определенное значение $L=L_n$. Это означает, что при $t=t_0$ $\psi(x, t_0)=\varphi_n(x)$, где $\varphi_n(x)$ есть собственная функция оператора $\hat{L}$, так что $\hat{L}\varphi_n=L_n\varphi_n$. В соответствии с (44.1) в этом случае волновая функция к моменту времени t будет равна

$$\psi(x, t)=\hat{S}(t, t_0)\varphi_n(x). \tag{44.8}$$

С другой стороны, согласно общей теории (§ 22), вероятность найти $L=L_m$ в момент времени t будет равна квадрату модуля коэффициента $c_m(t)$ разложения функции $\psi(x, t)$ по функциям $\varphi_n(x)$. Этот коэффициент равен

$$c_m(t)=\int\varphi_m^*(x)\psi(x, t)\,dx=$$
$$=\int\varphi_m^*(x)\hat{S}(t, t_0)\varphi_n(x)\,dx=S_{mn}(t, t_0), \tag{44.9}$$

т. е. амплитуда $c_m(t)$ равна матричному элементу унитарного оператора $\hat{S}$, взятому между состояниями n и m.

Отсюда следует, что вероятность найти $L=L_m$ в момент t, если в момент $t=t_0$ $L=L_n$, будет выражаться формулой

$$P_{mn}(t, t_0)=|c_m(t)|^2=|S_{mn}(t, t_0)|^2. \tag{44.10}$$

Эта вероятность называется вероятностью квантового перехода из состояния $L=L_n$ в состояние $L=L_m$.

В квантовой статистике широко используется так называемый принцип детального баланса. Согласно этому принципу вероятность перехода из состояния n в состояние m равна вероятности перехода из состояния m в состояние n за тот же промежуток времени. На самом деле этот принцип имеет весьма ограниченное значение. Он верен лишь в первом приближении теории возмущений. Он верен также в некоторых специальных случаях, например, когда силы, действующие между частицами, — центральные.

Принцип детального баланса был бы верен точно в том случае, если бы матрица $\hat{S}$ была бы эрмитовой. На самом деле она есть матрица унитарная; поэтому величина $|S_{mn}|^2$, вообще говоря, не равна величине $|S_{nm}|^2$.

Отсюда не следует делать заключения о необратимости квантовой механики. Известно из классической механики, что если силы не зависят от скоростей, то изменение скоростей всех частиц на обратные ведет к тому, что все движение воспроизводится в обратном порядке.

Можно доказать, что при этих же условиях и в квантовой механике имеет место совершенно такая же обратимость. Именно, вероятность за время t перейти из состояния, характеризуемого импульсами частиц p_1^0, p_2^0, ... (состояние α), в состояние с импульсами p_1, p_2, ... (состояние β) равна вероятности за такой же отрезок времени перейти из состояния, характеризуемого обращенными импульсами $-p_1$, $-p_2$, ... (обращенное состояние β), в состояние с импульсами $-p_1^0$, $-p_2^0$, ... (обращенное состояние α) [1]).

Из краткого очерка унитарных преобразований видно, что *весь математический аппарат квантовой механики может быть сформулирован на языке операторов, представленных в форме матриц и на языке унитарных преобразований.*

§ 45. Гайзенберговское представление и представление взаимодействия в квантовой механике

В этой книге почти повсюду принято такое описание квантовых систем, в котором операторы $\hat{L}$, сопоставляемые классическим динамическим переменным, не зависят от времени. Всю информацию о временном развитии системы несет волновая функция $\psi(x, t)$, явно зависящая от времени и удовлетворяющая нестационарному уравнению Шредингера (28.3). Такой способ описания называется шредингеровским представле-

[1]) См. по этому поводу работу автора, ЖЭТФ **17**, 924 (1947), где подробно рассмотрен этот вопрос.

нием операторов $\hat{L}$ и волновых функций $\psi(x, t)$. Аналогом ему в классической механике является метод Гамильтона — Якоби, в котором основную роль играет функция действия $S(x, t)$, подчиняющаяся уравнению Гамильтона — Якоби (см. § 35).

Помимо этого в классической механике широко используются лагранжев и гамильтонов подходы. Оказывается, что им также можно сопоставить квантовые формализмы. Построение квантовой механики в рамках лагранжева подхода рассматривается в конце книги в § 138 (так называемая фейнмановская формулировка квантовой механики). Что касается канонических уравнений Гамильтона, то, как было показано в § 32, эти уравнения имеют место и в квантовой теории (см. (32.2) и (32.2′)). Однако в принятом нами шредингеровском представлении эти уравнения не описывают эволюцию операторов во времени, а определяют новые операторы $\frac{d\hat{\boldsymbol{X}}}{dt}$ и $\frac{d\hat{\boldsymbol{P}}}{dt}$ через $\hat{\boldsymbol{X}}$, $\hat{\boldsymbol{P}} = -i\hbar\nabla$ и $\hat{H}$.

Гайзенберг еще на первом этапе развития квантовой механики (1927—1929) применил метод канонических уравнений Гамильтона для нахождения квантовых операторов как функций времени и для определения собственных значений оператора энергии $\hat{H}$.

Для этого он использовал представление операторов в виде (42.12). Уравнения Гамильтона (32.3) и (32.2′) в этом представлении записываются следующим образом:

$$\left(\frac{d\hat{\boldsymbol{P}}}{dt}\right)_{mn} = [\hat{H}, \hat{\boldsymbol{P}}]_{mn}, \tag{45.1}$$

$$\left(\frac{d\hat{\boldsymbol{X}}}{dt}\right)_{mn} = [\hat{H}, \hat{\boldsymbol{X}}]_{mn}. \tag{45.2}$$

Матричные элементы операторов $\hat{\boldsymbol{P}}$ и $\hat{\boldsymbol{X}}$ зависят теперь от времени согласно (42.12). Задача заключается в нахождении матриц $\hat{H}$, $\hat{\boldsymbol{P}}(t)$ и $\hat{\boldsymbol{X}}(t)$, удовлетворяющих этим уравнениям и дополнительным условиям

$$[\hat{X}, \hat{P}_x] = 1,$$

$$[\hat{Y}, \hat{P}_x] = 0 \quad \text{и т. д.}$$

В матричной форме эти скобки принимают вид

$$[\hat{X}, \hat{P}_x]_{mn} = \delta_{mn},$$

$$[\hat{Y}, P_x]_{mn} = 0 \quad \text{и т. д.},$$

причем умножение операторов $\hat{\boldsymbol{X}}$ и $\hat{\boldsymbol{P}}$, представленных в матричной форме (42.12), должно выполняться по правилу умножения матриц (40.11).

В подавляющем большинстве случаев решить дифференциальное уравнение Шредингера оказывается значительно легче, чем найти решение матричных уравнений (45.1) и (45.2).

Однако в квантовой теории поля область применения гайзенберговского представления более широка. Поэтому мы сформулируем здесь связь представления Гайзенберга с обычным шредингеровским. При этом будет использован аппарат унитарных преобразований по времени (см. § 44).

В некоторый момент времени t_0 операторы в обоих представлениях должны совпадать. Пусть это будет при $t_0 = 0$. Волновую функцию в этот момент обозначим $\Phi(x)$: $\Phi(x) = \psi(x, 0)$. В момент времени t эта функция, согласно (44.1), может быть и представлена в следующем виде:

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, 0)\,\Phi(x), \quad \text{где} \quad \hat{S}(t, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \tag{45.3}$$

Далее возможны два пути.

Можно взять операторы $\hat{L}$ не зависящими от времени и пользоваться при вычислении матричных элементов волновыми функциями $\psi(x, t)$. В результате получим шредингеровское представление.

Другой путь состоит в перенесении всей временной зависимости на операторы с помощью преобразования

$$\hat{L}(t) = \hat{S}^{-1}(t, 0)\,\hat{L}\hat{S}(t, 0). \tag{45.4}$$

В этом случае волновые функции $\Phi(x)$ не зависят от времени. Такое представление операторов и волновых функций называется гайзенберговским представлением.

Дифференцируя (45.4) по времени, получаем уравнение движения для гайзенберговских операторов

$$\frac{d\hat{L}(t)}{dt} = \frac{\partial \hat{L}(t)}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}(t)], \tag{45.5}$$

где $[\hat{H}, \hat{L}(t)] = \frac{1}{i\hbar}(\hat{L}(t)\hat{H} - \hat{H}\hat{L}(t))$ — квантовая скобка Пуассона (31.5).

Уравнение (45.5) формально совпадает с (31.7). Однако смысл этого уравнения теперь иной: оно не служит определением нового оператора $\frac{d\hat{L}}{dt}$, а описывает эволюцию гайзенберговского оператора $\hat{L}(t)$ во времени.

Эквивалентность обоих методов вытекает из равенства матричных элементов операторов в шредингеровском и гайзенберговском представлениях [1]). Действительно, в представлении Шредин-

[1]) В этой связи следует подчеркнуть, что матричные элементы операторов определяют физически наблюдаемые величины, поэтому не могут быть различными в эквивалентных представлениях.

гера матричный элемент L_{12} оператора $\hat{L}$ для любых двух состояний $\psi_1(x, t)$ и $\psi_2(x, t)$ равен

$$L_{12} = \int \psi_1^*(x, t)\, \hat{L}\psi_2(x, t)\, dx.$$

Выражая здесь $\psi_1^*(x, t)$ и $\psi_2(x, t)$ через $\Phi_1^*(x)$ и $\Phi_2(x)$ с помощью (45.3), найдем

$$L_{12} = \int \Phi_1^*(x)\, \hat{S}^+(t, 0)\, \hat{L}\hat{S}(t, 0)\, \Phi_2(x)\, dx =$$
$$= \int \Phi_1^*(x)\, \hat{L}(t)\, \Phi_2(x)\, dx = L_{12}(t).$$

При этом мы воспользовались унитарностью оператора $\hat{S}$: $\hat{S}^+ = \hat{S}^{-1}$.

Частный случай перехода от представления Шредингера к представлению Гайзенберга был рассмотрен в § 42. Гамильтониан $\hat{H}$ был приведен там к диагональному виду, поэтому оператор $\hat{S}(t, 0)$ оказался равным $e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\delta_{nm}$.

Помимо шредингеровского и гайзенберговского представлений находит применение, особенно в квантовой теории поля, представление взаимодействия. Суть его заключается в следующем. Пусть гамильтониан $\hat{H}$ имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(x, t),$$

причем уравнение Шредингера с гамильтонианом $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n$$

решается точно, а оператор $\hat{W}(x, t)$ является малым возмущением[1]). В этом случае волновую функцию $\psi(x, t)$, подчиняющуюся нестационарному уравнению Шредингера с оператором $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(x, t)$, целесообразно искать в виде

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\Phi(x, t). \tag{45.6}$$

Действительно, подставляя (45.6) в уравнение

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{W}(x, t))\psi(x, t),$$

получим

$$i\hbar\frac{\partial\Phi(x, t)}{\partial t} = \hat{V}(x, t)\Phi(x, t), \tag{45.7}$$

где

$$\hat{V}(x, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\hat{W}(x, t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}$$

---

[1]) Например, $\hat{H}_0$ описывает свободное движение частицы, а $\hat{W}(x, t)$ описывает воздействие слабого внешнего поля.

есть оператор энергии возмущения в представлении взаимодействия, а $\Phi(x, t)$ — волновая функция в том же представлении. Так как возмущения $\hat{W}(x, t)$ и $\hat{V}(x, t)$ считаются малыми, то преобразование (45.6) и (45.7) позволяет перейти к медленно меняющейся волновой функции $\Phi(x, t)$ (при $\hat{V}=0$ $\Phi(x, t)$ попросту постоянна).

Таким образом, в представлении взаимодействия и операторы и волновые функции явно зависят от времени. При этом изменение операторов во времени определяется «свободным» гамильтонианом $\hat{H}_0$:

$$\frac{d\hat{F}_{\text{вз}}(t)}{dt}=[\hat{H}_0, \hat{F}_{\text{вз}}(t)],$$

а возмущение $\hat{W}(x, t)$ обусловливает временную зависимость волновой функции

$$i\hbar\frac{\partial\Phi_{\text{вз}}(x, t)}{\partial t}=\hat{W}_{\text{вз}}(x, t)\,\Phi_{\text{вз}}(x, t).$$

В § 83, где рассматривается теория квантовых переходов под воздействием слабого возмущения, используется переход к представлению взаимодействия. Это преобразование выполнено там в энергетическом представлении, поэтому операторы $e^{\pm\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}$ сводятся к числам $e^{\pm\frac{i}{\hbar}E_n t}$.

§ 46. Матрица плотности

Пусть оператор $\hat{L}$ дан в координатном представлении в виде матрицы $L_{x'x}$. Среднее значение L_α в состоянии $\psi_\alpha(x)$ будет (ср. (41.2″))

$$L_\alpha=\int\int dx'\,dx\psi^*_\alpha(x')\,L_{x'x}\psi_\alpha(x). \tag{46.1}$$

Если из чистых ансамблей, характеризуемых волновыми функциями ψ_α, образовать смешанный ансамбль такой, что каждое чистое состояние будет представлено с вероятностью P_α, то среднее значение $\bar{L}$ в смешанном ансамбле будет (ср. (22.18))

$$\bar{L}=\sum_\alpha P_\alpha L_\alpha=\sum_\alpha P_\alpha\int\int dx\,dx'\psi^*_\alpha(x')\,L_{x'x}\psi_\alpha(x) \tag{46.2}$$

(при условии $\sum P_\alpha=1$). Равенство (46.2) можно переписать в следующем виде:

$$\bar{L}=\int\int dx'\,dx\rho_{xx'}L_{x'x}, \tag{46.3}$$

где $\rho_{xx'}$ равно

$$\rho_{xx'}=\sum_\alpha P_\alpha\psi^*_\alpha(x')\,\psi_\alpha(x) \tag{46.4}$$

Оператор $\hat{\rho}$, представляемый матрицей с элементами $\rho_{xx'}$ (46.4), называется оператором плотности[1]).

Выражение (46.3) есть не что иное, как сумма диагональных элементов оператора $\hat{\rho}\hat{L}$.

Поэтому мы можем написать (46.3) в виде

$$\bar{L} = \mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\hat{L}). \tag{46.5}$$

В другом представлении, разлагая $\psi_\alpha(x)$ по собственным функциям $\psi_n(x)$ некоторого оператора $\hat{M}$, имеющего дискретный спектр собственных значений $M_1, M_2, \ldots, M_n, \ldots$, получим из (46.2)

$$\bar{L} = \sum_\alpha \sum_m \sum_n P_\alpha c^*_{\alpha m} L_{mn} c_{\alpha n}, \tag{46.6}$$

т. е.

$$\rho_{nm} = \sum_\alpha P_\alpha c^*_{\alpha m} c_{\alpha n}, \tag{46.7}$$

где $c_{\alpha n}$ суть амплитуды в разложении $\psi_\alpha(x)$ по $\varphi_n(x)$. Стало быть, в этом представлении имеем

$$\bar{L} = \sum_m \sum_n \rho_{nm} L_{mn} = \mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\hat{L}). \tag{46.8}$$

Диагональный матричный элемент матрицы ρ имеет смысл вероятности (или плотности вероятности).

Действительно, полагая в (46.4) $x' = x$, найдем

$$\rho_{xx} = \sum_\alpha P_\alpha |\psi_\alpha(x)|^2 = w(x), \tag{46.9}$$

т. е. плотность вероятности для координаты x в смешанном ансамбле. Подобным же образом из (46.7) получаем

$$\rho_{nn} = \sum_\alpha P_\alpha |c_{\alpha n}|^2 = w_n, \tag{46.10}$$

т. е. вероятности найти в смешанном ансамбле значение $M = M_n$.

Рассмотрим теперь, как будет меняться оператор $\hat{\rho}$ с течением времени. Матрица (46.4) определяет $\hat{\rho}$ для какого-то момента времени, который мы можем принять за начальный ($t = 0$). Смешанный ансамбль, описываемый этой матрицей, есть набор независимых систем, каждая из которых находится (с вероятностью P_α) в одном из чистых состояний $\psi_\alpha(x) = \psi_\alpha(x, 0)$. Система, находившаяся в момент $t = 0$ в чистом состоянии $\psi_\alpha(x, 0)$, в момент

---

[1]) Этот оператор был введен Нейманном (см. I. V. Neumann, Gött. Nachr., 1927).

$t>0$ будет также находиться в чистом состоянии $\psi_\alpha(x, t)$, которое можно найти из уравнения Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi_\alpha(x, t)}{\partial t}=\int H_{xx''}\psi_\alpha(x'', t)\,dx'' \tag{46.11}$$

или для сопряженной функции $\psi^*_\alpha(x', t)$ из сопряженного уравнения

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*_\alpha(x', t)}{\partial t}=\int H^*_{x'x''}\psi^*_\alpha(x'', t)\,dx''. \tag{46.11'}$$

Здесь $H_{x'x''}$ есть матричный элемент гамильтониана в «x»-представлении.

Вероятности же P_α, будучи вероятностями начальных данных (P_α есть вероятность того, что при $t=0$ система находится в состоянии $\psi_\alpha(x, 0)=\psi_\alpha(x)$), конечно, не зависят от времени [1]). Поэтому в момент $t>0$ матрица ρ будет равна

$$\rho_{xx'}(t)=\sum P_\alpha\psi^*_\alpha(x', t)\psi_\alpha(x, t). \tag{46.4'}$$

Дифференцируя это уравнение по времени и выражая с помощью (46.11) и (46.11') производные волновых функций через оператор Гамильтона, найдем

$$\frac{\partial\rho_{xx'}}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\int H_{xx''}\rho_{x''x'}\,dx''-\frac{1}{i\hbar}\int\rho_{xx''}H_{x''x'}\,dx'' \tag{46.12}$$

(при этом мы воспользовались тем, что $H^*_{x'x''}=H_{x''x'}$) или в операторной форме

$$\frac{\partial\hat\rho}{\partial t}=-[\hat H,\ \hat\rho], \tag{46.13}$$

где $[\hat H,\ \hat\rho]$ есть квантовая скобка Пуассона.

Это операторное уравнение позволяет определить оператор $\hat\rho$ для любого момента времени, если он известен при $t=0$.

Преимущество описания ансамбля посредством оператора $\hat\rho$ в сравнении с описанием с помощью ψ-функции заключается в том, что *оператор $\hat\rho$ позволяет единообразно рассматривать как смешанные, так и чистые ансамбли.*

Обратимся теперь к тем изменениям в операторе $\hat\rho$, которые возникают в результате измерения. Пусть производится полное измерение (измерение величины или набора величин M). Пусть собственные функции оператора $\hat M$ будут $\varphi_n(x)$. Тогда вероятность найти $M=M_n$ будет (46.10). После измерений возникает новый смешанный ансамбль, в котором новые чистые состояния $\varphi_n(x)$

[1]) Однако P_α могут изменяться в результате измерений. См. ниже.

будут представлены с вероятностями w_n, т. е. после измерения [1])

$$\rho'_{xx'} = \sum w_n \varphi_n^* (x') \varphi_n (x), \tag{46.14}$$

и мы *получаем совершенно новый смешанный ансамбль.*

В квантовой статистике состояния никогда не характеризуются полным измерением. Поэтому там всегда имеют дело со смешанными ансамблями. В силу этого оператор плотности $\hat{\rho}$ приобретает особо большое значение именно в квантовой статистике.

С помощью матрицы плотности можно описать не только движение микрочастицы, но и макроскопических систем, а также взаимодействие микросистем с макроскопическими системами.

Как известно, в классической статистике ансамбль независимых систем (который обычно называют ансамблем Гиббса) характеризуется плотностью вероятности $D(p, x)$ такой, что величина $D(p, x) \times dp\, dx$ имеет смысл вероятности найти систему с импульсом, лежащим около p, и координатой, лежащей около [2]) x. Согласно теореме Луивилля эта плотность является постоянной, так что

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\partial D}{\partial t} + [H, D]_{\text{кл}} = 0, \tag{46.15}$$

где $[H, D]_{\text{кл}} = \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial D}{\partial x} - \frac{\partial H}{\partial x}\frac{\partial D}{\partial p}$ есть классическая скобка Пуассона. Из (46.15) следует, что

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -[H, D]_{\text{кл}}. \tag{46.15'}$$

Аналогия между (46.15') и (46.13) очевидна.

Классический ансамбль Гиббса и квантовый смешанный ансамбль по своему существу (набор независимых систем) тождественны. Поэтому оператор $\hat{\rho}$ по аналогии с плотностью вероятности D и называют оператором плотности. Более полно связь между $\hat{\rho}$ и D может быть установлена, если вместо $\rho_{xx'}$ ввести матрицу $R(p, x)$, строки которой нумеруются импульсом, а столбцы координатой

$$R(p, x) = \int \rho_{xx'} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}\frac{p(x-x')}{\hbar}}}{2\pi\hbar}\, dx'. \tag{46.16}$$

---

[1]) Если, конечно, не произведено выбора подсовокупности, скажем, с $M = M_n$. При таком отборе полученный после измерений ансамбль будет чистым (с $\varphi = \varphi_n(x)$).

[2]) Мы пишем в обозначениях, соответствующих ансамблю систем с одной степенью свободы x. Под p и x можно подразумевать совокупность импульсов и координат всех частиц, входящих в систему.

Тогда

$$\int R(p, x)\, dp = \int \rho_{xx'} \delta(x - x')\, dx' = w(x), \tag{46.17}$$

$$\int R(p, x)\, dx = \int \rho_{xx'} \frac{e^{-\frac{ip(x-x')}{\hbar}}}{2\pi\hbar}\, dx\, dx' = \rho_{pp} = w(p), \tag{46.17'}$$

где $w(x)$ и $w(p)$ — плотности вероятности для координаты x и для импульса [1]) p. Эти формулы совершенно аналогичны классическим:

$$\int D(p, x)\, dp = w_{\text{кл}}(x), \quad \int D(p, x)\, dx = w_{\text{кл}}(p). \tag{46.18}$$

Более того, можно показать, что матрица $R(p, x)$ подчиняется уравнению, которое при определенных условиях (гладкость полей и гладкость самой функции $R(p, x)$) превращается в классическое уравнение (46.15')[2]). Поэтому величина $R(p, x)$ вполне аналогична классической вероятности (плотности вероятности) $D(p, x)$, и ее можно рассматривать как обобщение понятия вероятности на случай одновременно неизмеримых величин (*«квазивероятность»*). Величина же $\rho_{xx'}$ аналогична компонентам Фурье от плотности $D(p, x)$, т. е. величине

$$\Delta_{xx'} = \int D(p, x)\, e^{-i\frac{p(x-x')}{\hbar}}\, dp. \tag{46.19}$$

---

[1]) Чтобы получить (46.17'), следует иметь в виду, что

$$\int \psi_\alpha^*(x') \frac{e^{-i\frac{px'}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, dx' = c_\alpha^*(p).$$

[2]) Матрица $R(p, x)$ была введена автором книги (см. J. Phys. USSR 2, 71 (1940)).

Глава VIII

ТЕОРИЯ ДВИЖЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ В ПОЛЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СИЛ

§ 47. Гармонический осциллятор

В этой главе будут рассмотрены простейшие задачи атомной механики, относящиеся к движению частиц в поле потенциальных сил. Если силы не зависят от времени, то основной задачей атомной механики будет задача нахождения стационарных состояний системы. Действительно, в этом случае, согласно (30.8), произвольное состояние $\psi(x, t)$ может быть представлено как суперпозиция стационарных состояний с постоянными амплитудами c_n:

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x, t),$$

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

где $\psi_n(x)$ суть волновые функции стационарных состояний, а E_n — соответствующие значения энергии. Волновые функции $\psi_n(x)$ — это собственные функции оператора энергии $\hat{H}$. Они определяются, согласно (30.4), из уравнений Шредингера для стационарных состояний

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

Задача о нахождении стационарных состояний есть вместе с тем задача о нахождении спектра энергии E.

Особое значение этой задачи для атомной механики заключается в том, что в противоположность классической механике квантовая механика приводит во многих случаях к квантованию энергии, т. е. к дискретному спектру ее значений $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ Эти значения часто называют квантовыми уровнями или уровнями энергии.

Если система (например, электрон в атоме, молекула и т. п.), обладающая таким спектром энергии, подвергается извне слабому

воздействию, то ее квантовые уровни не меняются (точнее, меняются мало). Однако благодаря внешнему воздействию система может переходить с одного уровня на другой, так что ее состояние может измениться значительно. Вероятности этих переходов мы вычислим позже.

Нахождение же возможных значений энергии позволит нам сразу сказать, каковы возможные изменения энергии рассматриваемой нами системы, если между ней и какой-либо другой системой или внешним полем установлена слабая связь [1]). Так, если найденные уровни энергии будут E_1, E_2, ..., E_n, ..., E_m, ..., то обмен энергий возможен лишь порциями:

$$\Delta E = E_m - E_n.$$

Рассмотрим простейший случай движения частицы в потенциальном поле — гармонический осциллятор. В классической механике гамильтонова функция одномерного гармонического осциллятора имеет вид

$$H = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x^2. \tag{47.1}$$

Здесь p_x — импульс частицы, μ — ее масса, x — отклонение от положения равновесия, а ω_0 — собственная частота (циклическая) осциллятора.

Заметим, что гармонический осциллятор, поскольку речь идет о механических колебаниях, является идеализацией, так как значение потенциальной энергии $U = \frac{\mu\omega_0^2}{2} x^2$ означает, что по мере удаления от положения равновесия сила неограниченно возрастает. Во всех реальных случаях, начиная с некоторых значений амплитуды, появляются заметные отступления от гармоничности, а при больших значениях x сила взаимодействия стремится к нулю (а U — к постоянной величине). Однако для небольших амплитуд колебаний x вполне можно пользоваться представлением о гармоническом осцилляторе.

Теория гармонического одномерного осциллятора имеет большое значение в приложениях, так как подходящим выбором координат («нормальные координаты») движение любой системы частиц, совершающих малые колебания, может быть сведено к движению совокупности независимых осцилляторов [2]).

В квантовой механике под одномерным осциллятором мы будем понимать систему, описываемую оператором Гамильтона $\hat{H}$, равным,

---

[1]) Если связь между системами сильна, то мы имеем одну целую систему. Если внешнее поле велико, то уровни в системе заметно меняются. Поэтому предположение о слабости связи является существенным.

[2]) См. § 109. Теория квантовых гармонических осцилляторов находит важное применение в квантовой теории поля.

в полной аналогии с (47.1),

$$\hat{H}=\frac{\hat{P}_x^2}{2\mu}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}\hat{X}^2, \tag{47.2}$$

где $\hat{P}_x$ — оператор импульса, а $\hat{X}$ — оператор координаты [1]). Соответственно этому гамильтониану уравнение Шредингера в «x»-представлении для стационарных состояний осциллятора имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2\psi=E\psi. \tag{47.3}$$

Для решения этого уравнения введем безразмерные величины

$$\xi=\frac{x}{x_0},\quad x_0=\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}},\quad \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega_0}. \tag{47.4}$$

Обозначая дифференцирование по ξ штрихом и рассматривая ψ как функцию ξ, после элементарных преобразований мы приведем уравнение (47.3) к виду

$$\psi''+(\lambda-\xi^2)\psi=0. \tag{47.5}$$

Нам нужно найти конечные, непрерывные и однозначные решения этого уравнения в интервале $-\infty<\xi<+\infty$. Такие решения уравнение (47.5) имеет не при всех значениях параметра λ, а лишь при

$$\lambda=2n+1,\qquad n=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots, \tag{47.6}$$

причем соответствующие функции ψ_n равны

$$\psi_n(\xi)=e^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi), \tag{47.7}$$

где $H_n(\xi)$ есть полином Чебышева — Эрмита n-го порядка [2]), определяемый формулой

$$H_n(\xi)=\frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!}\sqrt{\pi}}e^{\xi^2}\frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}; \tag{47.8}$$

при этом множитель перед e^{ξ^2} выбран так, что функция $\psi_n(\xi)$ нормирована по ξ к 1:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^2(\xi)\,d\xi=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2}H_n^2(\xi)\,d\xi=1. \tag{47.9}$$

---

[1]) Может возникнуть вопрос: почему имеет смысл называть систему с гамильтонианом (47.2) гармоническим осциллятором? Ответ заключается в том, что система, описываемая гамильтонианом (47.2), излучает и поглощает только одну частоту ω_0 (см. § 90, А) и при $\hbar\to 0$ переходит в классическую систему с гамильтоновой функцией (47.1) (ср. §§ 34, 35).

[2]) Подробности, касающиеся решения уравнения (47.5) и в особенности требования (47.6), изложены в дополнении IX.

Таким образом, одного требования непрерывности и конечности ψ оказывается достаточно, чтобы параметр λ получал лишь дискретные значения (47.6). Но, согласно (47.4), этот параметр определяет энергию. Сравнивая (47.4) и (47.6), находим, что возможные значения E_n суть

$$E_n = \hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right), \qquad n=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{47.10}$$

Эта формула показывает, что энергия осциллятора E может иметь лишь дискретные значения. Число n, определяющее номер квантового уровня, называют главным квантовым числом.

Окончательно мы запишем собственную функцию, принадлежащую n-му собственному значению и данную в «x»-представлении, в виде

$$\psi_n(x) = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{x_0}} H_n(\xi), \tag{47.11}$$

где $\xi = x/x_0$.

Эти функции нормированы так, что

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(x)\,dx = 1.$$

Обратим внимание на четность волновых функций осциллятора. Как легко видеть из формул (47.11) и (47.8), четность состояний осциллятора определяется четностью главного квантового числа n.

Пользуясь формулами (47.7) и (47.8), выпишем несколько собственных функций вида (47.11)

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2x_0^2}, \qquad n=0, \tag{47.12}$$

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2x_0\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2x_0^2}\cdot 2\cdot\frac{x}{x_0}, \qquad n=1, \tag{47.12'}$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2^2\cdot 2x_0\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2x_0^2}\left(4\frac{x^2}{x_0^2}-2\right), \qquad n=2. \tag{47.12''}$$

Первая функция не обращается в нуль нигде (кроме $x=\pm\infty$). Вторая обращается в нуль при $x=0$. Точку, где волновая функция обращается в нуль, будем называть узлом. Третья функция обращается в нуль при $x=\pm\frac{x_0}{\sqrt{2}}$ и имеет, стало быть, два узла. Мы замечаем, что число узлов равно номеру функции n. Это свойство справедливо для любого n[1]). Таким образом, *главное*

[1]) Всегда номер собственной функции равен числу узлов. Общее доказательство этой теоремы см. у Р. Куранта и Д. Гильберта, Методы математической физики, т. 1, Гостехиздат, 1951, стр 382—386.

квантовое число равно числу узлов собственной функции. Эти волновые функции изображены на рис. 23, *а*. Вид функций $\psi_n(x)$ аналогичен виду функции $U_n(x)$, изображающей колебание закрепленной на концах струны. Для сравнения на рис. 23, *б* приведена функция $U_n(x)$ для основного тона ($n=0$), первого обертона ($n=1$) и второго обертона ($n=2$).

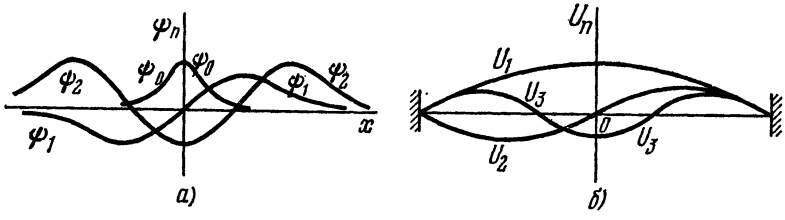


Рис. 23. Волновые функции.

а — волновые функции осциллятора для $n=0, 1, 2$, *б*) колебания закрепленной струны, U_1 — основной тон, U_2, U_3 — первые два обертона.

Обнаруживающаяся аналогия между колебаниями струны и волновой функцией осциллятора не является случайной. Она обусловлена двумя обстоятельствами. Во-первых, в обоих случаях дело идет об одном измерении. Во-вторых, колебания струны — это собственные колебания. Согласно общей теореме об узлах собственных функций (см. примечание на стр. 186) число узлов функции $\psi_n(x)$ и функции $U_n(x)$ должно быть одинаково.

Чтобы получить более полное представление о квантовых состояниях осциллятора, мы приводим на рис. 24 потенциальную функцию осциллятора

$$U(x)=\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2.$$

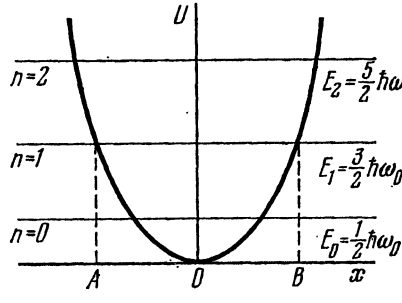


Рис. 24. Диаграмма квантовых уровней E_n и потенциальной энергии $U(x)$ для гармонического осциллятора.

По оси ординат отложена потенциальная энергия, а по оси абсцисс отклонение x. На этом же рисунке горизонтальными линиями изображены уровни энергии E_n (47.10) для разных n. Такие диаграммы, на которых изображается одновременно энергетический спектр и потенциальная энергия, употребляются довольно часто. Они позволяют произвести простое сравнение с классической картиной движения. Рассмотрим, например, уровень E_1. Согласно классической механике, частица, имеющая энергию E_1,

могла бы быть обнаружена лишь в области AB. В самом деле, A и B суть точки, где потенциальная энергия равна полной. В этих точках кинетическая энергия T равна нулю, так как

$$E = T + U, \quad T = E - U. \tag{47.13}$$

Точки A и B называются точками поворота. Очевидно, $OA = OB$ есть амплитуда колебания частицы, имеющей энергию E_1.

Вычислим вероятность $w(x)\,dx$ найти частицу в области x, $x + dx$ по классической механике. Эта вероятность пропорциональна времени dt, в течение которого частица проходит отрезок dx. Если период колебаний есть $T = 2\pi/\omega_0$, то мы можем положить

$$w_{\text{кл}}(x)\,dx = \frac{dt}{T} = \frac{\omega_0}{2\pi}\frac{dx}{v}, \tag{47.14}$$

где v — скорость частицы. Выразим v как функцию x. Имеем

$$x = a\sin\omega_0 t, \tag{47.15}$$

где a — амплитуда колебаний

$$a = \sqrt{\frac{2E}{\mu\omega_0^2}}.$$

Из (47.15) имеем

$$v = a\omega_0\cos\omega_0 t, \tag{47.16}$$

т. е. опять-таки по (47.15)

$$v = a\omega_0\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}}. \tag{47.17}$$

Следовательно,

$$w_{\text{кл}}(x)\,dx = \frac{1}{2\pi a}\frac{dx}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}}}, \quad -a \leqslant x \leqslant +a. \tag{47.18}$$

Эта вероятность изображена на рис. 25. Наибольшая вероятность приходится, как и следует ожидать, на точки поворота A и B.

Вероятность найти частицу в области x, $x + dx$ по квантовой механике равна (для $n = 1$)

$$w_{\text{кв}}(x)\,dx = \psi_1^2(x)\,dx,$$

причем ψ_1 следует взять из (47.12′). Следовательно,

$$w_{\text{кв}}(x)\,dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-x^2/x_0^2}\frac{x^2}{x_0^2}\frac{dx}{x_0}. \tag{47.19}$$

График этой вероятности также изображен на рис. 25. Как видно, квантовая вероятность также имеет максимумы около классических точек поворота (точно, для $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega_0$, $OA = OB = \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega_0}}$,

а $OA' = OB' = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}$, но, в отличие от классического случая, вероятность найти частицу отлична от нуля и за точками поворота. Это обстоятельство не представляет в квантовой механике какого-либо противоречия, так как равенство (47.13) в квантовой механике не имеет силы: кинетическая энергия T и потенциальная U *не являются одновременно измеримыми величинами.*

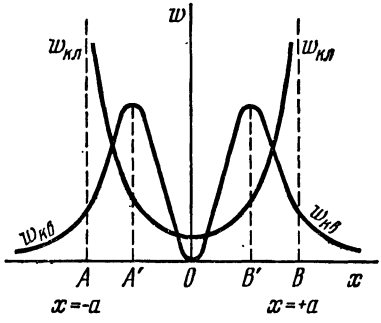


Рис. 25 Сравнение квантовой вероятности местонахождения частицы (для $n=1$) с классической.

A, B — точки поворота, A', B' — точки максимума $w_{кв}$.

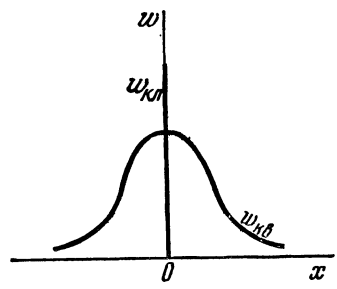


Рис. 26. Классическая и квантовая вероятности для состояния осциллятора с наименьшей энергией E_0.

Особенно сильно подчеркивается различие между квантовым и классическим случаем, если рассмотреть состояние с наименьшей энергией. По классической теории наименьшая энергия осциллятора есть $E=0$ и соответствует покоящейся в положении равновесия частице. Вероятность $w_{кл}(x)$ в этом случае имеет вид, приведенный на рис. 26. Она всюду равна нулю, кроме точки $x=0$. По квантовой теории наименьшая энергия осциллятора есть

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2};$$

она называется нулевой энергией. Вероятность $w_{кв}(x)$ в этом случае равна

$$w_{кв} = \psi_0^2(x) = \frac{1}{x_0\sqrt{\pi}} e^{-x^2/x_0^2}.$$

Она также приведена на рис. 26.

Выясним подробнее свойства нулевой энергии. Очевидно, что эта энергия не может быть отнята от осциллятора, ибо по своему существу она есть минимальная энергия, которую может иметь осциллятор. Ее можно отнять, лишь изменяя сам осциллятор, именно, уменьшая частоту ω_0, т. е. путем изменения коэффициента

упругости. Существование нулевой энергии является типичным для квантовых систем и представляет собой прямое следствие соотношения неопределенностей

$$\overline{(\Delta p)^2}\cdot\overline{(\Delta x)^2}\geqslant\frac{\hbar^2}{4}. \tag{47.20}$$

В самом деле, средние значения $\bar{p}$ и $\bar{x}$ в состоянии с определенным значением энергии равны нулю:

$$\bar{x}=\int\psi_n x\psi_n\,dx=\int\psi_n^2 x\,dx=0 \tag{47.21}$$

(что следует из нечетности подынтегральной функции),

$$\bar{p}=\int\psi_n\hat{P}_x\psi_n\,dx=-i\hbar\int\psi_n\frac{\partial\psi_n}{\partial x}\,dx=\left[-\frac{i\hbar}{2}\psi_n^2(x)\right]_{-\infty}^{+\infty}=0. \tag{47.22}$$

Поэтому для осциллятора соотношения неопределенностей (47.20) можно переписать в виде

$$\overline{p^2}\cdot\overline{x^2}\geqslant\frac{\hbar^2}{4}. \tag{47.20'}$$

С другой стороны, средняя энергия осциллятора равна

$$\bar{E}=\frac{\overline{p^2}}{2\mu}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}\overline{x^2}. \tag{47.23}$$

Из сопоставления (47.20') и (47.23) непосредственно видно, что, *уменьшая потенциальную энергию, мы увеличиваем кинетическую, и наоборот*. В частности, состояние с наименьшей потенциальной энергией $\bar{U}=0$ есть состояние с бесконечно большой кинетической энергией $\bar{T}=\infty$. Объединяя (47.20') и (47.23), получаем

$$\bar{E}\geqslant\frac{\overline{p^2}}{2\mu}+\frac{\mu\omega_0^2\hbar^2}{8\overline{p^2}}. \tag{47.24}$$

Отсюда легко найти минимальное значение $\bar{E}$. Именно, из

$$\frac{\partial\bar{E}}{\partial(\overline{p^2})}=0$$

получаем

$$\min\bar{E}\geqslant\frac{\hbar\omega_0}{2}, \tag{47.25}$$

т. е. *нулевая энергия есть наименьшая энергия, совместимая с соотношением* неопределенностей.

Примером частиц, совершающих малые колебания, могут служить атомы в молекуле или в твердом теле. Экспериментально удается доказать наличие нулевой энергии и нулевых колебаний атомов путем наблюдения рассеяния света кристаллами. Рассеяние света обусловлено колебаниями атомов. По мере уменьшения температуры амплитуда колебаний, согласно классической теории,

должна неограниченно уменьшаться, а вместе с тем должно исчезать и рассеяние света. Между тем опыт показывает, что интенсивность рассеяния света по мере уменьшения температуры стремится к некоторому предельному значению, указывающему на то, что и при абсолютном нуле колебания атома не прекращаются. Этот факт подтверждает существование нулевых колебаний.

§ 48. Осциллятор в энергетическом представлении

Обратимся к представлению, в котором за независимую переменную взята энергия осциллятора E. В этом представлении оператор полной энергии $\hat{H}$ будет диагональной матрицей с элементами

$$H_{mn} = E_n \delta_{mn}, \tag{48.1}$$

или на основании (47.10)

$$\hat{H} = \begin{vmatrix} \frac{\hbar\omega_0}{2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega_0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2}\hbar\omega_0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \tag{48.2}$$

Любое состояние осциллятора $\psi(x, t)$ можно представить как суперпозицию стационарных состояний (ср. § 30)

$$\psi(x, t) = \sum' c_n(0)\,\psi_n(x)\,e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = \sum_n c_n(t)\,\psi_n(x), \tag{48.3}$$

где $\psi_n(x)$ дается формулой (47.11), а E_n — формулой (47.10). Совокупность всех c_n будет волновой функцией в «E»-представлении. Вероятность найти значение энергии E_n в состоянии $\psi(x, t)$ равна

$$w(E_n) = |c_n(t)|^2 = |c_n(0)|^2. \tag{48.4}$$

Эта вероятность не зависит от времени, что соответствует тому, что энергия есть интеграл движения.

Найдем оператор координаты $\hat{X}$ в «E»-представлении. По общей теории он должен изобразиться матрицей с элементами

$$x_{mn} = \int \psi_m^* x \psi_n \, dx. \tag{48.5}$$

Подставляя сюда ψ_m и ψ_n из (47.7), получаем

$$x_{mn} = x_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_m(\xi)\,\xi H_n(\xi)\,d\xi, \qquad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}. \tag{48.6}$$

Этот интеграл может быть вычислен:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_m \xi H_n \, d\xi = \begin{cases} \sqrt{\frac{n}{2}} & \text{для } m = n-1, \\ \sqrt{\frac{n+1}{2}} & \text{для } m = n+1, \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \tag{48.7}$$

Пользуясь этим результатом, мы можем написать (48.6) с помощью символа δ_{mn} в следующем виде:

$$x_{mn} = x_0 \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1,m} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1,m} \right). \tag{48.8}$$

Приведем матрицу x. Из (48.8) видно, что отличны от нуля лишь соседние с главной диагональю элементы, именно,

$$x = x_0 \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \tag{48.9}$$

В гайзенберговском представлении элементы матрицы оператора $\hat{X}$ будут равны (см. (42.12))

$$x_{mn}(t) = x_{mn} e^{i\omega_{mn} t}, \tag{48.10}$$

где

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_0 (m - n). \tag{48.11}$$

Так как $x_{mn} \neq 0$ лишь для $m = n \pm 1$, то все матричные элементы координаты осциллятора колеблются с одной и той же частотой, равной собственной частоте осциллятора ω_0.

Вычислим теперь среднее значение координаты осциллятора $\bar{x}$ для произвольного состояния. По общей формуле (41.2) имеем

$$\overline{x(t)} = \sum_m \sum_n c_m^*(t) \, x_{mn} c_n(t) = \sum_m \sum_n c_m^*(0) \, x_{mn}(t) \, c_n(0). \tag{48.12}$$

На основании сказанного о матричных элементах $x_{mn}(t)$ среднее значение $\bar{x}$ будет гармонической функцией времени с частотой ω_0. Иначе говоря, $\bar{x}$ зависит от времени так же, как зависит от

времени координата классического осциллятора [1]):

$$\overline{x(t)} = a\cos(\omega_0 t + \varphi), \tag{48.13}$$

где a — амплитуда, φ — фаза.

Матрица оператора импульса в «E»-представлении может быть найдена либо путем вычисления интегралов

$$p_{mn} = \int \psi_m^* P_x \psi_n \, dx = -i\hbar \int \psi_m^* \frac{d\psi_n}{dx} dx, \tag{48.14}$$

либо, более просто, на основании квантовых уравнений движения. Согласно этим уравнениям

$$\hat{P} = \mu \frac{d\hat{X}}{dt}, \tag{48.15}$$

т. е.

$$p_{mn} = \mu \left(\frac{d\hat{X}}{dt}\right)_{mn}. \tag{48.16}$$

Пользуясь формулой (42.11), находим

$$p_{mn} = i\omega_{mn}\mu x_{mn}, \tag{48.17}$$

или

$$p_{mn} = i\mu\omega_0 (m-n)\, x_{mn}. \tag{48.18}$$

Разумеется, вычисление интегралов (48.14) ведет к тому же результату.

§ 49. Движение в поле центральной силы

Поле центральной силы характеризуется тем, что потенциальная энергия частицы в таком поле зависит лишь от ее расстояния r от некоторого центра (силового центра). Законы движения в поле центральной силы образуют фундамент атомной механики: решение общей задачи о движении электронов в атоме опирается в той или иной мере на результаты, относящиеся к движению одной частицы в поле центральной силы.

Обозначая через $U(r)$ потенциальную энергию частицы, мы можем написать оператор полной энергии $\hat{H}$ (33.12) в виде

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{\hat{M}^2}{2\mu r^2} + U(r), \tag{49.1}$$

---

[1]) Этот же результат мы можем получить непосредственно из теоремы Эренфеста. Уравнение (34.1) для осциллятора принимает вид

$$\mu \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -\mu\omega_0^2 \bar{x},$$

откуда путем интегрирования находим

$$\bar{x} = a\cos(\omega_0 t + \varphi).$$

где $\hat{M}^2$ есть оператор квадрата момента импульса, а $\hat{T}_r$ — оператор кинетической энергии для радиального движения.

Из общей теории интегралов движения (§ 33) следует, что интегралами движения в поле центральной силы будут: полная энергия E и момент импульса (т. е. M^2, M_x, M_y, M_z). Мы поставим себе задачу найти стационарные состояния частицы, движущейся в поле $U(r)$.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний в нашем случае имеет вид

$$\hat{T}_r\psi + \frac{\hat{M}^2}{2\mu r^2}\psi + U(r)\psi = E\psi. \tag{49.2}$$

Волновую функцию ψ естественно искать как функцию сферических координат r, θ, φ. Мы должны найти однозначные, непрерывные и конечные решения ψ уравнения (49.2) во всей области изменения переменных r, θ, φ, т. е. в области $0 \leqslant r \leqslant \infty$, $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$, $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$. Так как операторы $\hat{H}$ и $\hat{M}^2$ коммутируют, то они должны иметь общие собственные функции, поэтому мы можем написать второе уравнение для ψ:

$$\hat{M}^2\psi = M^2\psi. \tag{49.3}$$

Собственные значения $\hat{M}^2$, согласно § 25, равны $\hbar^2 l(l+1)$, так что вместо $\hat{M}^2\psi$ мы можем подставить в (49.2) величину $\hbar^2 l(l+1)\psi$. Тогда мы получаем уравнение

$$\hat{T}_r\psi + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\psi + U(r)\psi = E\psi. \tag{49.3'}$$

Это уравнение содержит явно лишь одну переменную r. Полагая теперь

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{49.4}$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ есть собственная функция оператора $\hat{M}^2$, мы одновременно удовлетворяем и уравнению (49.3), и уравнению (49.3'), если функция $R(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\hat{T}_r R + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R + U(r) R = ER. \tag{49.5}$$

Это уравнение получается путем деления (49.3') на Y_{lm}. Мы будем называть его уравнением Шредингера для радиальной функции $R(r)$.

Напомним (см. § 25), что функции Y_{lm} являются также собственными функциями одной из проекций момента импульса, именно — при нашем выборе координат проекции M_z. Поэтому в поле центральной силы полная энергия, квадрат момента импульса и проекция момента импульса на некоторое произвольное

направление OZ являются величинами, одновременно измеримыми.

Возможные значения энергии E определяются из уравнения (49.5) и зависят от вида $U(r)$. Они, кроме того, могут зависеть от величины момента импульса M^2 (через число l), но они не могут зависеть от проекции момента импульса M_z (и, следовательно, от числа m): M_z не входит в уравнение (49.5). Это объясняется тем, что мы имеем дело с полем, обладающим центральной симметрией, так что все направления в пространстве физически равноправны, и поэтому энергия не может зависеть от ориентации в пространстве момента импульса. Для дальнейших выводов мы должны более подробно определить вид $U(r)$.

Во всех реальных физических системах взаимодействие на бесконечно больших расстояниях бесконечно мало. Это означает, что асимптотически (при $r \to \infty$) потенциальная энергия принимает постоянное значение

$$U(r)_{r\to\infty} = \text{const} = C, \tag{49.6}$$

где C — произвольная постоянная, определяющая уровень потенциальной энергии в бесконечности.

Мы увидим, что характер решения уравнения (49.5) существенно зависит от того, больше или меньше полная энергия E значения потенциальной энергии в бесконечности (C). Так как C есть произвольная постоянная, то в тех случаях, когда специально не оговорено, мы будем полагать ее равной нулю и различать два случая: $E > 0$ и $E < 0$.

Определим еще вид $U(r)$ вблизи центра сил (при $r \to 0$). Мы будем считать, что $U(r)$ имеет в нуле полюс, порядок которого меньше 2:

$$U(r)_{r\to 0} = \frac{A}{r^\alpha}, \quad \alpha < 2. \tag{49.7}$$

Сделанные нами предположения о виде $U(r)$ охватывают весьма широкий круг задач атомной механики. Так, например, в проблеме движения валентного электрона в атоме речь идет о движении электрона в поле ядра атома, окруженного оболочкой более близких к ядру электронов.

При малых расстояниях действие этих электронов несущественно, основное поле будет кулоновским полем ядра. Потенциальная энергия электрона в кулоновском поле имеет вид $\frac{A}{r}$ и поэтому входит в класс (49.7). В случае взаимодействия двух атомов при малых расстояниях наибольшее взаимодействие есть отталкивание ядер по закону Кулона, т. е. потенциальная энергия имеет опять-таки вид A/r. В обоих примерах U имеет при $r = 0$ полюс первого порядка.

Для исследования решения уравнения (49.5) представим это решение в виде

$$R(r)=\frac{u(r)}{r}. \tag{49.8}$$

Подставляя это выражение для R в (49.5) и замечая, что, согласно (26.7),

$$\hat{T}_r R=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2u}{dr^2}, \tag{49.9}$$

мы получаем следующее уравнение для u:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}u+Uu=Eu. \tag{49.10}$$

Рассмотрим сначала асимптотические решения этого уравнения при $r\to\infty$. Пренебрегая для больших r членом с $\frac{1}{r^2}$ и $U(r)$ (мы считаем C в (49.6) равной нулю), получаем простое уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2}=Eu. \tag{49.11}$$

Обозначая

$$k^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2} \text{ для } E>0 \text{ и } \lambda^2=-\frac{2\mu E}{\hbar^2} \text{ для } E<0, \tag{49.12}$$

мы получаем общее решение (49.11) в виде

$$u=C_1e^{ikr}+C_2e^{-ikr}, \quad E>0, \tag{49.13}$$

$$u=C_1e^{-\lambda r}+C_2e^{\lambda r}, \quad E<0, \tag{49.14}$$

где C_1 и C_2 — произвольные постоянные. Согласно (49.8) асимптотическое решение уравнения (49.5) имеет вид

$$R=C_1\frac{e^{ikr}}{r}+C_2\frac{e^{-ikr}}{r}, \quad E>0, \tag{49.15}$$

$$R=C_1\frac{e^{-\lambda r}}{r}+C_2\frac{e^{\lambda r}}{r}, \quad E<0. \tag{49.16}$$

В первом случае $E>0$ решение R конечно и непрерывно при любом значении постоянных. Как видно, оно представляет собой суперпозицию сходящихся и расходящихся сферических волн. Вероятность найти частицу в этом случае не исчезает даже для больших r. Именно, вероятность найти частицу между r и $r+dr$ пропорциональна $|R|^2$ и объему шарового слоя $4\pi r^2\,dr$ [1]):

$$w(r)\,dr\approx|R|^2\,4\pi r^2\,dr=4\pi\,|C_1e^{ikr}+C_2e^{-ikr}|^2\,dr.$$

[1]) Пренебрежение в уравнении (49.10) потенциальной энергией $U(r)$, сделанное нами, законно лишь в том случае, если $U(r)$ при $r\to\infty$ стремится быстрее к нулю, нежели $1/r$. В случае кулоновского поля $U(r)_{r\to\infty}=B/r$, и асимптотические решения (49.15) и (49.16) несколько видоизменяется, но не столь существенно, чтобы это видоизменение отразилось на справедливости наших дальнейших рассуждений.

Такие состояния соответствуют апериодическим орбитам в классической механике, когда частица движется из бесконечности к центру сил и уходит опять в бесконечность. Так как рассматриваемое нами состояние стационарно, то поток приходящих частиц должен равняться потоку уходящих. Это означает, что амплитуды приходящих и уходящих волн C_1 и C_2 должны быть равны по модулю. Если положить $C_1 = \frac{1}{2i} Ae^{i\alpha}$, $C_2 = -\frac{1}{2i} Ae^{-i\alpha}$, где A и α действительны, то асимптотическое решение (49.15) можно представить в виде

$$R = A \frac{\sin(kr + \alpha)}{r}, \tag{49.16'}$$

т. е. в виде стоячей, сферической волны.

Иное положение вещей имеет место при $E < 0$. В этом случае необходимо положить $C_2 = 0$, иначе $R \to \infty$ при $r \to \infty$. Поэтому нужное решение будет

$$R = C_1 \frac{e^{-\lambda r}}{r}. \tag{49.16''}$$

Для этих состояний

$$w(r)\, dr \approx 4\pi |C_1|^2 e^{-2\lambda r}\, dr$$

и при больших r величина $w(r) \to 0$, т. е. частицу можно найти лишь вблизи центра сил. *Такие состояния соответствуют периодическим орбитам в классической механике*, когда частица движется около силового центра.

Исследуем теперь поведение решений вблизи центра ($r \to 0$). Будем искать $u(r)$ в виде степенного ряда

$$u(r) = r^{\nu}(1 + a_1 r + a_2 r^2 + \ldots). \tag{49.17}$$

Подставим это выражение для u в уравнение (49.10). Тогда низшей степенью r будет $r^{\nu-2}$ или $r^{\nu-\alpha}$. Мы видим, что если $\alpha < 2$, то низшей степенью будет $r^{\nu-2}$. Член с $r^{\nu-2}$ будет наибольшим (при $r \to 0$); поэтому, игнорируя величины высшего порядка, мы найдем, что результатом подстановки (49.17) в (49.10) будет

$$[\gamma(\gamma-1) - l(l+1)]\, r^{\nu-2} + \text{члены высшего порядка} = 0. \tag{49.18}$$

Чтобы это равенство было соблюдено тождественно при всех (бесконечно малых) значениях r, необходимо, чтобы

$$\gamma(\gamma-1) = l(l+1). \tag{49.19}$$

Отсюда

$$\gamma = l+1 \quad \text{или} \quad \gamma = -l. \tag{49.20}$$

Следовательно, при $r \to 0$ решение R, равное u/r, имеет вид

$$R = C_1' r^l (1 + a_1 r + a_2 r^2 + \ldots) + C_2' r^{-l-1} (1 + a_1' r + a_2' r^2 + \ldots), \tag{49.21}$$

где C_1' и C_2' — произвольные постоянные.

Для того чтобы функция оставалась конечной, необходимо положить $C_2'=0$. Таким образом, собственная функция R при малых r имеет вид

$$R=C_1'r^l(1+a_1r+a_2r^2+\ldots). \tag{49.22}$$

При $r\to\infty$ это частное решение перейдет либо в (49.15) (если $E>0$), либо в (49.16) (если $E<0$). Полагая $C_2'=0$, мы выбираем частное решение уравнения (49.10). Поэтому коэффициенты C_1 и C_2 в (49.15) или в (49.16) будут находиться уже во вполне определенном отношении друг к другу (абсолютная же величина этих коэффициентов не имеет значения, так как уравнение (49.10) есть однородное уравнение). Это отношение зависит теперь только от параметров уравнения (49.10), в частности, от E. Следовательно, при $C_2'=0$ имеем

$$\frac{C_2}{C_1}=f(E), \tag{49.23}$$

где f — некоторая функция E, зависящая от вида уравнения (49.15), т. е. от $U(r)$.

Если энергия частицы $E>0$, то оба частных решения (49.13) конечны, и поэтому при любом отношении C_2/C_1 решение (49.15) есть допустимое решение, в частности, и при том C_2/C_1, которое получается из требования $C_2'=0$. Поэтому мы не должны накладывать какого-либо нового ограничения на отношение[1]) C_2/C_1. Вместе с тем параметр E может иметь любое значение. Отсюда следует, что если энергия $E>0$, то энергия не квантуется, а принимает все значения от 0 до $+\infty$.

---

[1]) Из требования $C_2'=0$ как раз и вытекает асимптотическое выражение для R (49.15). Полагая $C_2'=0$, мы тем самым выбираем ψ без сингулярностей в нуле. Благодаря этому будет справедливо уравнение сохранения для $\psi^*\psi$ (29.7) (см. также дополнение VIII). Для стационарных состояний из (29.7) находим

$$\int J_N dS=0$$

для любой замкнутой поверхности. Выберем в качестве такой поверхности сферу с центром в нуле. Тогда $J_N=J_r$. Из (29.5) и (49.4) имеем

$$J_r=\frac{i\hbar}{2}\left\{\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial r}-\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial r}\right\}=\frac{i\hbar}{2}Y_{lm}Y_{lm}^*\left\{R\frac{\partial R^*}{\partial r}-R^*\frac{\partial R}{\partial r}\right\}.$$

Подставляя в предыдущую формулу и замечая, что

$$dS=r^2d\Omega,\quad \int Y_{lm}Y_{lm}^*d\Omega=1,$$

получим

$$R\frac{\partial R^*}{\partial r}=R^*\frac{\partial R}{\partial r}.$$

Легко убедиться, что это равенство невозможно, если $|C_1|\neq|C_2|$.

Таким образом, *при* $E>0$ *мы имеем непрерывный спектр энергии*. Другое положение дел имеет место при $E<0$. Из требования конечности функции R в нуле ($C_2'=0$) не следует $C_2=0$, так что в общем случае при R конечном в нуле решение будет возрастать в бесконечности неограниченно. Чтобы получить решения конечные и в бесконечности, нужно дополнительно потребовать $C_2=0$. А это налагает ограничение на возможные значения энергии E, так как тогда из (49.23) следует

$$\frac{C_2}{C_1}=f(E)=0. \tag{49.24}$$

Это будет некоторое трансцендентное уравнение для E. Корни этого уравнения

$$E=E_1,\ E_2,\ \ldots,\ E_n,\ \ldots \tag{49.25}$$

и будут собственными значениями оператора энергии, так как только при этих значениях E решение R конечно и при $r=0$, и при $r=\infty$. Следовательно, при $E<0$ получается дискретный спектр возможных значений энергии. Мы получаем в этом случае *систему квантовых уровней* (49.25).

Рассмотрим теперь подробней несколько наиболее типичных видов потенциальной энергии $U(r)$. Во всех случаях мы будем считать, что потенциальная энергия имеет (если имеет вообще) при $r=0$ полюс ниже, чем $1/r^2$. Потенциальную энергию в бесконечности условимся считать равной нулю. На рис. 27 изображена потенциальная энергия U как функция расстояния от центра r для случая отталкивания частицы. В этом случае

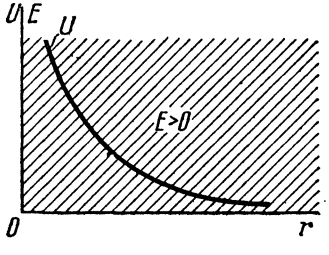


Рис. 27. Потенциальная энергия для случая отталкивания от r.

Энергетический спектр $E>0$ непрерывен.

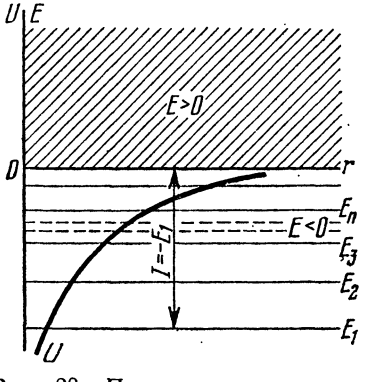


Рис. 28. Потенциальная энергия для случая притяжения к центру.

Энергетический спектр для $E>0$ непрерывен, для $E<0$ состоит из отдельных уровней $E_1, E_2, \ldots, E_n$. I есть энергия ионизации.

полная энергия частицы положительна[1]). При $E>0$ спектр энергии непрерывен. Следовательно, в случае отталкивающих сил возможны все значения энергии от 0 до $+\infty$. Это обозначено на рисунке штриховкой. На рис. 28 изображена потенциальная энергия для случая притяжения. В этом случае мы должны различать две возможности: $E>0$ и $E<0$. В первом случае спектр будет непрерывным (штрихованная часть рисунка). Во втором случае мы получаем дискретный спектр значений E_1, E_2, ..., E_n. Эти квантовые уровни изображены на рис. 28 горизонтальными линиями. Приведенный спектр, состоящий из прерывного и сплошного, является как раз тем энергетическим спектром, который свойствен электрону, взаимодействующему с ядром, или положительным ионом (притяжение по закону Кулона).

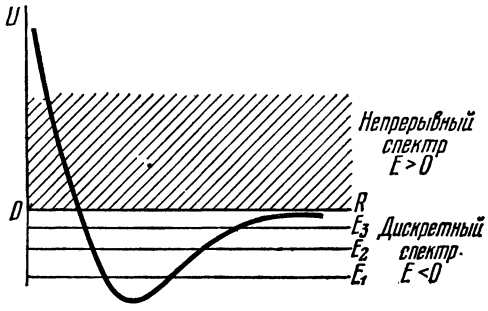


Рис. 29. Потенциальная энергия двух атомов, образующих молекулу, как функция их расстояния R.

Дискретные уровни отвечают, как было показано выше, движению электрона в атоме (вероятность найти электрон вдали от атома исчезающе мала). Напротив, сплошной спектр отвечает ионизованному атому, так как электрон в этом случае может оказаться как угодно далеко от атома. Энергия, необходимая для ионизации, так называемая работа ионизации I, легко может быть получена из приведенной на рисунке диаграммы. Действительно, энергия, которую имеет электрон в нормальном, невозбужденном состоянии атома, есть E_1. Для того чтобы атом был ионизован, нужно, чтобы энергия его электрона была больше 0, поэтому наименьшая работа, которая будет затрачена на ионизацию атома в нормальном его состоянии, есть

$$I=0-E_1=-E_1. \tag{49.26}$$

---

[1]) В классической механике это следует из того, что кинетическая энергия $T>0$, и если $U>0$, то и $E>0$. В квантовой механике положение совершенно такое же:

$$E=\frac{1}{2\mu}\int \psi^*\hat{P}^2\psi\, dv+\int \psi^* U\psi\, dv.$$

Первый член есть кинетическая энергия и обязательно положителен, так как положительны собственные значения оператора $\hat{P}^2$. Если $U>0$, то и $E>0$.

Приведем еще другой образец потенциальной кривой, свойственный двухатомным молекулам AB. При больших расстояниях атомы A и B не взаимодействуют, поэтому можно положить $U=0$ для $r=\infty$. При меньших расстояниях атомы притягиваются и, наконец, на малых расстояниях они отталкиваются из-за отталкивания ядер и электронных оболочек при проникновении одного атома в другой. Поэтому потенциальная энергия имеет вид, приведенный на рис. 29. Для $E>0$ мы имеем опять непрерывный спектр. Вероятность $w(r)$ остается конечной и при $r\to\infty$: атомы A и B могут находиться как угодно далеко друг от друга (диссоциированная молекула). При $E<0$ получается ряд дискретных уровней E_1, E_2, ..., E_n. В этом случае $w(r)\to 0$ при $r\to\infty$. Атомы находятся близко друг к другу и образуют молекулу AB.

Для диссоциации молекулы, находящейся в нормальном (нижнем) состоянии, нужно затратить работу диссоциации D:

$$D=-E_1. \tag{49.27}$$

Заметим, что по классической теории эта работа равнялась бы $D'=-U_{\min}$, где $U_{\min}$ означает наименьшую потенциальную энергию, D меньше D' на величину нулевой энергии $\frac{\hbar\omega_0}{2}$.

Из приведенных примеров видно, что, зная потенциальную энергию $U(r)$, не производя решения уравнения Шредингера, можно сделать вывод о характере энергетического спектра.

§ 50. Движение в кулоновском поле

Самой простой задачей атомной механики является задача о движении электрона в кулоновском поле ядра. С такой задачей мы встречаемся в атоме водорода H, в ионе гелия He^+, в двукратно ионизованном атоме лития Li^{++} и тому подобных ионах, называемых водородоподобными. Обозначая заряд ядра через $+eZ$, где e — элементарный заряд, а Z — номер ядра в системе Менделеева, мы получим, что потенциальная энергия электрона в поле такого ядра по закону Кулона будет равна

$$U(r)=-\frac{Ze^2}{r}. \tag{50.1}$$

Чтобы найти квантовые уровни для рассматриваемого движения электрона, нужно решить уравнение Шредингера для радиальной функции R. Полагая

$$R=\frac{u}{r}, \tag{50.2}$$

мы получим для u, как было показано в § 49, уравнение (49.10).

Подставляя туда U из (50.1) и понимая под μ массу электрона, получаем следующее уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}u-\frac{Ze^2}{r}u=Eu. \tag{50.3}$$

Рассматриваемый нами случай соответствует притяжению (см. рис. 28). Поэтому согласно общей теории движения в поле центральных сил мы будем иметь непрерывный энергетический спектр для $E>0$ и дискретный для $E<0$. Мы поставим себе задачу найти этот дискретный спектр и соответствующие собственные функции R. В целях удобства решения введем вместо r и E безразмерные величины

$$\rho=\frac{r}{a}\quad\text{и}\quad\varepsilon=\frac{E}{E_1}, \tag{50.4}$$

где

$$a=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}=0{,}529\cdot10^{-8}\,см,\quad E_1=\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}=\frac{e^2}{2a}=13{,}55\,эв. \tag{50.5}$$

Подстановка (50.4) в (50.3) приводит к тому, что в уравнении не будет содержаться атомных постоянных μ, e, $\hbar$. Именно, вместо (50.3) получаем

$$\frac{d^2u}{d\rho^2}+\left(\varepsilon+\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)u=0. \tag{50.6}$$

В соответствии с проведенным в предыдущем параграфе исследовании асимптотического поведения функции u мы будем искать u в виде

$$u(\rho)=e^{-\alpha\rho}f(\rho),\qquad\alpha=\sqrt{-\varepsilon}, \tag{50.7}$$

где $f(\rho)$ — новая искомая функция.

Подставляя $u(\rho)$ из (50.7) в (50.6), мы найдем уравнение для функции $f(\rho)$. Именно, после несложных вычислений получаем

$$\frac{d^2f}{d\rho^2}-2\alpha\frac{df}{d\rho}+\left(\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)f=0. \tag{50.8}$$

Решение этого уравнения будем искать в виде ряда по степеням ρ. Из общей теории мы знаем, что конечное при $r=0$ решение уравнения (50.3) таково, что ряд по степеням r должен начинаться с члена r^{l+1}. Из (50.7) тогда следует, что конечное в нуле решение (50.8) должно начинаться с ρ^{l+1}. Поэтому $f(\rho)$ будем искать в виде

$$f(\rho)=\rho^{l+1}\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^\nu, \tag{50.9}$$

где a_ν — пока неизвестные коэффициенты ряда.

Ряд (50.9) должен быть таков, чтобы функция $R(r)$, которую мы можем теперь, согласно (50.2) и (50.7), написать в виде

$$R(\rho)=\frac{e^{-\alpha\rho}f(\rho)}{\rho}, \tag{50.9'}$$

не возрастала до ∞ при $\rho\to\infty$. Для нахождения коэффициентов ряда a_ν подставим (50.9) в (50.8) и соберем одинаковые степени ρ. Эта подстановка дает

$$\sum_\nu \{a_{\nu+1}[(\nu+l+2)(\nu+l+1)-l(l+1)]+ \\ +a_\nu[2Z-2\alpha(\nu+l+1)]\}\rho^{\nu+l}=0. \tag{50.10}$$

Чтобы ряд (50.9) был решением уравнения (50.8), нужно, чтобы (50.10) было удовлетворено тождественно при всех значениях ρ от 0 до ∞. Это возможно лишь в том случае, если коэффициенты при каждой степени ρ равны нулю, т. е. когда

$$a_{\nu+1}[(\nu+l+2)(\nu+l+1)-l(l+1)]+ \\ +a_\nu[2Z-2\alpha(\nu+l+1)]=0 \tag{50.11}$$

для всех значений ν. Эта формула дает рекуррентное соотношение между a_ν и $a_{\nu+1}$:

$$a_{\nu+1}=\frac{2\alpha(\nu+l+1)-2Z}{(\nu+l+2)(\nu+l+1)-l(l+1)}a_\nu, \quad \nu=0, 1, 2, 3, \ldots. \tag{50.12}$$

Первый коэффициент a_0, конечно, произволен, так как уравнение однородно. Дав ему какое-либо значение, найдем из (50.12) a_1; по a_1 найдем a_2 и т. д. Вычисляя все a_ν, мы получим искомое решение в виде ряда по степеням ρ.

Нетрудно видеть, что полученный ряд будет сходиться при всех значениях ρ, но при больших ρ растет столь сильно, что $R=\frac{e^{-\alpha\rho}f}{\rho}$ при $\rho\to\infty$ будет стремиться к бесконечности [1]). Таким

---

[1]) Полагая $\lambda=\frac{Z}{\alpha}$, $s=2l+1$, перепишем (50.12) в виде

$$a_{\nu+1}=\frac{2\alpha}{\nu+1}\frac{\left(\nu+\frac{s+1}{2}\right)-\lambda}{\nu+s+1}a_\nu.$$

Отсюда видно, что отношение $\frac{a_{\nu+1}}{a_\nu}\to\frac{2\alpha}{\nu+1}$ при $\nu\to\infty$. Далее, мы можем взять такое $\nu=\nu'$, что

$$\frac{\nu'+\frac{s+1}{2}-\lambda}{\nu'+s+1}>\frac{1}{2}(1+\varepsilon),$$

где $$\varepsilon>0, \quad \frac{1}{2}(1+\varepsilon)<1.$$

Начиная с этого значения ν, коэффициенты a_ν растут быстрее, нежели коэф-

образом, как это и следует из общей теории § 49, конечное при $\rho = 0$ решение не будет, вообще говоря, конечным при $\rho = \infty$. Однако решение будет заведомо конечно и при $\rho = \infty$, если ряд оборвется на каком-нибудь члене. Тогда $f(\rho)$ будет многочленом и R будет стремиться к нулю при $\rho \to \infty$.

Такое решение будет собственной функцией уравнения, так как оно конечно во всем интервале от $\rho = 0$ до $\rho = \infty$ и однозначно.

Легко видеть, что обрыв ряда на каком-нибудь члене, например, номера $\nu = n_r$, может произойти лишь при определенном значении параметра уравнения α. Действительно, положим, что коэффициент a_{n_r} еще не равен нулю. Чтобы следующий коэффициент a_{n_r+1} обращался в нуль, необходимо, чтобы

$$2\alpha(n_r + l + 1) - 2Z = 0,$$

т. е.

$$\alpha = \frac{Z}{n_r + l + 1}. \tag{50.13}$$

Ясно, что при этом условии не только a_{n_r+1}, но и все последующие коэффициенты обращаются в нуль, ибо все они пропорциональны a_{n_r+1}. Таким образом, (50.13) есть необходимое и достаточное условие, чтобы решение $f(\rho)$ обращалось в многочлен, а вместе с тем функция $R(\rho)$ оставалась бы всюду конечной. Полагая

$$n = n_r + l + 1 \tag{50.14}$$

и подставляя в (50.13) значение α из (50.7), получим

$$\varepsilon = -\frac{Z^2}{n^2}. \tag{50.14'}$$

Имея в виду выражение E через ε (50.4), мы получаем, что *конечные и однозначные решения R существуют лишь при следующих значениях энергии электрона*:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \tag{50.15}$$

фициенты ряда, определяемые рекуррентной формулой

$$b_{\nu+1} = \frac{\alpha(1+\varepsilon)}{\nu+1} b_\nu.$$

Ряд же с этими коэффициентами дает

$$f_1(\rho) = e^{\alpha(1+\varepsilon)\rho}.$$

Поэтому $f(\rho)$ растет быстрее $f_1(\rho)$, и, следовательно, функция (50.9′) будет стремиться к ∞ при $\rho \to \infty$.

где число n принимает, согласно (50.14), значения

$$n=1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ n_r=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots. \tag{50.16}$$

Число n определяет, как мы видим, энергию электрона и называется главным квантовым числом.

Полученная формула для квантовых уровней E_n электрона, движущегося в кулоновском поле, найдена впервые Бором на основе полуклассической квантовой теории. В этой теории, где квантование носило характер искусственного рецепта, приходилось специально оговаривать невозможность значения $n=0$. В квантовой механике это значение исключено само собой, так как l принимает значения 0, 1, 2, ..., а n_r есть номер члена ряда (50.9) и имеет наименьшее значение 0.

Прежде чем перейти к подробному рассмотрению полученных квантовых уровней E_n, рассмотрим еще вид собственных решений $R(\rho)$. Для собственных решений $\alpha=Z/n$, поэтому формула (50.12) упрощается:

$$a_{\nu+1}=-\frac{2Z}{n}\frac{n-(l+\nu+1)}{(\nu+1)(2l+\nu+2)}a_\nu. \tag{50.16'}$$

Вычисляя один коэффициент за другим и подставляя их в (50.9), получим $f(\rho)$:

$$f(\rho)=a_0\rho^{l+1}\left[1-\frac{n-l-1}{1!(2l+2)}\left(\frac{2Z\rho}{n}\right)+\frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}\left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^2+\right.$$
$$\left.+\ldots+(-1)^{n_r}\frac{(n-l-1)(n-l-2)\ldots 1}{n_r!(2l+2)(2l+3)\ldots(2l+n_r+1)}\left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^{n_r}\right]. \tag{50.17}$$

Отсюда видно, что целесообразно ввести новую переменную:

$$\xi=\frac{2Z\rho}{n}=\frac{2Z}{na}r. \tag{50.18}$$

Объединяя все постоянные множители в один фактор N_{nl}, мы получим из (50.9'), что функция $R_{nl}(\rho)$, принадлежащая квантовым числам n и l, будет равна

$$R_{nl}(\xi)=N_{nl}e^{-\frac{1}{2}\xi}\xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi), \tag{50.19}$$

где через L_{n+l}^{2l+1} обозначен многочлен, стоящий в фигурных скобках в формуле (50.17). Такое обозначение связано с принятым в математике. Дело в том, что многочлен в (50.17) выражается через производные многочленов Лагерра, которые определяются формулой

$$L_k(\xi)=e^{\xi}\frac{d^k}{d\xi^k}(e^{-\xi}\xi^k). \tag{50.20}$$

Тогда под многочленом $L_k^s(\xi)$ понимают многочлен

$$L_k^s(\xi)=\frac{d^s}{d\xi^s}L_k(\xi). \tag{50.21}$$

Полагая здесь $k=n+l$ и $s=2l+1$, легко убедиться, что мы получим многочлен, заключенный в квадратные скобки в (50.17).

Формулы (50.20) и (50.21) легко позволяют вычислять функции R_{nl}. Множитель N_{nl} в (50.19) мы будем выбирать так, чтобы функция R_{nl} была нормирована к единице:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2\,dr = 1. \tag{50.22}$$

Полная собственная функция, согласно (49.4), будет равна произведению R_{nl} на собственную функцию оператора момента импульса, т. е.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{50.23}$$

Энергия E_n, как следует из (50.15), зависит лишь от главного квантового числа n. Если это число задано, то из (50.14) вытекает, что число l, которое называют орбитальным[1]), может иметь лишь такие значения:

$$l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ n-1\ \ (n_r=n-1,\ n-2,\ \ldots,\ 0). \tag{50.24}$$

Далее, как мы знаем, магнитное число m при заданном l пробегает значения

$$m=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots.\ \pm l. \tag{50.25}$$

Подсчитаем теперь, сколько различных волновых функций принадлежит квантовому уровню E_n. При каждом l мы имеем $2l+1$ функций, отличающихся числом m. Но l пробегает значения от 0 до $n-1$, поэтому полное число функций будет

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2. \tag{50.26}$$

Таким образом, *каждому квантовому уровню E_n принадлежит n^2 различных состояний*. Мы имеем дело со случаем n^2-кратного вырождения.

§ 51. Спектр и волновые функции атома водорода

Подставляя в формулу (50.15) значения универсальных постоянных e, μ и $\hbar$, мы можем вычислить квантовые уровни электрона, движущегося в кулоновском поле ядра номера Z. На рис. 30 приведены эти уровни для атома водорода ($Z=1$).

[1]) Число l называют орбитальным квантовым числом по той причине, что в старой боровской теории оно определяло при заданной энергии форму орбиты; m называют магнитным квантовым числом по той причине, что оно играет существенную роль в магнитных явлениях (см. §§ 74, 75, 129, 130).

Числа по вертикали слева дают энергию уровней в электроновольтах (энергия отсчитывается при этом не от 0, а от нижнего уровня E_1). Как видно, по мере роста главного квантового

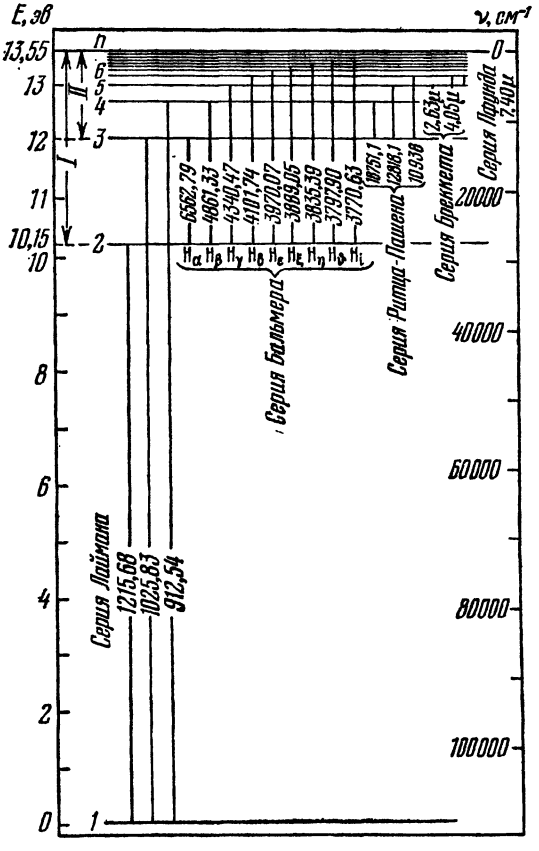


Рис. 30. Схема квантовых уровней атома водорода.

числа n уровни располагаются теснее, и при $n=\infty$ $E_\infty=0$; далее идет область непрерывного спектра $E>0$, соответствующая ионизованному атому. Энергия ионизации атома водорода равна

$$I=-E_1=\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}=13{,}55\ эв. \tag{51.1}$$

Чтобы понять значение чисел, нанесенных на правой вертикали, напомним, что частота света ω, излучаемого при переходе из уровня E_{nlm} в уровень $E_{n'l'm'}$, согласно квантовой теории света,

определяется из уравнения Бора[1]).

$$\hbar\omega = E_{nlm} - E_{n'l'm'}. \tag{51.2}$$

Подставляя сюда энергию E_{nlm} из (50.15), получим

$$\omega = \frac{Z^2e^4\mu}{2\hbar^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n' < n. \tag{51.3}$$

Эта формула (при $Z=1$) дает частоту света, излучаемого или поглощаемого атомом водорода. Величина $\frac{E_{nlm}}{\hbar}$ называется спектральным термом. Разности термов дают частоты. Для атома водорода терм равен

$$\frac{E_n}{\hbar} = \frac{e^4\mu}{2\hbar^3}\frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{51.4}$$

Величина

$$R = \frac{e^4\mu}{4\pi\hbar^3} = 3{,}27 \cdot 10^{15}\ сек^{-1} \tag{51.4'}$$

называется постоянной Ридберга—Ритца и впервые была вычислена теоретически Бором. В спектроскопии величину термов чаще указывают не в частотах $\frac{E}{\hbar}$, а в волновых числах, показывающих, сколько длин волн λ укладывается в 1 *см*. Если циклическая частота света есть ω, то обычная частота $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$. Эту-то частоту и измеряют обычно в $1/\lambda$, так что спектроскопическая частота (волновое число) равна обыкновенной частоте ν, деленной на скорость света c:

$$\nu_{\text{спектр}} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\omega}{2\pi c}\ см^{-1}.$$

Постоянная Ридберга—Ритца в волновых числах равна

$$R = \frac{e^4\mu}{4\pi\hbar^3 c} = 109737{,}30\ см^{-1}. \tag{51.4''}$$

Термы водорода в этих же единицах равны

$$\frac{R}{n^2} = \frac{1{,}09 \cdot 10^5}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{51.4'''}$$

Числа, нанесенные на диаграмме уровней атома водорода (рис. 30) справа, дают величину спектральных термов в обратных сантиметрах. Линии, соединяющие уровни, по своей длине пропорциональны энергии кванта света, излучаемого или поглощаемого при переходе электрона между этими уровнями. Указанные на этих линиях числа дают длину волны λ света в Å.

---

[1]) Это будет доказано. Пока мы опираемся на изложенное в § 2.

Все частоты, относящиеся к переходам, кончающимся одним и тем же нижним уровнем, образуют так называемую спектральную серию. Отметим наиболее важные серии водорода. Переходы на уровень $n=1$ (нижний) образуют *серию Лаймана*. Частоты серии Лаймана вычисляются по формуле

$$\nu = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \qquad n = 2, 3, \ldots. \tag{51.5}$$

Среди этих спектральных линий линия $n=2$ имеет наибольшую длину волны $\lambda = 1215{,}68$ Å. Она находится в ультрафиолетовой части спектра.

Переходы на уровень $n=2$ соответствуют излучению видимого света. Совокупность этих спектральных линий образует серию Бальмера. Частоты этой серии суть

$$\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \qquad n = 3, 4, \ldots \tag{51.6}$$

Формула (51.6) была найдена Бальмером в 1885 г. на основе анализа эмпирических данных о спектре водорода. Впоследствии эта формула сыграла исключительную роль в расшифровке спектров и послужила пробным камнем для квантовой теории атома. Спектральные линии серии Бальмера обозначаются буквами

$$H_\alpha\,(n=3),\ H_\beta\,(n=4),\ H_\gamma\,(n=5) \text{ и т. д.}$$

Кроме серии Бальмера и серии Лаймана, на диаграмме приведены и другие серии, соответствующие переходам на уровни $n=3$, 4 и 5 (серии Ритца—Пашена, Брэккета и Пфунда, соответственно). Линии этих серий лежат в инфракрасной области спектра.

Спектры водородоподобных ионов He^+, Li^{++} и т. п. имеют такой же вид, как и рассмотренный спектр водорода, но все линии перемещаются в область более коротких длин волн, так как в этих случаях постоянную Ридберга следует увеличить в Z^2 раз. Именно, согласно (51.3) и (51.4″), частоты для этих ионов будут вычисляться из формулы

$$\nu = Z^2 R\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n' < n. \tag{51.7}$$

Обратимся теперь к более детальному анализу квантовых состояний и соответствующих собственных функций $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ (50.23). Любое определенное состояние, задаваемое тройкой квантовых чисел n, l, m, представляет собой собственное состояние трех одновременно измеримых величин: энергии, квадрата момента импульса и проекции момента импульса на некоторое направление OZ. Все эти три величины имеют в состоянии ψ_{nlm}

определенные значения, именно,

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \tag{51.8}$$

$$M_l^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots, n-1, \tag{51.9}$$

$$M_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l. \tag{51.10}$$

Таким образом, динамическое значение квантовых чисел n, l, m заключается в том, что *главное число n указывает величину энергии E_n, орбитальное число l — величину момента импульса M_l^2 и, наконец, магнитное число m — величину проекции момента импульса M_z на некоторое произвольное направление OZ.*

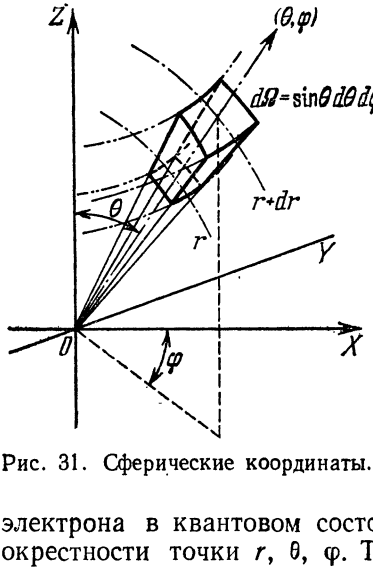


Рис. 31. Сферические координаты.

Три величины E, M_l^2, M_z вполне определяют волновую функцию ψ_{nlm} и поэтому образуют полный набор величин. Число их, как и должно быть, равно трем, т. е. числу степеней свободы (ср. § 14).

Квадрат абсолютного значения $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ («координатное представление») дает вероятность того, что при определении положения электрона в квантовом состоянии n, l, m он будет обнаружен в окрестности точки r, θ, φ. Точнее эта вероятность определяется так:

$$w_{nlm}(r, \theta, \varphi)\, r^2\, dr \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \\ = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2\, dr \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \tag{51.11}$$

Чтобы нагляднее представить себе характер этой вероятности, мы приводим на рис. 31 сферическую систему координат. Полярная ось OZ выделяется тем, что она есть как раз то направление, на которое проектируется момент импульса $M_z = \hbar m$. Обозначая через $d\Omega$ элемент телесного угла $\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ в области θ, φ и пользуясь формулой (50.23) для ψ_{nlm}, мы можем написать вероятность (51.11) в форме

$$w_{nlm}(r, \theta, \varphi)\, r^2\, dr\, d\Omega = R_{nl}^2(r)\, r^2\, dr\, |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2\, d\Omega. \tag{51.12}$$

Если мы проинтегрируем (51.12) по всем углам $d\Omega$, то мы получим вероятность найти электрон между двумя сферами радиусов r и $r+dr$. Обозначим эту вероятность через

$$w_{nl}(r)\, dr = R_{nl}^2(r)\, r^2\, dr. \tag{51.13}$$

На рис. 32 даны эти вероятности для различных состояний. Числа на кривых показывают значение чисел n, l ($n_r = n - l - 1$). Например, 31 означает $n = 3$, $l = 1$ ($n_r = 1$). По абсциссе отложено расстояние от центра $\rho = r/a$ (см. (50.4)). Из графиков можно видеть, что число n_r (которое называют радиальным квантовым числом) равно числу узлов волновой функции R_{nl}. При этом мы имеем не узлы в точках, а узловые поверхности, ибо R_{nl} обращается в нуль при некотором $r = r'$, а это означает поверхность шара радиуса r'. Стало быть, в состоянии, характеризуемом числами n, l, имеется $n_r = n - l - 1$ узловых поверхностей, имеющих форму сферы.

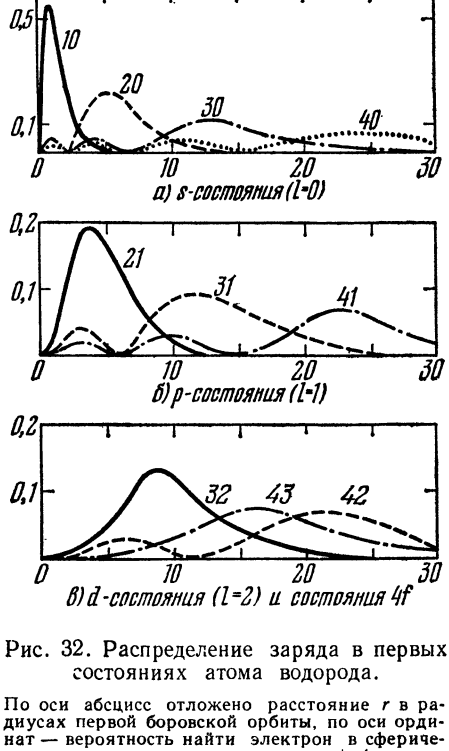


Рис. 32. Распределение заряда в первых состояниях атома водорода.

По оси абсцисс отложено расстояние r в радиусах первой боровской орбиты, по оси ординат — вероятность найти электрон в сферическом слое с радиусами r и $r + dr$.

Выясним теперь значение введенной ранее длины a. Из вида функций $R_{nl}(\rho)$ (50.19) следует, что при больших r ($\rho \to \infty$) радиальная функция R_{nl} принимает вид

$$R_{nl}(\rho) = N_{nl} e^{-\frac{Zr}{na}} \left(\frac{2Zr}{na}\right)^{n-1} + \ldots \qquad (51.14)$$

Поэтому при больших значениях r вероятность $w_{nl}(r)$ будет равна

$$w_{nl}(r) = N_{nl}^2 e^{-\frac{2Zr}{na}} \left(\frac{2Zr}{na}\right)^{2n}. \qquad (51.15)$$

Отсюда следует, что длина $na/2Z$ есть длина, определяющая размеры атома, так как для $r \gg \frac{na}{2Z}$ вероятность $w_{nl}(r)$ практически равна нулю.

Приведем более подробный расчет для самого нижнего квантового состояния ($n = 1$). В этом случае из (50.19) имеем

$$R_{10}(\rho) = N_{10} e^{-\frac{Z}{a} r}. \qquad (51.16)$$

Следовательно,

$$w_{10}(r) = N_{10}^2 a^2 e^{-\frac{2Zr}{a}} \left(\frac{r}{a}\right)^2. \qquad (51.17)$$

Максимальное значение этой вероятности получается при $\rho = Zr/a = 1$. Отсюда следует, что в состоянии $n=1$ $(l=m=0)$ наиболее вероятно найти электрон при

$$r_0 = \frac{a}{Z} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2 Z} = \frac{0{,}529}{Z} 10^{-8} \text{ см}. \tag{51.18}$$

Это есть в точности радиус первой орбиты Бора, величина которого впервые была получена Бором из старой теории квантования в 1913 г.

Так как нижняя орбита по теории Бора — круговая, то по этой теории вероятность найти электрон в состоянии $n=1$ отлична от нуля лишь на шаре радиуса $r=r_0$. Согласно же новой квантовой механике она отлична от нуля во всем пространстве. На рис. 33 сопоставлены вероятности по старой теории ($w_{кл}$) и по новой ($w_{кв}$) для состояния $n=1$ атома водорода. Приведенное соответствие между $w_{кл}$ и $w_{кв}$ наблюдается и для других состояний: оно является далеко не полным, что видно уже из того, что в квантовой механике в нижнем состоянии момент импульса $M_l^2 = 0$ $(l=0)$, в то время как по старой теории в этом же состоянии $M_l^2 = \hbar^2$. Несмотря на неполноту указанного соответствия, картина распределения вероятности становится более наглядной и указывает на связь между квантовой и классической механикой, которая и в самом деле существует (ср. гл. VI).

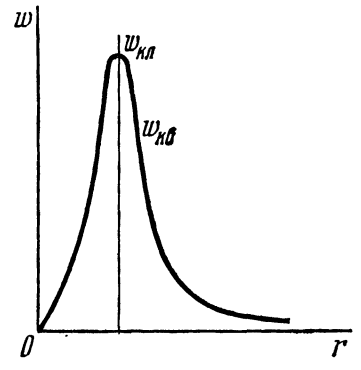


Рис. 33. Сравнение $w_{кл}(r)$ и $w_{кв}(r)$ для состояния $n=1$ $(l=m=0)$.

Обратимся теперь к распределению по углам. Если проинтегрировать (51.11) по r от 0 до ∞, то мы получим вероятность $w_{lm}(\theta, \varphi)\, d\Omega$ того, что электрон окажется лежащим где-то в телесном угле $d\Omega$ (см. рис. 31) около луча (θ, φ). В силу нормировки функций R_{ml} получаем

$$w_{lm}(\theta, \varphi)\, d\Omega = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2\, d\Omega. \tag{51.19}$$

Из вида функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ следует, что вероятность не зависит от угла φ и равна [1])

$$w_{lm}(\theta)\, d\Omega = N_{lm}^2 [P_l^{|m|}(\cos\theta)]^2\, d\Omega. \tag{51.20}$$

Следовательно, распределение по углам обладает симметрией тела вращения около той оси, на которую фиксирована проекция момента импульса (у нас эта ось есть ось OZ).

[1]) N_{lm} — нормировочный множитель, см. дополнение V.

На рис. 34 мы изобразили графики вероятности w_{lm} для различных состояний l, m. При этом принята полярная система координат θ, w_{lm}, так что величина w_{lm} откладывается по радиусу-вектору. Для сравнения приведены орбиты по Бору, расположенные надлежащим образом. При $l=0$, $m=0$ вероятность

$$w_{00}(\theta)=[P_0^0]^2=\frac{1}{4\pi} \tag{51.21}$$

не зависит от угла θ, и поэтому мы имеем сферическую симметрию. Состояние, в котором момент импульса равен нулю ($l=0$),

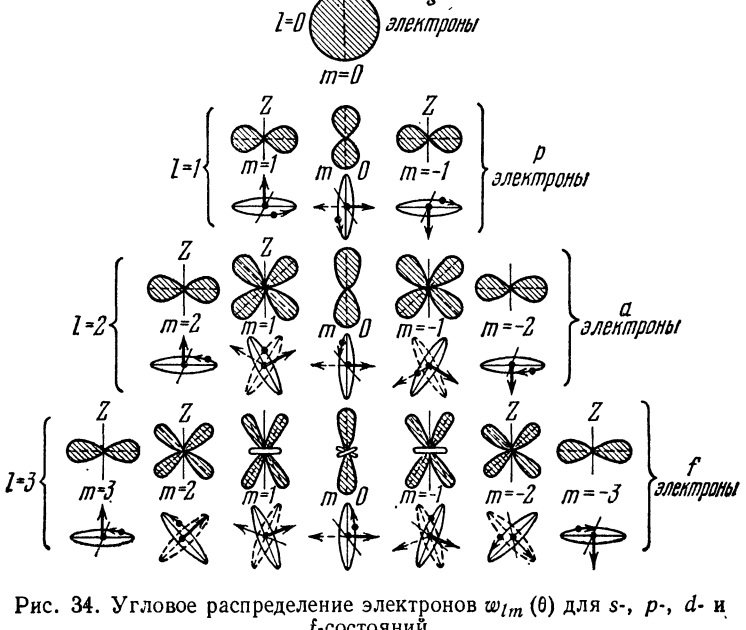


Рис. 34. Угловое распределение электронов $w_{lm}(\theta)$ для s-, p-, d- и f-состояний.

называют s-состоянием, соответствующий терм называют s-термом; s-состояние характеризуется, следовательно, шаровой симметрией. Соответствующих орбит по Бору нет. Это обстоятельство представляло одну из трудностей теории Бора, так как приходилось сопоставлять с оптическим s-термом состояния с $l=1$ ($m=0, \pm 1$), в то время как опыт однозначно показывал, что электрон в s-терме не обладает орбитальным механическим (и магнитным) моментом.

Состояние с $l=1$ ($m=0, \pm 1$) называется p-состоянием, а соответствующий терм — p-термом. Вероятность в этом случае определяется функциями $P_1^1(\cos\theta)$ и $P_1^0(\cos\theta)$. Подставляя

значения этих функций из (25.16), имеем

$$w_{1,\pm 1}(\theta) = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta, \tag{51.22}$$

$$w_{1,0}(\theta) = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta. \tag{51.22'}$$

На рис. 34 изображены вероятности $w_{1,+1}$, $w_{1,0}$, а также соответствующие орбиты по теории Бора. Из рисунков видно, что если по боровской теории в случае, например, $m = \pm 1$ вероятность найти электрон отлична от нуля лишь в плоскости орбит ($\theta = \pi/2$), то по квантовой механике она не равна нулю и для других значений угла θ (на конусах $\theta = \text{const}$). Соответствие замечается в том, что максимум вероятности лежит при $\theta = \pi/2$. Подобное же соответствие имеется и для $m = 0$ (максимум при $\theta = 0$).

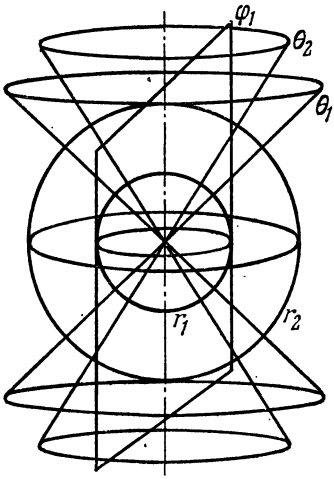


Рис. 35. Узловые поверхности действительной части функции $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$.
$n_r = n - l - 1$ сфер, $l - |m|$ конусов, $|m|$ плоскостей.

Состояние с $l = 2$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2$) называется d-состоянием, а терм — d-термом. На рис. 34 приведена и вероятность w_{21} для $l = 2$, $m = 1$. Из формул для сферических функций (25.16) получим

$$w_{2,1}(\theta) = N_{21}^2 [P_1^2(\cos\theta)]^2 = \frac{15}{8\pi}\sin^2\theta\cos^2\theta. \tag{51.23}$$

При $l = 2$ и $m = 1$ мы имеем по Бору совокупность орбит, нормали к которым образуют конус с осью OZ и углом раствора, равным 60°. На конусе с раствором 60° лежит и максимум вероятности по теории Бора. По квантовой механике этот максимум приходится на угол 45°.

Вид вероятностей $w_{lm}(\theta)$ (рис. 34) позволяет нам создать некоторое представление о форме атома в различных состояниях. Эта форма определяется значением орбитального числа l, а магнитное число m, как видно, определяет ориентацию атома в пространстве.

Из приведенных выражений для вероятностей $w_{lm}(\theta)$ видно, что функция P_l^m с $l = 0$ не имеет узлов, с $l = 1$ и $m = 0$ имеет одну узловую поверхность (плоскость $\theta = \pi/2$), с $l = 2$ и $m = 1$ — опять одну узловую поверхность (плоскость $\theta = \pi/2$). Вообще уравнение $P_l^m(\cos\theta) = 0$ дает $l - |m|$ действительных корней θ_1, θ_2, ..., $\theta_{l-|m|}$. Эти углы и суть углы раствора конусов ($\theta = \text{const}$),

которые образуют узловые поверхности. Часть волновой функции ψ_{nlm}, зависящая от угла φ, именно $e^{im\varphi}$, не имеет узлов, но ее действительная часть $\cos m\varphi$ или мнимая $(i \sin m\varphi)$ имеют m узлов: $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_m$, которые в пространстве дают узловые плоскости, проходящие через полярную ось.

На рис. 35 изображено семейство узловых поверхностей функции ψ_{nlm}, состоящее из сфер (узлы функции R_{nl}), конусов (узлы функции P_l^m) и плоскостей (узлы функции $\cos m\varphi$ или $\sin m\varphi$). Число сфер равно n_r, конусов $l-|m|$ и плоскостей $|m|$. Всего имеется $n_r+l-|m|+|m|=n_r+l=n-l$ узловых поверхностей. Таким образом, мы опять имеем иллюстрацию к общей теореме, упомянутой выше.

Приведенные на рис. 35 узловые поверхности характеризуются той же геометрией, что и узловые поверхности колеблющегося шара. Поэтому функции $\psi_{nlm}(r, 0, \varphi)$ имеют сходство с функциями, изображающими колебание шара, подобно тому как собственные функции осциллятора $\psi_n(x)$ имеют сходство с функциями, изображающими колебание струны.

§ 52. Движение электрона в одновалентных атомах

Существует ряд атомов, имеющих один валентный электрон: это атомы щелочных металлов Li, Na, K, ... Мы будем называть их водородоподобными. В этих атомах имеется группа внутренних электронов, а внешний, валентный электрон движется в поле ядра и этих внутренних электронов.

Строго говоря, мы имеем дело в этом случае с многоэлектронной проблемой. Однако в перечисленных атомах имеется одна особенность, позволяющая приближенно свести задачу к задаче о движении одного электрона в поле центральных сил. Дело в том, что если удалить из такого атома валентный электрон, то оставшиеся электроны образуют электронную оболочку, характерную для инертных газов. Например, ион Li^+ имеет электронную оболочку, аналогичную электронной оболочке атома He. И опыт, и теория показывают, что электронная оболочка инертного газа образует весьма прочную систему, имеющую сферическую симметрию и мало деформирующуюся внешними воздействиями. Поэтому приближенно можно поступить так: считать, что внешний валентный электрон вообще не влияет на внутренние электроны, и таким образом рассматривать движение внешнего электрона в поле ядра и внутренних электронов.

В силу сферической симметрии распределения последних поле, создаваемое ими, будет центральным [1]). Найдем потенциальную

[1]) Подчеркнем еще раз, что это верно лишь приближенно, так как внешний электрон на самом деле будет поляризовать внутреннюю электронную оболочку.

энергию внешнего, валентного электрона $U(r)$ в поле ядра атома и внутренних электронов. Обозначим через $V(r)$ потенциал этого поля, тогда

$$U(r) = -eV(r). \tag{52.1}$$

Пусть, далее, $\rho(r)$ есть средняя плотность электрического заряда, создаваемая внутренними электронами [1]). Тогда полный электронный заряд $[-eN(r)]$, заключенный внутри сферы радиуса r, будет равен

$$-eN(r) = 4\pi \int_0^r \rho(r)\, r^2\, dr. \tag{52.2}$$

Учитывая еще заряд ядра $+eZ$, мы можем представить полный заряд в рассматриваемой сфере в виде

$$eZ^*(r) = e[Z - N(r)], \tag{52.3}$$

где через Z^* обозначен эффективный номер ядра на расстоянии r. Отсюда по теореме Гаусса получаем, что поле $\mathscr{E}_r$ равно

$$\mathscr{E}_r(r) = \frac{eZ^*(r)}{r^2}, \tag{52.4}$$

а потенциал $V(r)$ равен

$$V(r) = -e \int_\infty^r \frac{Z^*(r)}{r^2}\, dr. \tag{52.5}$$

Из (52.3) следует, что действие электронной оболочки сводится к *экранированию* поля ядра $\frac{eZ}{r^2}$, причем это экранирование различно для различных расстояний от ядра. Вблизи ядра его поле не экранируется.

В самом деле, при $r \to 0$

$$\lim_{r\to 0} \frac{eN(r)}{r^2} = -4\pi\rho(0) \lim_{r\to 0} \frac{1}{r^2} \int_0^r r^2\, dr = 0.$$

Поэтому в этой области

$$\mathscr{E}_r = \frac{eZ}{r^2},$$

а потенциал

$$V(r) = \frac{eZ}{r} + \text{const}. \tag{52.6}$$

---

[1]) Вероятность $\rho(r)$ может быть вычислена методами квантовой механики. Так, для Li^+ речь будет идти о движении двух электронов в поле ядра. Задача здесь такова же, как и в случае атома He. Последняя рассмотрена в § 121. Кроме того, $\rho(r)$ может быть измерена и экспериментально (см. § 79).

Напротив, в областях $r \gg a$, где a — радиус электронной оболочки,

$$N(r)_{r \gg a} = N,$$

где N — полное число электронов в оболочке, имеем

$$\mathscr{E}_r = \frac{e(Z-N)}{r^2},$$

и потенциал будет равен

$$V(r) = \frac{e(Z-N)}{r}, \tag{52.7}$$

что соответствует потенциалу ядра, заряд которого уменьшен на заряд электронов оболочки.

Часто, делая еще более грубое приближение, пренебрегают зависимостью эффективного номера $Z^*(r)$ от r и берут какое-нибудь наиболее подходящее постоянное значение для

$$Z^* = Z - N(r_0). \tag{52.8}$$

Однако такое приближение очень грубо и не ведет к хорошим результатам [1]). Полученная нами потенциальная энергия $U(r) = -eV(r)$ для валентного электрона водородоподобного атома принадлежит к классу рассмотренных в § 50 (полюс порядка $1/r$). Так как $N < Z$, то мы имеем дело со случаем притяжения. Отсюда следует, что энергетический спектр водородоподобного атома будет состоять из непрерывного спектра ($E > 0$), отвечающего ионизованному атому, и дискретного ($E < 0$), образующего совокупность квантовых уровней атома.

Мы не будем заниматься решением радиального уравнения (49.5) для этого вида потенциальной энергии. Оно может быть решено лишь численным интегрированием. Ограничимся лишь изложением результатов.

Самым существенным обстоятельством является то, что энергия E зависит в этом случае не только от главного квантового числа n, но и от радиального n_r. Это нетрудно понять. В уравнение (49.5) для функций R, из которого определяются и квантовые уровни E_n, входит орбитальное квантовое число l. Поэтому E будет, вообще говоря, зависеть от числа l. Кроме того, значение E зависит от номера собственной функции уравнения (49.5), т. е. от радиального числа n_r. Таким образом, в общем случае собственные значения E зависят от двух квантовых чисел, n_r и l, или так как $n = n_r + l + 1$, то можно сказать, что они зависят от n и l. Следовательно, полная нумерация уровней и собственных

[1]) Конечно, применимость или неприменимость того или иного приближения зависит еще и от того, какую степень точности желают получить.

функций будет такая:

$$\left.\begin{aligned} &\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \ldots, n-1, \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\quad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l, \\ &E = E_{nl}, \qquad\qquad\qquad\quad n = 1, 2, 3, \ldots, \end{aligned}\right\} \tag{52.9}$$

а не E_n, как в случае кулоновского поля. То, что в кулоновском поле энергия зависит лишь от n, есть специальная особенность этого поля, которая имеет свои основания[1]). В случае кулоновского поля числа n_r и l входят в выражение энергии в виде суммы $n = n_r + l + 1$.

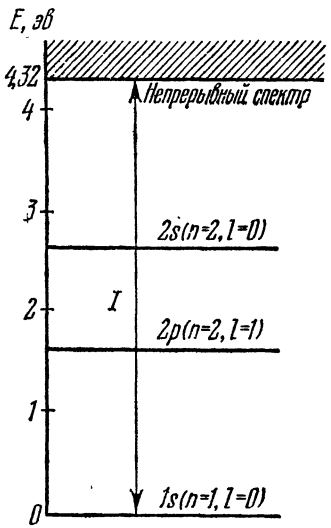


Рис. 36. Снятие «l»-вырождения в одновалентных атомах.

Приведены три первых уровня атома калия. Уровни $2p$, $2s$, сливающиеся в водороде, в калии разделены.

Таким образом, в кулоновском поле, как уже и отмечалось, имеет место *вырождение* («l»-вырождение), заключающееся в том, что энергия при заданном главном числе n не зависит от величины момента импульса (l). В общем случае центрального поля $U(r)$ это «l»-вырождение снято, и термы с одним и тем же главным квантовым числом n, но разными орбитальными числами l имеют разные величины. На рис. 36 приведены уровни для одновалентного атома калия. Как видно, например, главному числу $n = 2$ принадлежат два уровня $l = 0$ (s-терм) и $l = 1$ (p-терм). В случае водорода эти уровни сливаются вместе.

Что касается магнитного квантового числа m, то оно, как уже объяснялось, определяет ориентацию атома в пространстве, и поэтому энергия атома (в отсутствие внешних полей) не может зависеть от этого числа.

§ 53. Токи в атомах. Магнетон

Вычислим плотность электрического тока, текущего в атоме, если электрон находится в стационарном состоянии, с определенным значением проекции момента импульса $M_z = \hbar m$. Волновая функция такого состояния равна

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\, P_l^{|m|}(\cos\theta)\, e^{im\varphi}. \tag{53.1}$$

---

[1]) См. В. А. Фок, ДАН, № 2, 169 (1935).

Согласно (29.11) плотность электрического тока в состоянии ψ_{nlm} будет выражаться формулой

$$\mathbf{J} = -\frac{ie\hbar}{2\mu}\{\psi_{nlm}\nabla\psi^*_{nlm} - \psi^*_{nlm}\nabla\psi_{nlm}\} \tag{53.2}$$

(мы берем перед e знак $-$, считая заряд электрона равным $-e$, $e = 4{,}778 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ. Удобно найти вектор $\mathbf{J}$ в сферических координатах r, θ, φ. Для этого заметим, что в сферической системе проекции оператора градиента ∇ суть $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}$, $\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$. Следовательно, проекции вектора $\mathbf{J}$ на радиус, меридиан и широту равны соответственно

$$J_r = -\frac{ie\hbar}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{\partial\psi^*_{nlm}}{\partial r} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial r}\right) = 0, \tag{53.3}$$

$$J_\theta = -\frac{ie\hbar}{2\mu r}\left(\psi_{nlm}\frac{\partial\psi^*_{nlm}}{\partial\theta} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial\theta}\right) = 0, \tag{53.4}$$

$$J_\varphi = -\frac{ie\hbar}{2\mu r\sin\theta}\left(\psi_{nlm}\frac{\partial\psi^*_{nlm}}{\partial\varphi} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial\varphi}\right) = -\frac{e\hbar m}{\mu r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2. \tag{53.5}$$

Первые два результата получаются сразу, если вспомнить, что $P_l^{|m|}$ и R_{nl} суть действительные функции переменных θ и r, а последний следует из того, что ψ_{nlm} пропорциональна $e^{im\varphi}$. Таким образом, в стационарных состояниях проекции тока на радиус и меридиан равны нулю (что очевидно и из геометрических соображений; если, например, $J_r \neq 0$, то заряды будут либо растекаться, либо накапливаться) и ток течет вдоль широтных кругов (рис. 37). Это течение вполне соответствует среднему току по классической механике для совокупности орбит, имеющих один и тот же полный момент импульса $\mathbf{M}^2$ и одну и ту же проекцию этого момента M_z на ось OZ.

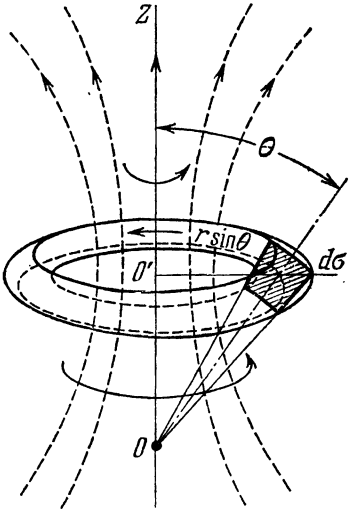


Рис. 37. Токи в атоме при заданных вращательном моменте $\mathbf{M}^2$ и его проекции M_z.

Теперь, основываясь на формуле (53.5) для плотности тока, нетрудно найти магнитный момент $\mathfrak{M}_z$ атома. Сила тока dI, протекающего через площадку $d\sigma$, направленную в меридиональной плоскости (рис. 37), равна

$$dI = J_\varphi\, d\sigma. \tag{53.6}$$

Магнитный момент, создаваемый этим током, равен

$$d\mathfrak{M}_z = \frac{dIS}{c} = \frac{J_\varphi S\, d\sigma}{c}, \tag{53.7}$$

где S — площадь, обтекаемая током dI. Эта площадь равна $\pi r^2 \sin^2\theta$ (см. рис. 37). Поэтому

$$d\mathfrak{M}_z = \frac{\pi r^2 \sin^2\theta}{c} J_\varphi\, d\sigma = -\frac{\pi r^2 \sin^2\theta}{c} \frac{e\hbar m}{\mu r \sin\theta} |\psi_{nlm}|^2\, d\sigma. \tag{53.8}$$

Чтобы получить полный момент $\mathfrak{M}_z$, следует просуммировать магнитные моменты по всем трубкам тока. Тогда получим

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \int 2\pi r \sin\theta\, d\sigma\, |\psi_{nlm}|^2. \tag{53.9}$$

Но $2\pi r \sin\theta\, d\sigma$ есть объем трубки. Так как внутри трубки величина $|\psi_{nlm}|^2$ постоянна, то интеграл в (53.9) есть просто интеграл от $|\psi_{nlm}|^2$ по всему объему. Этот интеграл в силу нормировки равен 1, следовательно, проекция магнитного момента на ось имеет значение

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} = -\mathfrak{M}_B m, \tag{53.10}$$

где

$$\mathfrak{M}_B = \frac{e\hbar}{2\mu c} = 9{,}27 \cdot 10^{-21}\ \frac{эрг}{гс} \tag{53.11}$$

т. е. она имеет квантовое значение, равное *целому числу магнетонов Бора* $\mathfrak{M}_B$ (см. § 3). Знак минус обусловлен отрицательным зарядом электрона.

Произведенный расчет показывает, таким образом, что в состояниях с $M_z \neq 0$ в атоме течет электрический ток. Этот ток создает магнитный момент (53.10), так что атом представляет собой в целом магнитный диполь. Отношение проекции магнитного момента $\mathfrak{M}_z$ к проекции механического момента M_z равно

$$\frac{\mathfrak{M}_z}{M_z} = -\frac{e}{2\mu c} \tag{53.12}$$

и в точности совпадает с отношением этих величин о классической теории для заряда $-e$ с массой μ, движущегося по замкнутой орбите. Заметим, что, поскольку ось OZ ничем не выделена, такое же отношение получится и для проекций $\mathfrak{M}$ и $\mathbf{M}$ на любое направление. Поэтому (53.12) следует толковать в том смысле, что отношение вектора магнитного момента $\mathfrak{M}$ к вектору $\mathbf{M}$ механического момента равно $-\frac{e}{2\mu c}$.

§ 54. Квантовые уровни двухатомной молекулы

Обратимся к молекуле, образованной из двух атомов A и B с массами m_A и m_B. Потенциальная энергия в функции расстояния между атомами r пусть будет $V(r)$. Эта энергия имеет вид, приведенный на рис. 38. Мы ограничимся рассмотрением только относительного движения атомов A и B. Из классической механики известно, что относительное движение двух частиц с энергией взаимодействия $U(r)$ происходит, как движение материальной точки с приведенной массой μ:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \qquad (54.1)$$

в поле центральной силы $U(r)$, а общее поступательное движение — как свободное движение материальной точки с массой $m_A + m_B$. Такое же положение вещей имеет место, как будет доказано в § 104, и в квантовой механике. Опираясь на это обстоятельство, мы можем написать оператор полной энергии для относительного движения атомов A и B в виде

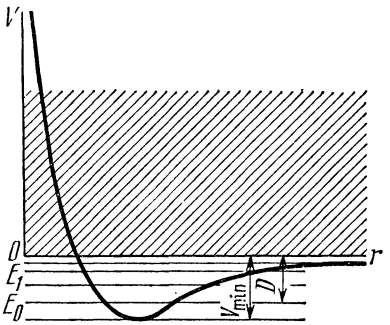


Рис. 38. Потенциальная энергия для атомов двухатомной молекулы и энергетический спектр.

Для $E > 0$ спектр непрерывен, для $E < 0$ имеет место система уровней $E_0 < E_1 < \ldots$

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{\hat{\mathbf{M}}^2}{2\mu r^2} + U(r), \qquad (54.2)$$

где r есть расстояние между атомами, а углы θ и φ (входящие в $\hat{\mathbf{M}}^2$) определяют направление линии, соединяющей A и B.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний будет таково же, как и (49.2). Волновую функцию можно опять искать в виде

$$\left.\begin{aligned} \psi(r, \theta, \varphi) &= R(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi), \\ R &= \frac{u}{r}, \end{aligned}\right\} \qquad (54.3)$$

причем для u будем иметь уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r)\right]u = Eu. \qquad (54.4)$$

Член $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$ можно рассматривать как дополнительную потенциальную энергию, так что всю потенциальную энергию для

движения по радиусу можно определить в виде

$$W_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \tag{54.5}$$

и переписать уравнение (54.4) в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + W_l(r)\,u = Eu. \tag{54.4'}$$

График функции $W_l(r)$ для разных l изображен на рис. 39. В отсутствие вращения ($l=0$) $W_0(r) = U(r)$, и мы имеем случай, рассмотренный в § 49 (рис. 29). Если вращение не сильно (l невелико), то $W_l(r)$ все еще не сильно отличается от $U(r)$. Последняя кривая лишь несколько искажается. Если, наконец, l очень велико, то кривая $W_l(r)$ принимает вид, приведенный на рис. 39 (случай $l \gg 1$). Мы знаем, что для $l=0$ молекула имеет дискретный спектр при $E<0$ и непрерывный при $E>0$. При сильном вращении $W_l(r)$ всюду положительно. Тогда из доказанной в § 49 теоремы следует, что $E>0$ и, следовательно, спектр будет непрерывным. Молекула будет диссоциировать на атомы A и B. Эта диссоциация является результатом действия центробежной силы, которая развивается при вращении молекулы.

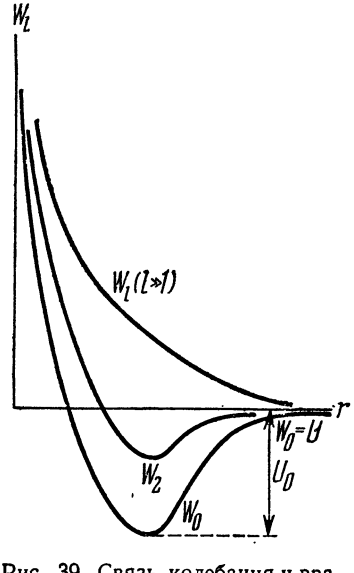


Рис. 39. Связь колебания и вращения в двухатомной молекуле.

Рассмотрим случай, когда вращение невелико, так что W_l мало отличается от $U(r)$ — по крайней мере в области минимума $U(r)$ ($r=r_l$). Разложим $W_l(r)$ по степеням отклонения от положения равновесия $r-r_l$. Положение равновесия r_l зависит от l и определится из минимума $W_l(r)$:

$$\frac{dW_l}{dr} = \frac{dU}{dr} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{\mu r^3} = 0. \tag{54.6}$$

Отсюда находим $r=r_l$. Далее имеем

$$W_l(r) = W_l(r_l) + \frac{1}{2}\frac{d^2W_l(r)}{dr^2}(r-r_l)^2, \tag{54.7}$$

причем

$$W_l(r_l) = U(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_l^2}. \tag{54.8}$$

Введем обозначения:

$$\left(\frac{d^2W_l}{dr^2}\right)_{r=r_l}=\mu\omega_l^2,\quad \mu r_l^2=I_l,\quad x=r-r_l. \tag{54.9}$$

Подстановка $W_l(r)$ из (54.7) в (54.4′) в обозначениях (54.9) дает

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dx^2}+\left(U(r_l)+\frac{\hbar^2l(l+1)}{2I_l}+\frac{1}{2}\mu\omega_l^2x^2\right)u=Eu. \tag{54.5′}$$

Обозначая через E' величину

$$E'=E-U(r_l)-\frac{\hbar^2l(l+1)}{2I_l}, \tag{54.10}$$

мы перепишем уравнение (54.5′) в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dx^2}+\frac{1}{2}\mu\omega_l^2x^2u=E'u. \tag{54.5″}$$

Это — уравнение для стационарных состояний осциллятора (47.3), обладающего собственной частотой ω_l. Согласно (47.10) его собственные значения E' суть

$$E'_n=\hbar\omega_l\left(n+\frac{1}{2}\right),\qquad n=0,\ 1,\ 2,\ \ldots, \tag{54.11}$$

а собственные функции, согласно (47.11),

$$u_n(x)=e^{-1/2\xi^2}H_n(\xi),\quad \xi=\frac{x}{x_0}. \tag{54.12}$$

Находим полную внутреннюю энергию молекулы (пользуясь (54.10))

$$E_{nl}=U(r_l)+\hbar\omega_l\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{\hbar^2l(l+1)}{2I_l}, \tag{54.13}$$

$$n=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{54.13′}$$

Собственные функции молекулы будут

$$\psi_{nlm}(r,\ \theta,\ \varphi)=\frac{1}{r}u_n(r)\,Y_{lm}(\theta,\ \varphi). \tag{54.14}$$

Эти волновые функции описывают вращение молекулы и ее колебания. Энергия молекулы E_{nl} оказывается равной сумме энергии колебаний с частотой ω_l и энергии вращения молекулы

$$E_l=\frac{\hbar^2l(l+1)}{2I_l}. \tag{54.15}$$

Имея в виду, что $\hbar^2l(l+1)$ есть квадрат момента импульса M_l^2, мы видим, что *выражение для энергии вращения молекулы в квантовой механике таково же, как и в классической,* так как, согласно

(54.9), I_l есть момент инерции молекулы [1]). Формула (54.15) показывает, что энергия вращения квантуется, причем расстояние между соседними уровнями равно

$$\Delta E_l = \frac{\hbar^2}{I}(l+1) \tag{54.16}$$

(если пренебрегать слабой зависимостью момента инерции от l, т. е. растяжением молекулы под влиянием центробежной силы).

Полученные нами решения, конечно, приближенны. Мы пренебрегли ангармоничностью колебаний молекулы, отбросив высшие члены в разложении $W_l(r)$ по степеням $r - r_l$. Это допустимо, если отклонения $r - r_l$ малы в сравнении с расстоянием между атомами r_l (или r_0). Из теории осциллятора следует, что среднее значение $\overline{x^2} = \frac{\hbar}{\mu\omega_0}\left(n+\frac{1}{2}\right)$ (чтобы в этом убедиться, достаточно вычислить матричный элемент x^2_{mn}, пользуясь матрицей x_{mn} (48.8)). Поэтому

$$|\bar{x}| = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}\sqrt{n+\frac{1}{2}},$$

и условие справедливости нашего приближения может быть написано в виде

$$\frac{|\bar{x}|}{r_0} \ll 1 \text{ или } \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}\sqrt{n+\frac{1}{2}} \ll r_0, \tag{54.17}$$

т. е. приближение тем лучше, чем больше масса атомов молекулы, чем больше частота колебаний ω_0 и чем больше расстояние между атомами r_0. Кроме того, уровень колебаний должен быть не очень высок (n мало). При больших n и l связь между колебаниями и вращением молекулы становится сильной, и все наше приближение делается несостоятельным. Напротив, при малых n и l мы можем вообще пренебречь зависимостью r_l от l и брать вместо I_l и ω_l, I_0 и ω_0 для $l=0$.

Величины I_0 и ω_0 обычно таковы, что «квант» энергии колебаний $\hbar\omega_0$ гораздо больше «кванта» энергии вращения $\hbar^2/2I$. Так, например, для молекулы водорода

$$\hbar\omega_0 = 8{,}75\cdot 10^{-13}\ эрг, \quad \frac{\hbar^2}{2I} = 1{,}15\cdot 10^{-14}\ эрг.$$

Благодаря этому обстоятельству энергетический спектр молекулы состоит из системы уровней колебательных (разные значения числа n) и вращательных (разные l), последние лежат очень близко друг к другу. Схема энергетического спектра молекулы приведена на рис. 40. Пунктирная линия на границе с непре-

[1]) Напомним, что по классической механике энергия вращения равна $M^2/2I$.

рывным спектром есть $E=0$ и соответствует энергии диссоциирующей молекулы. Это значение энергии может быть достигнуто при любом n для достаточно больших l.

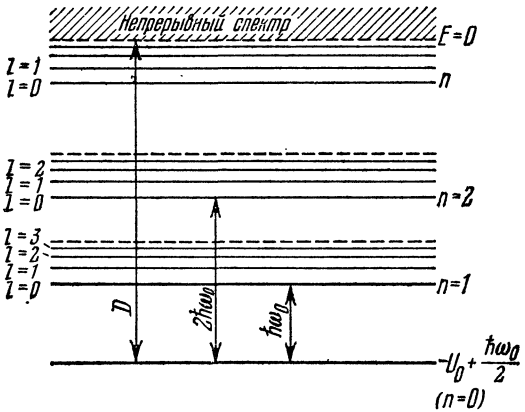


Рис. 40. Схема вибрационных n и ротационных l уровней двухатомной молекулы.

Энергия диссоциации молекулы D, находящейся в нормальном состоянии ($n=l=0$), равна, как было показано в § 49,

$$D=U_0-\frac{\hbar\omega_0}{2}. \tag{54.18}$$

Важнейшая область явлений, в которой обнаруживается квантование движения молекулы, — это спектры молекул. Пусть возможные уровни энергии электрона в молекуле суть E_N. Тогда полная энергия молекулы и ее оптического электрона равна

$$E=E_N+\hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{\hbar^2}{2I}l\,(l+1)+\text{const}. \tag{54.19}$$

Написав в таком виде энергию, мы предполагаем, что связь между движением электронов и движением атомов в молекуле слаба, так что приближенно можно представить энергию в виде суммы энергии электрона и энергии атомов. Тем не менее эта связь все же существует, и даже при слабой связи изменение состояния электрона (переход с уровня E_N на другой E'_N) будет сопровождаться изменением состояния атомов. Поэтому, если молекула поглощает квант света $\hbar\omega$, то *часть этой энергии пойдет на возбуждение электрона, а другая часть на возбуждение движения атомов молекулы*. Обратно, квант частоты $\hbar\omega$ может быть излучен не только за счет энергии электрона, но и за счет энергии движения атомов молекулы. Поэтому, чтобы получить частоты ω излучаемого и поглощаемого молекулой света, в

правиле частот Бора

$$\hbar\omega = E' - E$$

следует под E понимать энергию всей молекулы в целом. Подставляя сюда E из (54.19), получим

$$\hbar\omega = E_{N'} - E_N + \hbar\omega_0 (n' - n) + \frac{\hbar^2}{2I}[l'(l'+1) - l(l+1)]. \quad (54.20)$$

Обозначая частоту $\frac{E_{N'} - E_N}{\hbar}$, обусловленную переходами электрона, через $\nu^0_{N'N}$, мы можем переписать (54.20) в виде

$$\omega = \nu^0_{N'N} + \omega_0 (n' - n) + \frac{\hbar}{2I}\left[\left(l' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2\right]. \quad (54.21)$$

$\nu^0_{N'N}$ обычно гораздо больше ω_0 и тем более $\frac{\hbar}{2I}$. Поэтому рядом со спектральной линией, отвечающей чисто электронному переходу (частота $\nu^0_{N'N}$), при наблюдении в спектроскоп будет наблюдаться ряд линий, очень близких, почти сливающихся друг с другом[1]). Такой спектр называют полосатым. Он характерен для двухатомных молекул (атомы имеют спектр, состоящий из довольно далеко отстоящих друг от друга линий, иногда, правда, расщепляющихся на небольшое число соседних). Линии в полосах обусловлены изменением вращательного движения молекул. Поэтому эти полосы часто называют ротационными. Кроме линий, обусловленных изменением вращения (число l), будут получаться линии, обусловленные изменением колебательного движения (число n). Эти линии часто называют вибрационными.

Таким образом, сложность молекулярных спектров обусловливается тем, что в обмене энергией молекулы со светом участвует, вообще говоря, вся молекула в целом: не только состояния оптического электрона, но и состояния колебания и вращения молекулы претерпевают изменение. Теория молекулярных спектров образует в настоящее время довольно широко разработанную, но все же далеко не законченную область атомной механики.

Помимо молекулярных спектров квантовый характер движения молекулы обнаруживается на теплоемкости двухатомных газов. Согласно классической теории теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы, равна $^1/_2 k$, где k — постоянная Больцмана, равная $1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*. Двухатомная молекула имеет всего шесть степеней свободы, поэтому по классической теории ее теплоемкость должна быть постоянной и равняться[2]) $^7/_2 k$.

---

[1]) Конечно, будут эти линии сливаться или нет, — зависит от разрешающей силы спектроскопа.

[2]) Одна из степеней свободы колебательная и на нее приходится, из-за равенства кинетической и потенциальной энергий, не $^1/_2 k$, а $2 \cdot {}^1/_2 k$.

Между тем опыт показывает, что при средних температурах теплоемкость действительно постоянна, но равна $^5/_2 k$, а при низких падает до $^3/_2 k$. Этот факт находит полное объяснение в квантовой теории.

Если при температуре T средняя энергия поступательного движения молекулы $^3/_2 kT$ меньше $\hbar\omega_0$, то колебания молекулы не возбуждаются (точнее, возбуждаются редко). Молекулу можно рассматривать в этом случае как жесткую и считать число ее степеней свободы равным как бы не 6, а 5. Говорят, что колебание «замерзает». Температура «замерзания» T_v, очевидно, определится из неравенства

$$^3/_2 kT_v \leqslant \hbar\omega_0. \qquad (54.22)$$

Для H_2 температура «замерзания» $T_v = 4300°$. Большой величиной T_v объясняется, что при обычных температурах теплоемкость двухатомных газов равна $^5/_2 k$.

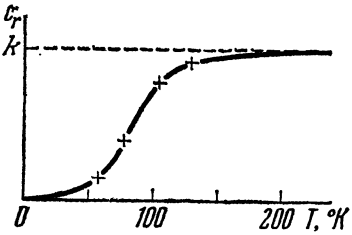


Рис. 41. Теплоемкость молекулы H_2, приходящаяся на долю вращательных степеней свободы.

С понижением температуры наступит момент, когда поступательная энергия окажется меньшей «кванта вращения» $\hbar^2/2I$, тогда и вращение не будет возбуждаться и выпадет из теплового баланса. Вращение «замерзнет». Температура «замерзания» вращения T_r определится из неравенства

$$\frac{3}{2} kT_r \leqslant \frac{\hbar^2}{2I}. \qquad (54.23)$$

Для $T \ll T_r$ теплоемкость вращения равна нулю. Остается только теплоемкость поступательного движения $^3/_2 k$.

На рис. 41 приведена зависимость теплоемкости вращения c_r от температуры. Как видно, согласие между квантовой теорией и опытом полное. Пунктиром изображена теплоемкость по классической теории. При низкой температуре классическая теория противоречит опыту.

§ 55. Движение электрона в периодическом поле

К числу важных случаев движения относится движение электрона в периодическом потенциальном поле $U(x, y, z)$. Если поле имеет период a — в направлении OX, b — в направлении OY и c — в направлении OZ, то это свойство периодичности может быть выражено равенствами

$$U(x+a, y, z) = U(x, y, z), \qquad (55.1)$$
$$U(x, y+b, z) = U(x, y, z), \qquad (55.1')$$
$$U(x, y, z+c) = U(x, y, z). \qquad (55.1'')$$

Такое периодическое поле реализуется внутри идеальных кристаллов, где ионы и вместе с тем и средний электрический заряд распределены периодически. Потенциал электрического поля будет, конечно, также периодической функцией координат x, y, z. Если внутрь такого кристалла ввести электрон, то он будет иметь периодическую потенциальную энергию вида (55.1).

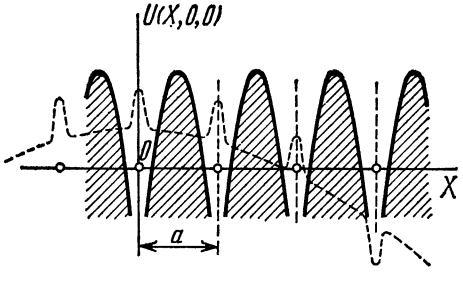


Рис. 42 Кривая потенциальной энергии электрона в кристалле.

Пунктиром изображена волновая функция (модулированная волна).

Строго говоря, в этом случае мы имеем дело с проблемой многих электронов. Замена такой проблемы более простой задачей о движении одного электрона во внешнем поле является приближением. Оно, наверно, справедливо для больших скоростей рассматриваемого электрона (и до той поры, пока нас не интересуют неупругие столкновения электрона). Что же касается применения такого приближения к движению электронов самого кристалла, то до сих пор не дано обоснования такой возможности, хотя вытекающие из расчетов следствия позволяют истолковать множество явлений.

На рис. 42 изображена потенциальная энергия электрона в кристалле в функции x при условии, что ось OX проходит через центры атомов, образующих кристалл. В точках $\ldots -2a$, $-a$, 0, $+a$, $+2a$, $\ldots$ расположены центры атомов. В этих точках U имеет полюс первого порядка $\left(-\frac{e^2Z}{r}\right)$.

Для выяснения возможных уровней энергии электрона в периодическом поле и собственных функций энергии нужно решить уравнение Шредингера, которое мы возьмем сначала в «x»-представлении. Это уравнение имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi, \qquad (55.2)$$

где μ — масса электрона, а U — потенциальная энергия, подчиняющаяся условию периодичности (55.1). Ставя себе целью лишь выяснение самых основных свойств движения в периодическом поле, мы ограничимся одним измерением. Тогда вместо (55.1) и (55.2) будем иметь

$$U(x+a) = U(x), \qquad (55.1''')$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi. \qquad (55.2')$$

Для исследования этого уравнения перейдем к «p»-представлению. Положим для этой цели

$$\psi(x)=\int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\,dk,\quad k=k_x=\frac{p_x}{\hbar},\tag{55.3}$$

где p_x — импульс по оси OX. Соответственно разложим потенциальную энергию U в ряд Фурье

$$U(x)=\sum_{-\infty}^{+\infty} U_n e^{-\frac{2\pi i n x}{a}},\quad U_n=U^*_{-n}.\tag{55.4}$$

Коэффициенты этого ряда U_n суть не что иное, как $U(x)$ в «p»-представлении. Подставим (55.3) и (55.4) в (55.2′):

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_{-\infty}^{+\infty} k^2 c(k)\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\,dk+\sum_{-\infty}^{+\infty} U_n\int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\frac{e^{i\left(k-\frac{2\pi n}{a}\right)x}}{\sqrt{2\pi}}\,dk=$$
$$=E\int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\,dk.\tag{55.5}$$

Умножая это уравнение на $\frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{2\pi}}$ и интегрируя по x от $-\infty$ до $+\infty$, мы получим δ-функции:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_{-\infty}^{+\infty} k^2 c(k)\,\delta(k-k')\,dk+\sum_{-\infty}^{+\infty} U_n\int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\,\delta\left(k-\frac{2\pi n}{a}-k'\right)dk=$$
$$=E\int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\,\delta(k-k')\,dk.\tag{55.5′}$$

Выполняя, наконец, интегрирование по k и меняя обозначение k' на k, получаем

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}k^2 c(k)+\sum_{-\infty}^{+\infty} U_n c\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)=Ec(k).\tag{55.6}$$

Это уравнение есть не что иное, как уравнение (55.2′) в «p»-представлении. Особенностью его является то, что в него входят лишь те $c(k)$, аргументы которых отличаются друг от друга величиной $2\pi n/a$ ($n=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots$).

Величины $c(k)$, $c(k+2\pi n/a)$ суть неизвестные, которые нам нужно вычислить. Все они связаны между собой уравнениями вида (55.6), которые легко получить, если менять в (55.6) k на $k+2\pi m/a$, где m — целое число. Перенося в (55.6) член с E налево, мы без труда можем написать уравнения для всех связанных

между собою функций $c(k+2\pi m/a)$:

$$\left.\begin{aligned}
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&m=+1,\quad \left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(k+\frac{2\pi}{a}\right)^2-E\right]c\left(k+\frac{2\pi}{a}\right)+\\
&\qquad\qquad+\sum_{-\infty}^{+\infty}U_n c\left(k+\frac{2\pi}{a}+\frac{2\pi n}{a}\right)=0,\\
&m=0,\quad \left[\frac{\hbar^2}{2\mu}k^2-E\right]c(k)+\sum_{-\infty}^{+\infty}U_n c\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)=0,\\
&m=-1,\quad \left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)^2-E\right]c\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)+\\
&\qquad\qquad+\sum_{-\infty}^{+\infty}U_n c\left(k-\frac{2\pi}{a}+\frac{2\pi n}{a}\right)=0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\text{ и т. д.}
\end{aligned}\right\}\qquad(55.7)$$

Это — система алгебраических линейных однородных уравнений для бесконечного числа неизвестных $c\left(k+\frac{2\pi m}{a}\right)$ ($m=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots$). Для того чтобы эта система имела отличные от нуля решения, необходимо, чтобы ее определитель Δ равнялся нулю. Этот определитель зависит от E и k (и всех коэффициентов U_n) и является вообще трансцендентной функцией от E. Поэтому уравнение

$$\Delta(E,\ k)=0 \qquad (55.8)$$

имеет бесконечное число корней $E=E_1,\ E_2,\ \ldots,\ E_j,\ \ldots$, каждый из которых является функцией волнового числа k. Отсюда следует, что энергетический спектр частицы, движущейся в периодическом поле, будет состоять из отдельных областей

$$E=E_j(k),\qquad j=1,\ 2,\ 3,\ \ldots, \qquad (55.9)$$

в каждой из которых энергия есть функция волнового числа k. Эти области называются зонами дозволенной энергии или просто зонами.

Покажем, что в пределах каждой зоны энергия есть периодическая функция волнового числа k с периодом $2\pi/a$. Для доказательства заменим в системе уравнений (55.7) всюду k на $k\pm 2\pi/a$. Тогда, как непосредственно видно из (55.7), такая замена означает просто иной порядок написания уравнения (55.7), т. е. система уравнений переходит сама в себя. Поэтому и корни E_j останутся неизменными, так что

$$E_j\left(k\pm\frac{2\pi}{a}\right)=E_j(k). \qquad (55.10)$$

Таким образом, *энергия есть в самом деле периодическая функция* k и, следовательно, может быть выражена рядом Фурье

$$E_j(k) = \sum_{m=0}^{\infty} E_{jm} \cos(mak), \tag{55.11}$$

где коэффициенты E_{jm} зависят лишь от вида потенциальной энергии $U(x)$, т. е. от U_n [1]).

На рис. 43 приведены типичные кривые зависимости $E_j(k)$ для двух первых зон E_1 и E_2. В первой зоне энергия меняется

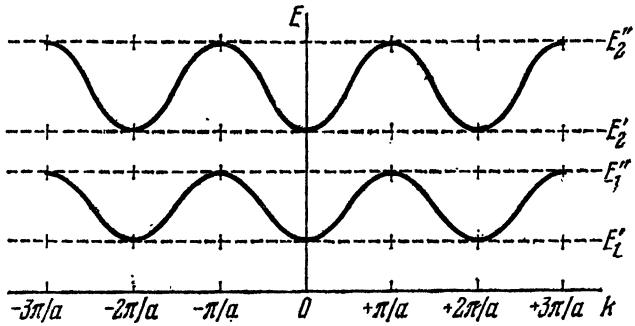


Рис. 43. Энергетический спектр и энергия в функции волнового числа k для электрона, движущегося в периодическом поле.

от минимального значения E_1' до максимального E_1'', во второй — от E_2' до E_2''. Интервал E от E_1'' до E_2' не реализуется и образует запрещенную зону. Таким образом, спектр состоит из отрезков непрерывного спектра (полос) от E_1' до E_1'', от E_2' до E_2'' и т. д. Как правило, запрещенные области суживаются по мере увеличения номера зоны, вплоть до слияния в непрерывный спектр в пределе $j = \infty$.

Общий вид собственных функций может быть также легко получен. Каждому собственному значению $E = E_j(k)$ принадлежит определенное решение системы (55.7). Данному значению $E_j(k)$ принадлежит $c_j(k)$ с вполне определенным значением k, либо отличающимся от него на целое число $2\pi/a$. Если мы хотим записать $c_j(k)$ в виде одной функции, то мы можем это сделать с помощью

---

[1]) Мы написали ряд по косинусу. Общий ряд Фурье содержит как косинусы, так и синусы. Однако легко видеть из (55.7), что замена k на $-k$ не может изменить коэффициентов уравнения (55.7). При такой замене они опять переходят сами в себя. Поэтому E должно быть четной функцией k.

δ-функций следующим образом:

$$c_{jk}(k') = c_j(k') \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(k + \frac{2\pi n}{a} - k'\right). \qquad (55.12)$$

Это и есть решение, принадлежащее собственному значению $E_j(k)$ и взятое в «p»-представлении (так как $k' = p'/\hbar$). Отсюда получим ψ в «x»-представлении:

$$\psi_{jk}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c_{jk}(k') \frac{e^{ik'x}}{\sqrt{2\pi}} dk' =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_j(k')\, \delta\left(k + \frac{2\pi n}{a} - k'\right) \frac{e^{ik'x}}{\sqrt{2\pi}} dk'.$$

Производя здесь интегрирование по k', получим

$$\psi_{jk}(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_j\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right) \frac{e^{i\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)x}}{\sqrt{2\pi}}. \qquad (55.13)$$

Вынося здесь e^{ikx} за знак суммирования, получим

$$\psi_{jk}(x) = e^{ikx} u_{ik}(x), \qquad (55.14)$$

где $u_{ik}(x)$ есть некоторая периодическая функция x с периодом a:

$$u_{jk}(x + a) = u_{jk}(x). \qquad (55.15)$$

$\psi_{jk}(x)$ в уравнении (55.14) есть собственная функция оператора энергии в «x»-представлении, относящаяся к собственному значению $E_j(k)$, т. е. к j-й зоне и волновому числу, равному k. Она представляет собой *плоскую волну* (e^{ikx}), *модулированную в такт периодичности потенциальной энергии*. На рис. 42 изображена действительная часть такой функции (пунктирная кривая). Точками на оси OX отмечены положения ядер атомов (полюсы функции $U(x)$). Около этих точек функция $\psi_{jk}(x)$ близка к тем, которые свойственны изолированным атомам.

Из решения (55.13) непосредственно следует, что состояния с определенным значением энергии ($\overline{(\Delta E)^2} = 0$) суть (как и всегда при наличии поля) состояния с неопределенным значением импульса p. Именно, в состоянии с энергией $E_j(k)$ возможны значения импульса p, равные

$$p = \hbar\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right), \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \qquad (55.16)$$

с вероятностью

$$w(p_n) = \frac{1}{2\pi\hbar} \left| c\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right) \right|^2 \qquad (55.17)$$

для $p_n = \hbar\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)$. Среднее значение импульса $\bar{p}$ в состоянии ψ_{jk}, вообще говоря, не равно нулю.

Докажем теперь теорему о движении группы волн в периодическом поле, подобную теореме о движении группы волн в отсутствие поля (§ 7). Зависимость от времени функций $\psi_{jk}(x)$, как представляющих стационарные состояния, будет гармоническая с частотой $\omega = \frac{E_j(k)}{\hbar}$:

$$\psi_{jk}(x, t) = \psi_{jk}(x)\, e^{-i\frac{E_j(k)\,t}{\hbar}}. \qquad (55.18)$$

Образуем из этих состояний группу, ограничиваясь функциями, принадлежащими одной определенной зоне (j). Соответственно этому предположению индекс j опустим совсем.

По определению группы имеем

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} c(k)\, e^{i(kx - \omega t)}\, u_k(x)\, dk, \qquad (55.19)$$

где Δk — малый интервал. Полагая

$$k = k_0 + \delta, \quad \omega(k) = \omega(k_0) + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 \delta + \ldots$$

и считая $c(k)$ и $u_k(x)$ медленно меняющимися функциями k (в области $k_0 \pm \Delta k$), мы получим вместо (55.19)

$$\psi(x, t) = c(k_0)\, u_{k_0}(x)\, e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{\Delta k}^{\Delta k} e^{i\left[x - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right]\delta}\, d\delta. \qquad (55.19')$$

Вынесенные за знак интеграла множители являются быстропеременными функциями x и t. Интеграл по δ, напротив, медленно меняется, если Δk мало. Поэтому этот интеграл можно рассматривать так же, как мы делали в § 7, как амплитуду группы $\psi(x, t)$.

Повторяя в точности все рассуждения § 7, мы найдем, что максимум амплитуды («центр» группы) перемещается с групповой скоростью, равной

$$v = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{dE(k)}{dk}\right)_0. \qquad (55.20)$$

Отсюда следует, что средний импульс такой группы равен

$$\bar{p} = \mu v = \frac{\mu}{\hbar}\left(\frac{dE}{dk}\right)_0. \qquad (55.21)$$

Пользуясь выражением для E (55.11), мы можем написать выражение для среднего импульса в группе состояний в j-й зоне

около $k_0 = k$ в следующем виде:

$$\bar{p} = -\frac{\mu a}{\hbar} \sum_{m=1}^{\infty} E_{jm} m \sin(mak). \tag{55.22}$$

Отсюда видно, что на границах зоны $\left(k = \pm \frac{\pi n}{a}\right)$ средний импульс $\bar{p} = 0$. Легко непосредственно убедиться из вида функций $\psi_{jk}(x)$ (55.13), что в этих случаях мы имеем стоячие модулированные волны. Для значений $k \neq \pi n/a$ средний импульс вообще не равен нулю. Следовательно, состояния с определенной энергией в периодическом поле суть состояния со средним импульсом, вообще говоря, не равным нулю.

Если ограничиться в ряде (55.11) двумя первыми членами ($m = 0$ и $m = 1$), то получим

$$E(k_j) = E_{j0} + E_{j1} \cos(ka). \tag{55.11'}$$

В центре зоны (около $k = 0$, см. рис. 43) можно разложить (55.11') по степеням k, тогда найдем

$$E_j(k) = E_{j0} + E_{j1}\left(1 - \frac{k^2 a^2}{2} + \ldots\right). \tag{55.11''}$$

Для свободного движения энергия равна

$$E_k = \text{const} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \tag{55.11'''}$$

(см. § 7). Поэтому (55.11'') можно переписать в виде

$$E_j(k) = \text{const} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu^*}, \tag{55.23}$$

где μ^* есть так называемая эффективная масса

$$\frac{1}{\mu^*} = -\frac{E_{j1} a^2}{\hbar^2} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{d^2 E_j(k)}{dk^2}\right)_{k=0}. \tag{55.24}$$

Соответственно импульс равен

$$\bar{p} = \frac{\mu}{\mu^*} \hbar k, \tag{55.25}$$

т. е. отличается от импульса свободной частицы коэффициентом μ/μ^*. Подобным же образом можно представить энергию и на краях зоны ($k = \pm \pi/a$). Возьмем, например, окрестность точки $k = +\pi/a$. Положим $k = \pi/a - \xi$. Тогда

$$\cos(ak) = \cos(\pi - \xi a) = -\cos(\xi a).$$

В этой области

$$E_j(k) = E_{j0} - E_{j1}\left(1 - \frac{\xi^2 a^2}{2} + \ldots\right),$$

т. е.

$$E_j(k) = \text{const} + \frac{\hbar^2 \xi^2}{2\mu^{**}}, \quad \xi = \frac{\pi}{a} - k, \tag{55.23'}$$

где μ^{**} есть эффективная масса на краю зоны. Из (55.24) следует, что

$$\mu^{**} = -\mu^*,$$

т. е. эффективные массы в середине и на краю зоны имеют противоположные знаки.

Доказанные в этом отделе теоремы имеют исключительное значение в современной теории металлов [1]). Не имея возможности входить в детали этой обширной в настоящее время теории, мы ограничимся самыми краткими замечаниями. Теорема о движении группы в периодическом поле показывает, что в периодическом поле электрон движется с неизменным средним импульсом, вообще говоря, не равным нулю (это впервые было показано Ф. Блохом в 1927 г.). Поэтому омическое сопротивление металла может быть вызвано только тем, что реальный металл не является средой с идеально периодическим полем. Отступления от строгой периодичности поля вызывают рассеяние электронных волн $[\psi_{jk}(x)]$ и приводят к изменению среднего импульса электрона $\bar{p}_{jk}$, чем и вызывается омическое сопротивление. Эти отступления от периодичности обусловлены двумя причинами: 1) тепловыми колебаниями атомов металла, 2) наличием посторонних вкраплений в кристалле и случайными микродеформациями. По мере уменьшения температуры металла уменьшается амплитуда колебания атомов, а вместе с тем уменьшается рассеяние электронных волн, и следовательно, падает сопротивление. В хорошо приготовленном кристалле вторая причина может играть малую роль, поэтому сопротивление металла будет стремиться к нулю (или очень малой величине) по мере понижения температуры [2]). По классической теории, оно должно было бы возрастать («замерзание электронного газа»).

Построенная на основе этой качественной картины количественная теория омического сопротивления металлов приводит к хорошему согласию с опытом.

Отметим еще одно интересное обстоятельство. Несмотря на то, что опыты Толмэна твердо установили, что проводимость металлов обусловлена движением электронов, оказалось, что в некоторых

---

[1]) Мы должны были бы обобщить эти теоремы на три измерения. Однако это обобщение тривиально сводится просто к увеличению числа переменных (x, y, z вместо x, k_x, k_y, k_z вместо k), и все теоремы сохраняют свою силу.

[2]) Это уменьшение сопротивления металлов не следует смешивать с явлением «сверхпроводимости», которое заключается в резком, скачкообразном исчезновении сопротивления некоторых металлов при понижении температуры.

металлах знак эффекта Холла таков, как если бы проводимость была обусловлена положительно заряженными частицами. Эта аномалия полностью объясняется с точки зрения квантовой механики. Можно показать, что если проводимость металла обусловлена электронами, находящимися на краю зоны, то дело будет обстоять так, как если бы это были не электроны, а положительно заряженные частицы.

Представим себе, что на электрон, находящийся на краю зоны, действует электрическое поле $\mathscr{E}$. Сила, действующая на электрон, равна $e\mathscr{E}$. Эта сила вызовет изменение среднего импульса, которое по теореме Эренфеста равно

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = e\mathscr{E}.$$

Согласно (55.21) получаем

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\mu}{\hbar}\frac{dE}{dk}\right) = \frac{\mu}{\hbar}\frac{d^2E}{dk^2}\frac{dk}{dt}.$$

С другой стороны, работа, произведенная полем за 1 *сек*, равна

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk}\frac{dk}{dt} = e\mathscr{E}v = e\mathscr{E}\frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}.$$

Отсюда

$$\frac{dk}{dt} = \frac{e\mathscr{E}}{\hbar}.$$

Имея в виду, что, согласно (55.23′),

$$\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{d^2E}{d\xi^2} = \frac{\hbar^2}{\mu^{**}},$$

мы получаем

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = e\mathscr{E}\frac{\mu}{\mu^{**}}. \tag{55.26}$$

Обычное положение дел таково, что μ^* положительно. (Это видно уже из того, что с уменьшением величины периодического поля $U \to 0$, т. е. при переходе к свободному движению, $\mu^* \to \mu$). Но из (55.25) следует, что $\mu^{**} = -\mu^* < 0$.

Следовательно, согласно (55.26), электрон, находящийся на краю зоны, движется так, как если бы он имел заряд e':

$$e' = e\frac{\mu}{\mu^{**}},$$

т. е. заряд, по знаку противоположный заряду e $\left(\text{так как } \frac{\mu}{\mu^{**}} < 0\right)$.

Глава IX

ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННОЙ МИКРОЧАСТИЦЫ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

§ 56. Произвольное электромагнитное поле

Рассмотрим теперь движение частиц с зарядом e и массой μ в произвольном электромагнитном поле. Пусть напряженность электрического поля есть $\mathscr{E}$, а напряженность магнитного поля $\mathscr{H}$. Эти напряженности мы выразим через скалярный потенциал V и векторный потенциал $\mathbf{A}$:

$$\mathscr{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla V, \tag{56.1}$$

$$\mathscr{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \tag{56.2}$$

Гамильтониан для этого случая приведен в § 27 и равен (27.9)

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{P}}^2 - \frac{e}{\mu c}(\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}) + \frac{i\hbar e}{2\mu c}\operatorname{div}\mathbf{A} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathbf{A}^2 + eV + U, \tag{56.3}$$

где U — силовая функция и присоединена на тот случай, если помимо электромагнитных сил имеются еще и другие силы.

Мы не будем сейчас искать стационарные состояния, так как в произвольном электромагнитном поле они не всегда существуют. Ограничимся установлением уравнений движения и из них выведем некоторые общие заключения.

Для установления уравнений движения мы можем опираться на общую теорию, изложенную в § 32. Согласно (32.2) и (32.2′) дело сводится к вычислению квантовых скобок Пуассона для координат x, y, z и импульсов $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$, причем под оператором $\hat{H}$ следует понимать гамильтониан (56.3) [1].

---

[1] Дальнейший расчет аналогичен классическому, рассмотренному в дополнении VI.

Вычислим сначала оператор скорости $\frac{d\hat{X}}{dt}$ $\left(\frac{d\hat{Y}}{dt}, \frac{d\hat{Z}}{dt}\right.$ напишутся тогда по аналогии$\left.\right)$. Имеем

$$\frac{d\hat{X}}{dt} = [\hat{H}, x] = \frac{1}{2\mu}[\hat{\mathbf{P}}^2, x] - \frac{e}{\mu c}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}, x]. \tag{56.4}$$

Первую скобку мы уже вычисляли (32.5); она равна $\hat{P}_x/\mu$. Для второй имеем

$$[\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}, x] = [A_x\hat{P}_x, x] = \frac{1}{i\hbar}(xA_x\hat{P}_x - A_x\hat{P}_x x) =$$
$$= \frac{1}{i\hbar}[xA_x\hat{P}_x - A_x(x\hat{P}_x - i\hbar)] = A_x. \tag{56.5}$$

Следовательно,

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\hat{X}}{dt} &= [\hat{H}, x] = \frac{1}{\mu}\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right), \\ \frac{d\hat{Y}}{dt} &= [\hat{H}, y] = \frac{1}{\mu}\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right), \\ \frac{d\hat{Z}}{dt} &= [\hat{H}, z] = \frac{1}{\mu}\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right). \end{aligned}\right\} \tag{56.6}$$

Эти операторные уравнения в точности совпадают со второй группой классических уравнений Гамильтона (см. дополнение VI, формула (10′)), если под $\hat{P}$ понимать величину, а не оператор.

Вторая группа уравнений получается несколько более сложным путем. Вычислим $\frac{d\hat{P}_x}{dt}$;

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt} = [\hat{H}, \hat{P}_x] = -\frac{e}{\mu c}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}, \hat{P}_x] + \frac{i\hbar e}{2\mu c}[\operatorname{div}\mathbf{A}, \hat{P}_x] +$$
$$+ \frac{e^2}{2\mu c^2}[\mathbf{A}^2, \hat{P}_x] + [eV + U, \hat{P}_x]. \tag{56.7}$$

Вычислим все эти скобки, начиная с последних:

$$[eV + U, \hat{P}_x] = -e\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x}, \tag{56.8}$$

$$\frac{e^2}{2\mu c^2}[\mathbf{A}^2, \hat{P}_x] = -\frac{e^2}{2\mu c^2}\frac{\partial \mathbf{A}^2}{\partial x} = -\frac{e^2}{\mu c^2}\left(A_x\frac{\partial A_x}{\partial x} + A_y\frac{\partial A_y}{\partial x} + A_z\frac{\partial A_z}{\partial x}\right),$$

$$\frac{i\hbar e}{2\mu c}[\operatorname{div}\mathbf{A}, \hat{P}_x] = -\frac{i\hbar e}{2\mu c}\frac{\partial \operatorname{div}\mathbf{A}}{\partial x} = -\frac{i\hbar e}{2\mu c}\left(\frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial y\,\partial x} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z\,\partial x}\right),$$

$$-\frac{e}{\mu c}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}, \hat{P}_x] = \frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}\hat{P}_x + \frac{\partial A_y}{\partial x}\hat{P}_y + \frac{\partial A_z}{\partial x}\hat{P}_z\right).$$

Следовательно,

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} - e\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{e}{\mu c}\left[\frac{\partial A_x}{\partial x}\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial A_y}{\partial x}\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right) + \frac{\partial A_z}{\partial x}\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right)\right] - \frac{i\hbar e}{2\mu c}\frac{\partial \operatorname{div}\mathbf{A}}{\partial x}. \quad (56.9)$$

Чтобы получить производную не от обобщенного импульса, а от обыкновенного, равного, согласно (56.6),

$$\mu\frac{d\hat{X}}{dt} = \hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x, \quad (56.10)$$

нужно из (56.9) вычесть $\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}$. Для этого вычислим $\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}$. Имеем

$$\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt} = \frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{c}[\hat{H},\ A_x]. \quad (56.11)$$

Подставляя сюда $\hat{H}$ из (56.3), находим

$$\frac{e}{c}[\hat{H},\ A_x] = \frac{e}{2\mu c}[\hat{\mathbf{P}}^2,\ A_x] - \frac{e^2}{\mu c^2}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}},\ A_x]. \quad (56.12)$$

Далее, вычисляем эти скобки:

$$[\hat{\mathbf{P}}^2,\ A_x] = 2\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}\hat{P}_x + \frac{\partial A_x}{\partial y}\hat{P}_y + \frac{\partial A_x}{\partial z}\hat{P}_z\right) - i\hbar\nabla^2 A_x, \quad (56.13)$$

$$[\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}},\ A_x] = A_x\frac{\partial A_x}{\partial x} + A_y\frac{\partial A_x}{\partial y} + A_z\frac{\partial A_x}{\partial z}. \quad (56.14)$$

Отсюда получаем

$$\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt} = \frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{\mu c}\left[\frac{\partial A_x}{\partial x}\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right) + \frac{\partial A_x}{\partial y}\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial A_x}{\partial z}\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right)\right] - \frac{i\hbar e}{2\mu c}\nabla^2 A_x. \quad (56.15)$$

Вычитая теперь $\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}$ (56.15) из $\frac{d\hat{P}_x}{dt}$ (56.9), находим

$$\frac{d}{dt}\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right) =$$
$$= -\frac{\partial U}{\partial x} - e\left(\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right)\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right) -$$
$$- \frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right) + \frac{i\hbar e}{2\mu c}\left(\nabla^2 A_x - \frac{\partial \operatorname{div}\mathbf{A}}{\partial x}\right). \quad (56.16)$$

Но

$$-\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial V}{\partial x} = \mathscr{E}_x,\quad \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = \mathscr{H}_z,\quad \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = \mathscr{H}_y,$$

$$\nabla^2 A_x - \frac{\partial \operatorname{div}\mathbf{A}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z}\right) = -\operatorname{rot}_x\mathscr{H}.$$

Имея еще в виду (56.10), получаем из (56.16)

$$\mu \frac{d^2\hat{X}}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + e\mathscr{E}_x + \frac{e}{c}\left[\mathscr{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} - \mathscr{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt}\right] - \frac{i\hbar e}{2\mu c}\,\mathrm{rot}_x\,\mathscr{H}. \tag{56.17}$$

Операторы скорости $\frac{d\hat{Y}}{dt}$ и $\frac{d\hat{Z}}{dt}$ не перестановочны с полем $\mathscr{H}$ (если оно неоднородно). Поэтому в (56.17) лучше произвести симметризацию:

$$\mathscr{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} = \frac{1}{\mu}\mathscr{H}_z\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right) = \frac{1}{\mu}\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right)\mathscr{H}_z + \frac{i\hbar}{\mu}\frac{\partial \mathscr{H}_z}{\partial y},$$

$$\mathscr{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt} = \frac{1}{\mu}\mathscr{H}_y\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right) = \frac{1}{\mu}\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right)\mathscr{H}_y + \frac{i\hbar}{\mu}\frac{\partial \mathscr{H}_y}{\partial z}.$$

Отсюда следует, что

$$\mathscr{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} - \mathscr{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt} =$$

$$= \frac{1}{2}\left[\mathscr{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} + \frac{d\hat{Y}}{dt}\mathscr{H}_z - \mathscr{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt} - \frac{d\hat{Z}}{dt}\mathscr{H}_y\right] + \frac{i\hbar}{2\mu}\,\mathrm{rot}_x\,\mathscr{H}. \tag{56.18}$$

Подставляя (56.18) в (56.17), получаем

$$\mu \frac{d^2\hat{X}}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + e\mathscr{E}_x + \\ + \frac{e}{2c}\left[\mathscr{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} + \frac{d\hat{Y}}{dt}\mathscr{H}_z - \mathscr{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt} - \frac{d\hat{Z}}{dt}\mathscr{H}_y\right]. \tag{56.19}$$

Выражение

$$\hat{F}_x = e\hat{\mathscr{E}}_x + \frac{e}{2c}\left[\left(\mathscr{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} + \frac{d\hat{Y}}{dt}\mathscr{H}_z\right) - \left(\mathscr{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt} + \frac{d\hat{Z}}{dt}\mathscr{H}_y\right)\right] \tag{56.20}$$

следует рассматривать как *оператор силы Лоренца, действующей в поле $\mathscr{E}$, $\mathscr{H}$ на частицу с зарядом e*. В самом деле, классическое выражение для силы Лоренца имеет вид

$$F_x = e\mathscr{E}_x + \frac{e}{c}\left[\mathscr{H}_z \frac{dy}{dt} - \mathscr{H}_y \frac{dz}{dt}\right].$$

Остальные два уравнения для осей OY и OZ, очевидно, напишутся путем циклической подстановки x, y, z.

Переходя от операторного равенства (56.19) к уравнению для средних значений (для чего умножаем (56.19) слева на $\psi^*(x, y, z, t)$, а справа на $\psi(x, y, z, t)$ и интегрируем по всему пространству), мы получаем теорему Эренфеста для движения в электромагнит-

ном поле

$$\mu\overline{\frac{d^2X}{dt^2}} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} + e\overline{\mathscr{E}}_x + \\ + \frac{e}{2c}\left[\overline{\left(\mathscr{H}_z\frac{dY}{dt} + \frac{dY}{dt}\mathscr{H}_z\right)} - \overline{\left(\mathscr{H}_y\frac{dZ}{dt} + \frac{dZ}{dt}\mathscr{H}_y\right)}\right]. \qquad (56.21)$$

Это уравнение вполне аналогично классическому уравнению Ньютона

$$\mu\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + e\mathscr{E}_x + \frac{e}{c}\left(\mathscr{H}_z\frac{dy}{dt} - \mathscr{H}_y\frac{dz}{dt}\right). \qquad (56.21')$$

Рассмотрим теперь специальный случай движения в однородном электрическом и магнитном поле. В этом случае $\mathscr{E}$ и $\mathscr{H}$ не зависят от координат и поэтому коммутируют с операторами $\frac{d\hat{X}}{dt}$, $\frac{d\hat{Y}}{dt}$ и $\frac{d\hat{Z}}{dt}$. В силу этого для однородных полей вместо (56.21) получаем

$$\mu\frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = e\mathscr{E}_x + \frac{e}{c}\left(\mathscr{H}_z\frac{d\bar{y}}{dt} - \mathscr{H}_y\frac{d\bar{z}}{dt}\right); \qquad (56.22)$$

$\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ суть координаты центра волнового пакета. Сравнение с (56.21′) показывает, что в однородном электромагнитном поле центр пакета движется по законам классической механики как частица с зарядом e и массой μ.

Если магнитное поле отсутствует, то вместо (56.22) получаем

$$\mu\frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = \mathscr{E}e_x, \quad \bar{x} = \frac{e\mathscr{E}_x}{2\mu}t^2 + \bar{v}_0t + \bar{x}_0, \qquad (56.23)$$

т. е. имеет место равномерно ускоренное движение центра волнового пакета. Заметим, что в однородном электрическом поле не существует стационарных решений (соответствующие волновые функции обращаются в бесконечность при $x = \pm\infty$ (смотря по направлению поля $\mathscr{E}_x$)). Действительно, согласно (56.23), центр волнового пакета для $t = \infty$ должен лежать в бесконечности: поле «сдувает» частицы в сторону падения потенциальной энергии.

В магнитном поле существуют стационарные решения (см. § 57). Они существуют также при одновременном наличии электрического и магнитного полей, если последние перпендикулярны друг к другу.

Из (56.1) и (56.2) следует, что если вместо потенциалов $\mathbf{A}$ и V мы введем новые $\mathbf{A}'$ и V', связанные с прежними формулами

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f, \qquad (56.24)$$

$$V' = V - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \qquad (56.25)$$

где f — произвольная функция координат и времени, то потенциалы $\mathbf{A}'$ и V' описывают то же поле, что и $\mathbf{A}$ и V. Действительно,

$$\mathscr{E}' = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} - \nabla V' = \mathscr{E} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\nabla f + \frac{1}{c}\nabla\frac{\partial f}{\partial t} = \mathscr{E},$$

$$\mathscr{H}' = \operatorname{rot}\mathbf{A}' = \mathscr{H} + \operatorname{rot}(\nabla f) = \mathscr{H}.$$

Таким образом, потенциалы $\mathbf{A}$, V вплоть до преобразования (56.24), (56.25) произвольны. Но потенциалы входят в гамильтониан $\hat{H}$. Поэтому может показаться, что физические выводы могут зависеть от произвола в выборе $\mathbf{A}$ и V. На самом деле это не так. Физические выводы зависят лишь от поля $\mathscr{E}$, $\mathscr{H}$, а не от потенциалов $\mathbf{A}$, V. В частности, в уравнение движения (56.21) входят лишь напряженности полей, а не потенциалы. Это пример, иллюстрирующий правильность приведенного утверждения.

Предоставляем самому читателю прямой подстановкой показать, что если найдено решение уравнения Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \tag{56.26}$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан (56.3), то решение ψ' уравнения Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \hat{H}'\psi', \tag{56.26'}$$

где $\hat{H}'$ отличается от $\hat{H}$ заменой $\mathbf{A}$ и V на $\mathbf{A}'$ и V' по формулам (56.24) и (56.25), будет получаться из ψ по формуле

$$\psi' = \psi e^{\frac{ie}{\hbar c}f}; \tag{56.27}$$

так как f — действительная функция, то

$$|\psi'|^2 = |\psi|^2, \tag{56.28}$$

$$\mathbf{J}' = \frac{i\hbar}{2\mu}(\psi'\nabla\psi'^* - \psi'^*\nabla\psi') - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}'|\psi'|^2 =$$

$$= \frac{i\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}|\psi|^2 = \mathbf{J} \tag{56.29}$$

$$\left(\text{так как } \nabla\psi' = \nabla\psi e^{\frac{ie}{\hbar c}f} + \frac{ie}{\hbar c}\nabla f\cdot\psi'\right).$$

То есть вероятность местонахождения частицы и плотность тока остаются неизменными при преобразовании потенциалов (56.24) и (56.25), оставляющем неизменным электромагнитное поле. Подобным же образом и все другие физические величины остаются теми же.

Это свойство уравнения Шредингера называется электромагнитной или калибровочной инвариантностью[1]).

§ 57. Движение заряженной свободной частицы в однородном магнитном поле

Направим ось OZ по направлению магнитного поля. Тогда компоненты поля будут $\mathscr{H}_x = \mathscr{H}_y = 0$, $\mathscr{H}_z = \mathscr{H}$.

---

[1]) Этим же свойством обладают классические уравнения Гамильтона (см. дополнение VI).

Вектор-потенциал **A** возьмем в виде

$$A_x = -\mathscr{H} y, \quad A_y = A_z = 0. \tag{57.1}$$

Тогда из уравнения (57.1) получается как раз нужное поле (чем и оправдывается выбор **A**):

$$\mathscr{H}_x = 0, \quad \mathscr{H}_y = 0, \quad \mathscr{H}_z = -\frac{\partial A_x}{\partial y} = \mathscr{H}. \tag{57.2}$$

Других полей мы не предполагаем ($U = 0$, $V = 0$), поэтому на основании (56.3) уравнение Шредингера для стационарных состояний напишется в виде

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{i\hbar e}{\mu c}\mathscr{H} y \frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathscr{H}^2 y^2\psi = E\psi. \tag{57.3}$$

В этом уравнении мы можем сразу разделить переменные, если положим

$$\psi(x, y, z) = e^{i(\alpha x+\beta z)}\varphi(y), \tag{57.4}$$

где α и β — некоторые постоянные.

Подставляя (57.4) в (57.3), находим уравнение для функции $\varphi(y)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{e\hbar\alpha}{\mu c}\mathscr{H} y\varphi + \frac{e^2\mathscr{H}^2}{2\mu c^2}y^2\varphi = \left(E - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu} - \frac{\hbar^2\beta^2}{2\mu}\right)\varphi. \tag{57.5}$$

Это последнее уравнение легко приводится к уравнению для осциллятора. Для этого положим

$$y = y' - \frac{\hbar\alpha c}{e\mathscr{H}}, \tag{57.6}$$

$$\omega_0 = \frac{e\mathscr{H}}{\mu c}, \tag{57.6'}$$

$$\varepsilon = E - \frac{\hbar^2\beta^2}{2\mu}. \tag{57.6''}$$

Тогда после простых преобразований получаем вместо предыдущего уравнения новое уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\varphi}{dy'^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2}y'^2\varphi = \varepsilon\varphi. \tag{57.7}$$

Это и есть уравнение для осциллятора массы μ, частоты ω_0 (см. (47.3)).

Отсюда на основании известных решений для осциллятора мы можем сразу написать нужные нам решения:

$$\varphi_n(y') = e^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi), \tag{57.8}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}}\,y' = \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}}\left(y + \frac{\hbar\alpha c}{e\mathscr{H}}\right), \tag{57.9}$$

$$\varepsilon = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{57.10}$$

Стало быть, собственные функции частицы в поле будут

$$\psi_{n\alpha\beta}(x, y, z) = e^{i(\alpha x+\beta z)} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi), \tag{57.11}$$

а квантовые уровни определятся формулой

$$E_n(\beta) = \frac{e\hbar\mathscr{H}}{\mu c}\left(n+\frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2\beta^2}{2\mu}, \tag{57.12}$$

где $n = 0, 1, 2, \ldots$.

Последний член есть не что иное, как кинетическая энергия движения по оси OZ (вдоль поля), первая же часть

$$E_n(0) = \frac{e\hbar\mathscr{H}}{\mu c}\left(n+\frac{1}{2}\right) \tag{57.12'}$$

представляет собой энергию движения в плоскости x, y, перпендикулярной к магнитному полю. Эту энергию можно записать в виде потенциальной энергии тока, обладающего магнитным моментом $\mathfrak{M}$, в магнитном поле $\mathscr{H}(0, 0, \mathscr{H})$. Именно, положим

$$E_n(0) = -(\mathfrak{M}\mathscr{H}) = -\mathfrak{M}_z\mathscr{H} = \mathfrak{M}_B(2n+1)\mathscr{H}. \tag{57.13}$$

Из этой формулы мы видим, что проекция магнитного момента $\mathfrak{M}_z$ на направление магнитного поля есть целое кратное от магнетона Бора $\mathfrak{M}_B$.

Полученное квантование энергии свободной частицы, движущейся в магнитном поле, является важным следствием квантовой механики, так как приводит к наличию диамагнетизма у электронного газа, в то время как по классической теории диамагнитные свойства у электронного газа должны отсутствовать.

Собственные функции (57.11) вполне соответствуют классическому закону движения в магнитном поле. Именно, по классической теории мы имеем круговое движение в плоскости x, y с частотой ω_0 (как раз эта часть энергии квантуется) и свободное движение по оси OZ [1]).

Действительно, волновая функция (57.11) означает, что обобщенный импульс по оси OX равен $p_x^0 = \hbar\alpha$ и по оси OZ равен $p_z^0 = \hbar\beta$. По оси OY мы имеем гармоническое движение с частотой ω_0 около положения равновесия $y_0 = \frac{cp_x^0}{e\mathscr{H}}$. Согласно классической механике импульс по оси OX также постоянен, и это не противоречит тому, что по оси OX также происходит гармоническое колебание около некоторого положения равновесия x_0, так как $p_x = \mu v_x + \frac{e}{c}A_x$, а не μv_x!

Обобщенный импульс p_x^0 определяет положение равновесия y_0, и поэтому от него не зависит энергия движения $E_n(\beta)$.

---

[1]) См. дополнение X, где приведен соответствующий расчет по классической механике.

То обстоятельство, что по квантовомеханическому решению как будто получается гармоническое движение только по оси OY, в то время как классическое круговое движение означает гармоническое колебание и по оси OY, и по оси OX (с разностью фаз $\pi/2$), связано с тем, что волновая функция $\psi_{n\alpha\beta}(x, y, z)$ (57.11) описывает состояние с неопределенным положением равновесия x_0 для колебаний по оси OX.

Так как энергия $E_n(\beta)$ не зависит от α, то мы имеем бесконечно высокое вырождение, соответствующее различным возможным положениям точки равновесия x_0. Поэтому энергии $E_n(\beta)$ принадлежит не только найденное нами решение $\psi_{n\alpha\beta}$, но и все волновые функции вида

$$\psi_{n\beta}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(\alpha)\, e^{i(\alpha x+\beta z)} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)\, d\alpha,$$

где $c(\alpha)$ — произвольная функция α.

В частности, можно подобрать $c(\alpha)$ так, чтобы решение $\psi_{n\beta}$ соответствовало определенному положению точки равновесия по оси OX (x_0).

Глава X

СОБСТВЕННЫЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ И МАГНИТНЫЙ МОМЕНТЫ ЭЛЕКТРОНА (СПИН)

§ 58. Экспериментальные доказательства существования спина электрона

Изложенная в предыдущем теория движения заряженной частицы в магнитном поле является далеко не полной. Дело в том, что помимо механического и магнитного моментов, создаваемых движением центра тяжести электрона, электрону необходимо приписать собственный механический и магнитный моменты, как если бы он являлся не материальной точкой, а вращающимся заряженным волчком. Этот механический и магнитный моменты называют спиновыми (в отличие от механического и магнитного моментов, создаваемых движением центра тяжести электрона, которые мы будем теперь называть орбитальными). Само явление называют спином электрона.

Мы изложим кратко те опытные факты, из которых следует существование спина электрона. Одно из наиболее простых и прямых указаний на существование спина электрона получается из опытов Штерна и Герлаха по пространственному квантованию (§ 3). Штерн и Герлах наблюдали расщепление надвое пучка атомов водорода, заведомо находящихся в s-состоянии. В этом состоянии механический, а вместе с ним и магнитный орбитальный моменты равны нулю. Между тем факт отклонения пучка атомов в магнитном поле показывает, что эти атомы обладают в s-состоянии магнитным моментом. Расщепление только на два пучка показывает, что проекция этого магнитного момента может принимать только два значения. Результаты измерений показывают, что абсолютная величина этого момента равна магнетону Бора $\mathfrak{M}_B$. Таким образом, в s-состоянии атома, имеющего лишь один электрон, существует магнитный момент $\mathfrak{M}$, проекция которого на магнитное поле принимает лишь два значения $\pm \mathfrak{M}_B$.

Существование этого магнитного момента в состоянии, где орбитальный момент заведомо отсутствует, можно объяснить, если

предположить, что этот магнитный момент свойствен самому электрону. Это предположение опирается еще и на следующие важные обстоятельства. Спектральные линии даже тех атомов, которые имеют один оптический электрон, оказываются более сложными, нежели это следует из изложенной выше теории движения электрона в поле центральных сил. Так, например, в атоме Na вместо одной спектральной линии (*a*) (рис. 44), отвечающей переходу $2p \to 1s$, наблюдаются две очень близкие линии (*b*, *c*), исходящие из двух близких уровней. Это так называемый дублет Na (линии 5895,93 Å и 5889,96 Å).

Таким образом, *p*-терм Na следует считать состоящим из двух близких уровней. Подобная структура спектральных линий наблюдается и в других атомах и носит название мультиплетной структуры спектров.

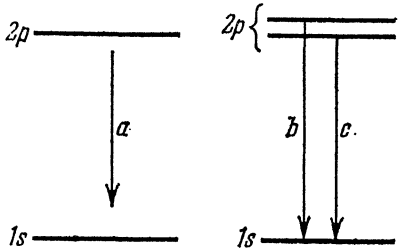


Рис. 44. Мультиплетная структура уровня $2p$.

Переходы *b* и *c* образуют две близкие линии (дублет).

Теория движения электрона в поле центральных сил показывает, что $2p$-терм ($n=2$, $l=1$) состоит из трех сливающихся уровней ($m=0, \pm 1$), но вовсе не из двух близких. Расщепление трех уровней может получиться лишь во внешнем поле, а дублет (*b*, *c*) наблюдается в отсутствие поля.

Предположение, что электрон имеет собственный магнитный момент $\mathfrak{M}_B$, позволяет сразу объяснить происхождение двойного расщепления термов одновалентных атомов. В атоме, во всех состояниях (p, d, ...), кроме состояния s, в котором орбитальный момент равен нулю, существуют электрические токи (ср. § 53). Эти токи создают внутреннее магнитное поле. В зависимости от ориентации спинового магнитного момента электрона (вдоль этого поля или против него) получаются два состояния с несколько различной энергией, так что каждый из уровней p, d, ... расщепляется на два близких уровня (см. § 62).

Как мы увидим, расщепление спектральных линий атомов в магнитном поле (эффект Зеемана, § 74) также требует предположения о существовании спина электрона и только на его основе может быть объяснено.

Обратимся теперь к собственному механическому моменту электрона. Обозначим его через s. Если проекция этого момента s_z на любое направление OZ определялась бы целым числом постоянных Планка $m_s\hbar$ (как это имеет место для орбитального момента), то следовало бы ожидать по крайней мере трех ориентаций спина $m_s=0, \pm 1$. В самом же деле, упомянутый результат опыта Штерна и Герлаха, а также двойное расщепление уровней p, d, ...

показывают, что возможны только две ориентации спина электрона. Эти факты привели голландских физиков Уленбека и Гаудсмита (1925) к предположению, что проекция *собственного механического момента электрона* s_z *на любое направление измеряется полуцелым числом постоянных Планка* и может принимать лишь два значения

$$s_z = \pm \frac{\hbar}{2}. \tag{58.1}$$

Это предположение Уленбек и Гаудсмит дополняют, в соответствии с опытными данными, предположением о наличии у электрона *собственного магнитного момента* $\mathfrak{M}$, проекция которого $\mathfrak{M}_z$ на любое направление может принимать только два значения

$$\mathfrak{M}_z = \pm \mathfrak{M}_B = \pm \frac{e\hbar}{2\mu c}. \tag{58.2}$$

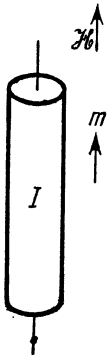


Рис. 45. Схема опыта Эйнштейна и де Гааза.

Из (58.1) и (58.2) следует, что отношение спинового магнитного момента к спиновому механическому моменту равно $-\frac{e}{\mu c}$:

$$\mathfrak{M} = -\frac{e}{\mu c}\mathbf{s}, \tag{58.3}$$

в то время как отношение орбитальных моментов равно $-\frac{e}{2\mu c}$ (см. § 53).

Существование отношения (58.3) между магнитным моментом и механическим было обнаружено еще в 1915 г. в опыте А. Эйнштейна и де Гааза. Вкратце сущность этого опыта сводится к следующему. Ферромагнитный стержень I (рис. 45) подвешивается на нитях так, что может вращаться вокруг своей оси. Если изменить направление продольного магнитного поля $\mathcal{H}$, то изменится и направление намагничения стержня, т. е. его магнитный момент $\mathfrak{M}$. Так как магнитный момент пропорционален механическому

$$\mathfrak{M} = -\frac{e}{2\mu c}\mathbf{M}, \tag{58.4}$$

то изменится и механический момент $\mathbf{M}$ электронов всего стержня [1]). В результате стержень придет во вращение и будет закручивать нить. Из этого кручения можно определить $\mathbf{M}$, а вместе с тем и проверить отношение $\frac{\mathfrak{M}}{M}$. Для электронов это отношение должно

[1]) Заметим, что формулу (58.4) мы пишем теперь для суммарного момента всех электронов. Поскольку она справедлива для каждого электрона стержня, то она будет справедлива и для всей их совокупности.

быть отрицательным (заряд электрона равен $-e$). Это и получилось из опыта, показывая таким образом, что намагничивание куска ферромагнетика обусловливается движением электронов. Однако отношение получилось равным не $-\frac{e}{2\mu c}$, а $-\frac{e}{\mu c}$. Для орбитального движения при самых общих предположениях и классическая, и квантовая теории ведут к значению $-\frac{e}{2\mu c}$. Поэтому результат опыта казался загадочным. Если же считать, что намагничение обусловлено не орбитальным движением электрона, а его спином, то отношение $\frac{\mathfrak{M}}{M}$ должно быть равно $-\frac{e}{\mu c}$, что и получается на опыте. Это предположение позволило не только объяснить результаты опыта Эйнштейна и де Гааза, но и заложить основы современной теории ферромагнетизма (см. § 130).

Заметим, что в настоящее время существование спина электрона может рассматриваться как следствие из релятивистской теории электрона, развитой Дираком. Однако изложение этой теории выходит за рамки нашей книги [1]).

§ 59. Оператор спина электрона

Обратимся теперь к математической формулировке гипотезы Уленбека и Гаудсмита.

В соответствии с общими принципами квантовой механики собственный механический момент электрона (для краткости будем просто говорить спин электрона) должен изображаться линейным самосопряженным оператором. Обозначим операторы проекций спина на оси координат через $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$. Чтобы определить вид этих операторов, мы потребуем, чтобы эти операторы подчинялись тем же правилам перестановки, что и компоненты орбитального момента $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$. Тогда, заменяя в (25.5) $\hat{M}$ на $\hat{s}$, получаем [2])

$$\left.\begin{aligned} \hat{s}_x\hat{s}_y - \hat{s}_y\hat{s}_x &= i\hbar\hat{s}_z, \\ \hat{s}_y\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_y &= i\hbar\hat{s}_x, \\ \hat{s}_z\hat{s}_x - \hat{s}_x\hat{s}_z &= i\hbar\hat{s}_y. \end{aligned}\right\} \tag{59.1}$$

Проекция спина на любое направление (по исходной гипотезе) может принимать два значения: $\pm\hbar/2$. Поэтому операторы $\hat{s}_x$,

[1]) П. А. М. Дирак показал, что из релятивистского уравнения для движения электрона автоматически вытекает, что электрон должен обладать магнитным моментом (58.2) и механическим моментом (58.1), и, таким образом, дал теоретическое обоснование гипотезе Уленбека и Гаудсмита (см. П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, Физматгиз, 1960).

[2]) Опираясь на теорию групп, можно доказать, что правила (59.1) являются единственно возможными.

$\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ должны изображаться двухрядными матрицами, так как двухрядная матрица, будучи приведена к диагональному виду, содержит лишь два диагональных члена и, стало быть, имеет только два собственных значения. Полагая

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x, \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y, \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z, \tag{59.2}$$

мы можем сказать, что операторы σ_x, σ_y, σ_z (спиновые матрицы) должны быть двухрядными матрицами вида

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{vmatrix}, \tag{59.3}$$

имеющими собственные значения ± 1. Подставляя (59.2) в (59.1) и сокращая на $\hbar^2/4$, получаем

$$\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z, \tag{59.4}$$

$$\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y = 2i\sigma_x, \tag{59.4'}$$

$$\sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z = 2i\sigma_y. \tag{59.4''}$$

Ввиду того, что собственные значения σ_x, σ_y, σ_z равны ± 1, то собственные значения операторов σ_x^2, σ_y^2, σ_z^2 суть $+1$. Стало быть, в своем собственном представлении эти последние матрицы должны иметь вид

$$\sigma_x^2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y^2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z^2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \tag{59.5}$$

т. е. они являются единичными матрицами δ:

$$\delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \tag{59.6}$$

Единичная матрица остается единичной во всяком представлении (см. § 40). Поэтому матрицы σ_x^2, σ_y^2, σ_z^2 имеют вид (59.5) во всяком возможном представлении. Рассмотрим теперь комбинацию

$$2i\,(\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x) = 2i\sigma_x\sigma_y + \sigma_y 2i\sigma_x.$$

На основании (59.4) это можно переписать в виде

$$(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y)\,\sigma_y + \sigma_y\,(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y) = \sigma_y\sigma_z\sigma_y - \sigma_z\sigma_y^2 + \sigma_y^2\sigma_z - \sigma_y\sigma_z\sigma_y = \sigma_y^2\sigma_z - \sigma_z\sigma_y^2;$$

но $\sigma_y^2 = \delta$ есть единичная матрица, поэтому

$$\sigma_y^2\sigma_z = \sigma_z\sigma_y^2.$$

Следовательно,

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x, \tag{59.7}$$

т. е. матрицы σ_x, σ_y, как говорят, антикоммутируют.

Комбинируя (59.7) с (59.4), и применяя циклическую перестановку σ_x, σ_y, σ_z, находим

$$\left.\begin{aligned}\sigma_x\sigma_y &= -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z,\\ \sigma_y\sigma_z &= -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x,\\ \sigma_z\sigma_x &= -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y.\end{aligned}\right\} \tag{59.8}$$

Найдем теперь явный вид матриц σ_x, σ_y, σ_z. Пусть, скажем, матрица σ_z приведена к диагональному виду. Так как ее собственные значения равны ± 1, то диагональный вид σ_z будет

$$\sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \tag{59.9}$$

Можно показать, что в этом же представлении остальные две матрицы σ_x, σ_y будут иметь вид

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}. \tag{59.9'}$$

Для доказательства образуем произведения $\sigma_z\sigma_x$ и $\sigma_x\sigma_z$. По правилу матричного умножения (§ 40) имеем

$$\sigma_z\sigma_x = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix},$$

$$\sigma_x\sigma_z = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & -a_{12} \\ a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix}.$$

На основании (59.8) имеем

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} a_{11} & -a_{12} \\ a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & a_{22} \end{vmatrix},$$

или

$$a_{11} = -a_{11}, \quad a_{12} = a_{12}, \quad -a_{21} = -a_{21}, \quad -a_{22} = a_{22},$$

т. е.

$$a_{11} = 0, \quad a_{22} = 0.$$

Поэтому матрица σ_x имеет вид

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix}. \tag{59.10}$$

Образуем теперь σ_x^2:

$$\sigma_x^2 = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{12}a_{21} & 0 \\ 0 & a_{12}a_{21} \end{vmatrix}.$$

Сравнивая с (59.5), получаем, что $a_{12}a_{21} = 1$. Матрица должна быть самосопряженной, т. е. $a_{12} = a_{21}^*$. Стало быть, $|a_{12}|^2 = 1$.

Отсюда получаем

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{vmatrix}, \tag{59.11}$$

где α — действительное число,

Подобным же образом находим, что

$$\sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{vmatrix}. \qquad (59.11')$$

Перемножая теперь σ_x на σ_y, а потом σ_y на σ_x и пользуясь (59.8), получим

$$\begin{vmatrix} e^{i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\alpha-\beta)} \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} e^{-i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{i(\alpha-\beta)} \end{vmatrix},$$

откуда

$$e^{i(\alpha-\beta)} = -e^{-i(\alpha-\beta)},$$

т. е. $\alpha - \beta = \pi/2$. Таким образом, все соотношения удовлетворены при произвольном значении α. Поэтому без всяких ограничений мы можем взять $\alpha = 0$, $\beta = -\pi/2$. Подставляя эти значения в (59.11) и (59.11'), получаем (59.9').

Согласно (59.2) из (59.9) и (59.9') получаем матрицы операторов s_x, s_y, s_z в представлении, в котором s_z диагональна (s_z-представление):

$$\hat{s}_x = \begin{vmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{s}_y = \begin{vmatrix} 0 & -i\frac{\hbar}{2} \\ i\frac{\hbar}{2} & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{s}_z = \begin{vmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{vmatrix}. \qquad (59.12)$$

Заметим, что значки 1 и 2, нумерующие матричные элементы матриц σ и s, приобретают теперь (поскольку выбрано представление) определенное значение: значок 1 относится к первому собственному значению $s_z = +\frac{\hbar}{2}$, а 2 — ко второму $s_z = -\frac{\hbar}{2}$.

Образуем теперь оператор квадрата спина электрона. Из (59.12) имеем

$$\hat{\mathbf{s}}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2\delta. \qquad (59.13)$$

Вводя квантовые числа m_s и l_s, определяющие значение проекции спина на любое направление OZ и его квадрат соответственно, мы можем написать формулы для квантования спина в полной аналогии с формулами (51.9, 10) для орбитального момента

$$s^2 = \hbar^2 l_s(l_s+1), \quad l_s = \frac{1}{2}, \qquad (59.14)$$

$$s_z = \hbar m_s, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}. \qquad (59.15)$$

§ 60. Спиновые функции

Мы видим, что в квантовой механике состояние спина должно характеризоваться двумя величинами: абсолютным значением $|\mathbf{s}|$ (или s^2) и проекцией спина на какое-либо направление s_z. Первая величина (s^2) предполагается для всех электронов одинако-

вой, поэтому речь может идти лишь об одной переменной s_z. Таким образом, наряду с тремя переменными, определяющими движение центра тяжести электрона (x, y, z или p_x, p_y, p_z и т. п.), появляется еще одна переменная s_z, определяющая спин электрона. Поэтому можно сказать, что электрон имеет четыре степени свободы.

Соответственно этому волновую функцию ψ, определяющую состояние электрона, следует считать функцией четырех переменных: три относятся к центру тяжести электрона, а четвертая — к спину (s_z). Например, в координатном представлении для электрона следует писать

$$\psi = \psi(x,\ y,\ z,\ s_z,\ t). \tag{60.1}$$

Так как спиновая переменная имеет только два значения ($\pm \hbar/2$), то можно сказать, что *вместо одной функции мы получаем две*:

$$\psi_1 = \psi\left(x,\ y,\ z,\ +\frac{\hbar}{2},\ t\right), \tag{60.2}$$

$$\psi_2 = \psi\left(x,\ y,\ z,\ -\frac{\hbar}{2},\ t\right). \tag{60.2'}$$

Эти функции мы будем иногда писать в виде матрицы с одним столбцом

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix}, \tag{60.3}$$

а сопряженную функцию — в виде матрицы с одной строкой

$$\Psi^\dagger = \begin{vmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \\ 0 & 0 \end{vmatrix}. \tag{60.3'}$$

Такой способ написания позволит воспользоваться правилами § 41 (41.2).

Ясно, что волновые функции ψ_1 и ψ_2 будут только в том случае различны, если существует реальная связь между спином и движением центра тяжести. Такая связь существует и представляет собой взаимодействие магнитного момента спина с магнитным полем токов, создаваемых движением центра тяжести электрона. Это взаимодействие обусловливает мультиплетную структуру спектров (см. § 58). Поэтому, если мы игнорируем мультиплетную структуру спектров, то мы можем вообще пренебречь взаимодействием между спином и орбитальным движением. В этом приближении

$$\psi_1(x,\ y,\ z,\ t) = \psi_2(x,\ y,\ z,\ t) = \psi(x,\ y,\ z,\ t). \tag{60.4}$$

Однако, чтобы и в этом случае отметить, что речь идет о частице обладающей спином, пишут функцию (60.1) в виде,

соответствующем разделению переменных

$$\psi(x, y, z, s_z, t) = \psi(x, y, z, t)\, S_\alpha(s_z), \tag{60.5}$$

где через $S_\alpha(s_z)$ обозначена спиновая функция. По существу это простой значок, указывающий состояние спина частицы.

Смысл этого «значка» или, иначе, «спиновой функции» таков: индекс α принимает два значения, которые обычно полагают равными $+1/2$ и $-1/2$ (вместо 1 и 2). Первое значение $+1/2$ (или 1) означает, что проекция спина не некоторое избранное направление OZ равна $+\frac{\hbar}{2}$. Второе значение индекса α означает состояние спина с другим возможным значением проекции спина на это же направление, именно $-\frac{\hbar}{2}$. «Аргумент» s_z «функции» S_α рассматривают как независимую переменную, могущую принимать два значения: $\pm\frac{\hbar}{2}$. Тогда

$$S_{+1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = 1, \quad S_{+1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = 0, \tag{60.6}$$

так как по смыслу значка в состоянии $\alpha = +\frac{1}{2}$, $s_z = +\frac{\hbar}{2}$, и в этом же состоянии не может быть $s_z = -\frac{\hbar}{2}$, поэтому соответствующая функция равна нулю. Подобным же образом

$$S_{-1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = 0, \quad S_{-1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = 1. \tag{60.6'}$$

Запись же в виде (60.1) и, как частный случай, в отсутствие взаимодействия спина и орбитального движения, в виде (60.5) позволяет рассматривать спин s_z как динамическую переменную, подобную любой другой механической величине.

Введенные «волновые» функции спина $S_\alpha(s_z)$ обладают свойством ортогональности и нормировки. Чтобы в этом убедиться, возьмем произведение

$$S^*_\alpha(s_z)\, S_\beta(s_z),$$

где S^* означает, как всегда, функцию, сопряженную с S, а α, $\beta = \pm\frac{1}{2}$. Просуммируем это произведение по всем возможным значениям спиновой переменной s_z (таких значений только два: $\pm\frac{\hbar}{2}$). Тогда непосредственно из (60.6) и (60.6') (имея в виду, что $S^* = S$) следует, что

$$\sum_{s_z} S^*_\alpha(s_z)\, S_\beta(s_z) = \delta_{\alpha\beta}. \tag{60.7}$$

Функция $S_\alpha(s_z)$ может быть записана и в матричной форме (60.3). Именно,

$$S_{+1/2} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad S_{-1/2} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \tag{60.8}$$

$$S^\dagger_{+1/2} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad S^\dagger_{-1/2} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}. \tag{60.8'}$$

Вычислим теперь результат действия любого спинового оператора типа

$$\hat{L} = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} \tag{60.9}$$

на волновую функцию. Значки 1, 2, если оператор $\hat{L}$ взят в «s_z»-представлении, означают номера собственных значений $s_z\left(\pm\frac{\hbar}{2}\right)$. Согласно формуле (39.5), определяющей действие оператора, данного в матричной форме, на волновую функцию, мы будем иметь, что оператор $\hat{L}$ образует из функции $\Psi(\psi_1, \psi_2)$ новую функцию $\Phi(\varphi_1, \varphi_2)$ по правилу

$$\varphi_1 = L_{11}\psi_1 + L_{12}\psi_2, \tag{60.10}$$

$$\varphi_2 = L_{21}\psi_1 + L_{22}\psi_2. \tag{60.10'}$$

Отличие (60.10) от (39.5) заключается лишь в том, что в (60.10) мы имеем двухрядные матрицы и соответственно функцию из двух компонент, а в (39.5) мы подразумеваем матрицу с неограниченным числом элементов L_{mn} и функцию ψ с бесконечным числом компонент $c_n(c_1, c_2, \ldots)$.

Представляя Ψ в виде матрицы (столбца) (60.3), мы можем записать два уравнения (60.10) и (60.10') в виде одного матричного:

$$\Phi = \hat{L}\Psi \tag{60.11}$$

(см. (40.14)). В самом деле, (60.11) в развернутом виде означает

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1 & 0 \\ \varphi_2 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} L_{11}\psi_1 + L_{12}\psi_2 & 0 \\ L_{21}\psi_1 + L_{22}\psi_2 & 0 \end{vmatrix}, \tag{60.11'}$$

что совпадает с (60.10) и (60.10'). В дальнейшем под символом типа $\hat{L}\Psi$, если взят оператор, зависящий от спина, мы будем понимать именно такого рода произведения, которые в сущности представляют два уравнения (60.10), (60.10') в виде одного матричного.

Среднее значение любой спиновой величины L в состоянии ψ_1, ψ_2, согласно общей формуле (41.2), есть

$$\bar{L}(x, y, z, t) = \psi_1^* L_{11}\psi_1 + \psi_1^* L_{12}\psi_2 + \psi_2^* L_{21}\psi_1 + \psi_2^* L_{22}\psi_2. \tag{60.12}$$

Так как функции ψ_1 и ψ_2 зависят еще и от координат центра тяжести электрона, то мы написали $\bar{L}(x, y, z, t)$, имея в виду,

что получающееся по (60.12) среднее есть среднее от L при заданном положении центра тяжести электрона. Среднее в состоянии ψ_1, ψ_2 при любом положении электрона получится по формуле

$$\bar{L}(t) = \int L(x, y, z, t)\, dx\, dy\, dz. \tag{60.13}$$

Формулы (60.12) и (60.13) с помощью представления Ψ в виде матрицы с одним столбцом могут быть записаны в виде

$$L(x, y, z, t) = \Psi^{+}\hat{L}\Psi, \tag{60.12'}$$

$$\bar{L}(t) = \int \Psi^{+}\hat{L}\Psi\, dx\, dy\, dz. \tag{60.13'}$$

В частности,

$$\bar{\sigma}_x(x, y, z, t) = \Psi^{+}\sigma_x\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} \psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} = \psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1. \tag{60.14}$$

Подобным же образом

$$\bar{\sigma}_y(x, y, z, t) = \Psi^{+}\sigma_y\Psi = -i\psi_1^*\psi_2 + i\psi_2^*\psi_1, \tag{60.14'}$$

$$\bar{\sigma}_z(x, y, z, t) = \Psi^{+}\sigma_z\Psi = \psi_1^*\psi_1 - \psi_2^*\psi_2. \tag{60.14''}$$

§ 61. Уравнение Паули

Рассмотрим движение электрона в электромагнитном поле, учитывая наличие спина. Согласно основной гипотезе (§ 58) электрон обладает магнитным моментом

$$\mathfrak{M}_B = -\frac{e}{\mu c}\mathbf{s}. \tag{61.1}$$

Благодаря наличию этого момента электрон в магнитном поле $\mathcal{H}$ ($\mathcal{H}_x$, $\mathcal{H}_y$, $\mathcal{H}_z$) приобретает добавочную потенциальную энергию, равную энергии магнитного диполя в поле $\mathcal{H}$:

$$\Delta U = -(\mathfrak{M}_B\mathcal{H}). \tag{61.2}$$

Оператор этой энергии, согласно (61.1), есть

$$\Delta U = \frac{e}{\mu c}(\mathbf{s}\mathcal{H}) = \frac{e\hbar}{2\mu c}(\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H}) = \frac{e\hbar}{2\mu c}(\sigma_x\mathcal{H}_x + \sigma_y\mathcal{H}_y + \sigma_z\mathcal{H}_z), \tag{61.3}$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ — вектор-оператор с компонентами σ_x, σ_y, σ_z (59.9) и (59.9'). Поэтому гамильтониан (27.7) для движения заряженной частицы в электромагнитном поле при учете спина должен быть пополнен добавочным членом (61.3), так что он будет равен

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{\mathbf{P}} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - eV + U + \frac{e\hbar}{2\mu c}(\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H}) \tag{61.4}$$

(мы полагаем заряд электрона равным $-e$).

Уравнение Шредингера для волновой функции $\Psi(\psi_1, \psi_2)$ теперь будет иметь вид

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\boldsymbol{P}}+\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2\Psi-eV\Psi+U\Psi+\frac{e\hbar}{2\mu c}(\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H})\Psi. \quad (61.5)$$

Это уравнение носит название уравнения Паули. Заметим, что под Ψ мы понимаем столбец (60.3); поэтому в (61.5) записано в сущности два уравнения для двух функций ψ_1 и ψ_2 в виде одного матричного.

Определим теперь плотность тока. Для этого запишем (61.5) в виде

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}_0\Psi+\frac{e\hbar}{2\mu c}(\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H})\Psi, \quad (61.6)$$

где через $\hat{H}_0$ обозначены члены, не содержащие операторов $\boldsymbol{\sigma}$. Напишем уравнение для сопряженной функции Ψ^+, которую мы представим в виде строки (60.3′)

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi^+}{\partial t}=\hat{H}_0^*\hat{\Psi}^+ +\frac{e\hbar}{2\mu c}((\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H})\Psi)^+. \quad (61.6')$$

Символ $(\ )^+$ означает, что в соответствующей матрице столбцы и строки переставлены и элементы взяты сопряженными.

Умножая теперь (61.6) на Ψ^+ слева, а (61.6′) на Ψ справа и вычитая одно уравнение из другого, мы получаем

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^+\Psi)=$$
$$=\Psi^+(\hat{H}_0\Psi)-(\hat{H}_0^*\Psi^+)\Psi+\frac{e\hbar}{2\mu c}\{\Psi^+(\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H})\Psi-((\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H})\Psi)^+\Psi\}. \quad (61.7)$$

Согласно (40.15) имеем

$$((\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H})\Psi)^+=\Psi^+(\boldsymbol{\sigma}^+\mathcal{H}) \quad (61.8)$$

в силу самосопряженности оператора $\boldsymbol{\sigma}^+=\boldsymbol{\sigma}$. Поэтому член в фигурных скобках равен нулю. Остальные члены, не содержащие операторов $\boldsymbol{\sigma}$, после вычислений, совершенно аналогичных приведенным в § 29 при получении формулы для плотности тока, дают [1])

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi_1^*\psi_1+\psi_2^*\psi_2)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\operatorname{div}\{\psi_1^*\nabla\psi_1-\psi_1\nabla\psi_1^*+\psi_2^*\nabla\psi_2-\psi_2\nabla\psi_2^*\}-$$
$$-\frac{i\hbar e}{\mu c}\operatorname{div}[\mathbf{A}(\psi_1^*\psi_1+\psi_2^*\psi_2)]. \quad (61.9)$$

---

[1]) Пользуясь матричной записью, мы все время оперируем с четырьмя функциями ψ_1^*, ψ_2^*, ψ_1, ψ_2 сразу. Рекомендуем читателю, впервые знакомящемуся с матричными методами, написать уравнения (61.6) и (61.6′) в развернутом виде (четыре уравнения) и путем умножения первых двух на ψ_1^* и ψ_2^*, а двух вторых на ψ_1 и ψ_2 получить тот же результат.

Переписывая это уравнение в форме уравнения непрерывности для плотности вероятности w и плотности потока частиц $\mathbf{J}$, мы находим

$$w(x, y, z, t) = \psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2, \tag{61.10}$$

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2\mu}[(\psi_1\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_1) + (\psi_2\nabla\psi_2^* - \psi_2^*\nabla\psi_2)] - \\ - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}(\psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2), \tag{61.11}$$

или

$$w(x, y, z, t) = \Psi^+\Psi, \quad \mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2\mu}(\Psi\nabla\Psi^+ - \Psi^+\nabla\Psi) - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\Psi^+\Psi. \tag{61.12}$$

Эти формулы показывают, что вероятность местонахождения электрона и плотность токов аддитивно слагаются из двух частей, каждая из которых относится к электронам с одной определенной ориентацией спина. Формула для нормировки вероятности имеет вид

$$\int(\psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2)\,dx\,dy\,dz = 1 \text{ или } \int\Psi^+\Psi\,dx\,dy\,dz = 1. \tag{61.13}$$

Величины

$$w_1(x, y, z, t) = \psi_1^*\psi_1, \quad w_2(x, y, z, t) = \psi_2^*\psi_2 \tag{61.14}$$

суть плотности вероятности найти электрон в точке x, y, z в момент t с $s_z = +\frac{\hbar}{2}$ или $s_z = -\frac{\hbar}{2}$ соответственно.

Величины

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \int\psi_1^*\psi_1\,dx\,dy\,dz, \\ w_2 &= \int\psi_2^*\psi_2\,dx\,dy\,dz \end{aligned}\right\} \tag{61.15}$$

суть вероятности найти электрон со спином $s_z = +\frac{\hbar}{2}$ или со спином $s_z = -\frac{\hbar}{2}$ соответственно. Средняя плотность электрических зарядов ρ_e и средняя плотность электрического тока $\mathbf{J}_e$, согласно (61.12), будут равны

$$\left.\begin{aligned} \rho_e &= -e\Psi^+\Psi, \\ \mathbf{J}_e &= \frac{i\hbar e}{2\mu}[\Psi^+\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^+] + \frac{e^2}{\mu c}\mathbf{A}(\Psi^+\Psi), \end{aligned}\right\} \tag{61.16}$$

ρ_e и $\mathbf{J}_e$ не описывают полностью всех источников электромагнитного поля в случае электрона. Нужно учесть еще магнитный момент электрона (61.1), создающий магнитное поле. Из (61.1) и общей формулы (60.12′) получаем выражение для средней плотности магнитного момента (намагничения $\mathbf{I}$):

$$\mathbf{I}(x, y, z, t) = -\frac{e\hbar}{2\mu c}(\Psi^+\boldsymbol{\sigma}\Psi). \tag{61.17}$$

Согласно уравнению Максвелла для магнитного поля имеем уравнения

$$\operatorname{rot}\mathcal{H}=\frac{4\pi}{c}\mathbf{J}_e \quad \operatorname{div}\mathbf{B}=0, \quad \mathbf{B}=\mathcal{H}+4\pi\mathbf{I}. \tag{61.18}$$

Из этих уравнений и определится магнитное поле, создаваемое электроном, находящимся в состоянии Ψ, если под $\mathbf{J}_e$ и $\mathbf{I}$ подразумевать (61.16) и (61.17). Вводя в первое уравнение (61.18) вместо $\mathcal{H}$ индукцию $\mathbf{B}$, получим

$$\operatorname{rot}\mathbf{B}=\frac{4\pi}{c}\{\mathbf{J}_e+c\operatorname{rot}\mathbf{I}\}. \tag{61.18'}$$

Таким образом, вместо намагничения $\mathbf{I}$ можно рассматривать ток, эквивалентный этому намагничению, именно,

$$\mathbf{J}_s=c\operatorname{rot}\mathbf{I}=-\frac{e\hbar}{2\mu}\operatorname{rot}(\Psi^+\boldsymbol{\sigma}\Psi), \quad \operatorname{div}\mathbf{J}_s=0. \tag{61.19}$$

Полный электрический ток, соответствующий и орбитальному, и спиновому движению, есть

$$\mathbf{J}'_e=\frac{i\hbar e}{2\mu}[\Psi^+\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^+]+\frac{e^2}{\mu c}\mathbf{A}(\Psi^+\Psi)-\frac{e\hbar}{2\mu}\operatorname{rot}(\Psi^+\boldsymbol{\sigma}\Psi). \tag{61.20}$$

Для вычисления компонент спинового тока $\mathbf{J}_s$ следует воспользоваться формулами (60.14), (60.14') и (60.14").

§ 62. Расщепление спектральных линий в магнитном поле

Рассмотрим атом с одним валентным электроном, находящийся во внешнем однородном магнитном поле. Электрон атома будет подвергаться одновременно действию магнитного поля и электрического поля ядра и внутренних электронов. Это электрическое поле будем считать центральным и потенциальную энергию электрона в нем обозначим через $U(r)$.

Внешнее магнитное поле направим по оси OZ и возьмем векторный потенциал $\mathbf{A}$ в виде

$$A_x=-\frac{\mathscr{H}}{2}y, \quad A_y=+\frac{\mathscr{H}}{2}x, \quad A_z=0. \tag{62.1}$$

Магнитное поле по формуле $\mathcal{H}=\operatorname{rot}\mathbf{A}$ получается правильное:

$$\mathscr{H}_x=\mathscr{H}_y=0, \quad \mathscr{H}_z=\mathscr{H}. \tag{62.2}$$

Подставляя это значение $\mathbf{A}$ в гамильтониан (61.4), получаем уравнение Паули

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi+U(r)\Psi-\frac{i\hbar e}{2\mu c}\mathscr{H}\left(x\frac{\partial\Psi}{\partial y}-y\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)+$$
$$+\frac{e^2}{8\mu c^2}\mathscr{H}^2(x^2+y^2)\Psi+\frac{e\hbar}{2\mu c}(\sigma_z\mathscr{H})\Psi. \tag{62.3}$$

Членом, содержащим $\mathscr{H}^2$ при малых полях, мы можем пренебречь [1]). Далее, оператор

$$i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial y}\right)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}=\hat{M}_z \tag{62.4}$$

есть оператор компоненты орбитального момента. Обозначая еще через

$$\hat{H}^0=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r) \tag{62.5}$$

гамильтониан электрона в отсутствие магнитного поля, мы получаем

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}^0\Psi+\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}\left(\hat{M}_z+\hbar\sigma_z\right)\Psi. \tag{62.6}$$

Из этого уравнения следует, что, поскольку мы пренебрегаем $\mathscr{H}^2$, постольку член, выражающий действие магнитного поля, может рассматриваться как потенциальная энергия ΔU магнитного диполя с моментом $\hat{\mathfrak{M}}=-\frac{e}{2\mu c}(\boldsymbol{M}+\hbar\boldsymbol{\sigma})$ в магнитном поле $\mathscr{H}$:

$$\Delta U=-(\mathscr{H}\hat{\mathfrak{M}})=\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}\left(\hat{M}_z+\hbar\sigma_z\right). \tag{62.7}$$

Мы будем искать стационарные состояния. Для этого представим волновую функцию в виде

$$\Psi(x,\ y,\ z,\ t)=\Psi(x,\ y,\ z)\,e^{-i\frac{Et}{\hbar}}, \tag{62.8}$$

где E — энергия стационарного состояния. Подставляя ее в (62.6), найдем

$$\hat{H}^0\Psi+\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}\left(\hat{M}_z+\hbar\sigma_z\right)\Psi=E\Psi. \tag{62.6'}$$

Возьмем представление, в котором матрица σ_z диагональна («s_z»-представление); тогда

$$\sigma_z\Psi=\begin{vmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{vmatrix}\begin{vmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}+\psi_1\\ -\psi_2\end{vmatrix}, \tag{62.9}$$

и, стало быть, уравнение (62.6′) распадается на два уравнения для ψ_1 и ψ_2 порознь:

$$\hat{H}^0\psi_1+\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}\left(\hat{M}_z+\hbar\right)\psi_1=E\psi_1, \tag{62.10}$$

$$\hat{H}^0\psi_2+\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}\left(\hat{M}_z-\hbar\right)\psi_2=E\psi_2. \tag{62.10'}$$

---

[1]) Как будет показано в § 129, пренебрегаемый член определяет слабые диамагнитные явления.

Решение этих уравнений получается тотчас же, если заметить, что в отсутствие магнитного поля мы имеем два решения

$$\Psi'_{nlm}=\begin{pmatrix}\psi_{nlm}\\0\end{pmatrix},\quad E=E^0_{nl}\text{ для спина }s_z=+\frac{\hbar}{2},\qquad(62.11)$$

$$\Psi''_{nlm}=\begin{pmatrix}0\\\psi_{nlm}\end{pmatrix},\quad E=E^0_{nl}\text{ для спина }s_z=-\frac{\hbar}{2},\qquad(62.11')$$

причем

$$\psi_{nlm}=R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\,\varphi).\qquad(62.12)$$

Так как $\hat{M}_z\psi_{nlm}=\hbar m\psi_{nlm}$, то эти же решения суть решения уравнений (62.10) и (62.10′), но только принадлежат другим

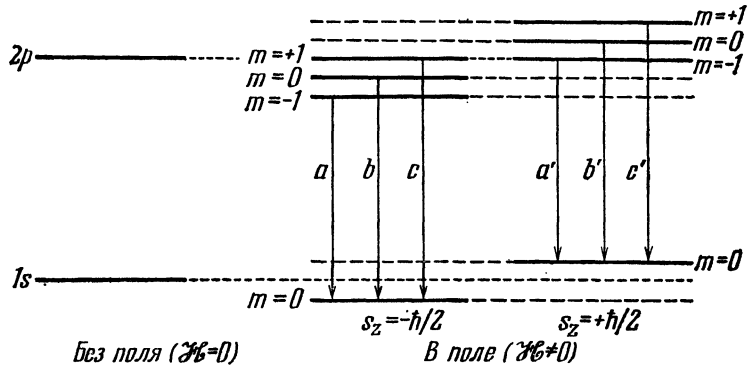


Рис. 46. Расщепление s- и p-термов в сильном магнитном поле (с учетом спина).

собственным значениям. Подставляя (62.11) и (62.11′) в (62.10) и (62.10′), получаем два решения

$$\Psi'_{nlm},\quad E=E'_{nlm}=E^0_{nl}+\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2\mu c}(m+1),\quad s_z=+\frac{\hbar}{2},\qquad(62.13)$$

$$\Psi''_{nlm},\quad E=E''_{nlm}=E^0_{nl}+\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2\mu c}(m-1),\quad s_z=-\frac{\hbar}{2},\qquad(62.13')$$

т. е. волновые функции (поскольку пренебрегли членом с $\mathcal{H}^2$) не изменяются: атом не деформируется магнитным полем. Энергия же начинает зависеть от ориентации момента относительно поля, т. е. от магнитного числа m: совпадавшие в отсутствие магнитного поля уровни теперь расщепляются (снимается «m»-вырождение).

На рис. 46 дано расщепление s- и p-термов. Расщепление p-терма получается из (62.13) и (62.13′), если перебрать возможные значения m при $l=1$ (т. е. $m=\pm1,\,0$). *Расщепление s-терма ($l=0$, $m=0$) получается лишь благодаря спину электрона.* Это —

важный результат теории спина: как раз это расщепление наблюдали Штерн и Герлах в своих опытах.

Благодаря расщеплению уровней увеличивается число возможных переходов, а вместе с тем и число наблюдаемых спектральных линий. Это явление носит название простого эффекта Зеемана (в отличие от сложного, см. § 74). Как будет показано в § 90, Б, при оптических переходах число m может изменяться только на ± 1 или 0. Кроме того, спиновый магнитный момент очень слабо взаимодействует с полем световой волны. Поэтому идут в расчет лишь те переходы, при которых спин не меняется. Эти переходы изображены на рис. 46 линиями (a, b, c) и (a', b', c'). Частоты этих переходов вычисляются по формуле

$$\omega_{n'l'm',\, n''l''m''} = \frac{E_{n'l'm'} - E_{n''l''m''}}{\hbar} = \\ = \frac{E^0_{n'l'} - E^0_{n''l''}}{\hbar} + \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(m' - m''). \qquad (62.14)$$

Обозначая частоты в отсутствие поля через ω_0, а при наличии поля через ω, мы получаем

$$\omega = \omega^0 + \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(m' - m''). \qquad (62.15)$$

Так как $m' - m'' = \pm 1, 0$, то имеем три частоты: одну неизменную и две смещенные на $\pm \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}$.

Это расщепление на три линии (*нормальный триплет Зеемана*) как раз таково, как оно получается из классической теории эффекта Зеемана. В классической теории, как известно, явление Зеемана объясняется прецессией орбиты в магнитном поле с частотой, равной частоте Лармора $O_L = \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}$. Квантовая формула (62.15) не содержит постоянной Планка $\hbar$, и поэтому результат должен совпадать с классическим (он не может измениться, если положить $\hbar = 0$). Это совпадение имеет место.

Покажем, что и в квантовой механике явление Зеемана обусловлено прецессионным движением момента импульса вокруг направления магнитного поля. Вычислим для этого производные по времени от орбитального и спинового моментов. По общей формуле (31.10) имеем

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\hat{M}_x}{dt} = [\hat{H},\ \hat{M}_x], \quad \frac{d\hat{M}_y}{dt} = [\hat{H},\ \hat{M}_y], \\ \frac{d\hat{M}_z}{dt} = [\hat{H},\ \hat{M}_z], \end{aligned}\right\} \qquad (62.16)$$

$$\frac{d\hat{s}_x}{dt} = [\hat{H},\ \hat{s}_x], \quad \frac{d\hat{s}_y}{dt} = [\hat{H},\ \hat{s}_y], \quad \frac{d\hat{s}_z}{dt} = [\hat{H},\ \hat{s}_z]. \qquad (62.17)$$

Подставляя сюда гамильтониан из (62.6)

$$\hat{H}=\hat{H}^0+\frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z+\hbar\sigma_z)=\hat{H}^0+O_L\hat{M}_z+2O_L\hat{s}_z \qquad (62.18)$$

и замечая, что $\hat{H}^0$ коммутирует с $\hat{\boldsymbol{M}}$ и $\hat{\boldsymbol{s}}$, а $\hat{\boldsymbol{M}}$ и $\hat{\boldsymbol{s}}$ коммутируют между собою (так как $\hat{\boldsymbol{M}}$ действует на функции от θ, φ, а $\hat{\boldsymbol{s}}$ — на функции от $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$), мы находим

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt}=\frac{O_L}{i\hbar}(\hat{M}_x\hat{M}_z-\hat{M}_z\hat{M}_x),\quad \frac{d\hat{M}_y}{dt}=\frac{O_L}{i\hbar}(\hat{M}_y\hat{M}_z-\hat{M}_z\hat{M}_y),\quad \frac{d\hat{M}_z}{dt}=0,$$

$$\frac{d\hat{s}_x}{dt}=\frac{2O_L}{i\hbar}(\hat{s}_x\hat{s}_z-\hat{s}_z\hat{s}_x),\qquad \frac{d\hat{s}_y}{dt}=\frac{2O_L}{i\hbar}(\hat{s}_y\hat{s}_z-\hat{s}_z\hat{s}_y),\qquad \frac{d\hat{s}_z}{dt}=0.$$

Пользуясь (25.5) и (59.1), получаем

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt}=-O_L\hat{M}_y,\quad \frac{d\hat{M}_y}{dt}=+O_L\hat{M}_x,\quad \frac{d\hat{M}_z}{dt}=0, \qquad (62.19)$$

$$\frac{d\hat{s}_x}{dt}=-2O_L\hat{s}_y,\quad \frac{ds_y}{dt}=+2O_L\hat{s}_x,\quad \frac{d\hat{s}_z}{dt}=0. \qquad (62.20)$$

Переходя от этих операторных формул к средним значениям и имея в виду, что O_L есть просто число, мы находим

$$\frac{d\bar{M}_x}{dt}=-O_L\bar{M}_y,\quad \frac{d\bar{M}_y}{dt}=O_L\bar{M}_x,\quad \frac{d\bar{M}_z}{dt}=0, \qquad (62.21)$$

$$\frac{d\bar{s}_x}{dt}=-2O_L\bar{s}_y,\quad \frac{d\bar{s}_y}{dt}=2O_L\bar{s}_x,\quad \frac{d\bar{s}_z}{dt}=0. \qquad (62.22)$$

Из этих уравнений следует, что проекции орбитального и спинового моментов на направление магнитного поля являются, каждая порознь, интегралом движения. Компонента же орбитального момента, перпендикулярная к магнитному полю, вращается с частотой Лармора O_L. Такая же компонента спинового момента вращается с удвоенной частотой $2O_L$ (в силу аномального отношения магнитного момента к механическому, см. (61.1)). Действительно, из (62.21) имеем

$$\frac{d^2\bar{M}_x}{dt^2}=-O_L\frac{d\bar{M}_y}{dt}=-O_L^2\bar{M}_x,\quad \bar{M}_y=-\frac{1}{O_L}\frac{d\bar{M}_x}{dt}. \qquad (62.23)$$

Отсюда

$$\bar{M}_x=A\sin(O_Lt+\alpha),\quad \bar{M}_y=-A\cos(O_Lt+\alpha),\quad \bar{M}_z=\text{const}. \qquad (62.23')$$

Подобным же образом из (62.22) получаем

$$\bar{s}_x=B\sin(2O_Lt+\beta),\quad \bar{s}_y=-B\cos(2O_Lt+\beta),\quad \bar{s}_z=\text{const}. \qquad (62.24)$$

§ 63. Движение спина в переменном магнитном поле

В переменном магнитном поле собственный механический момент частицы не будет интегралом движения, и поэтому возможны переходы из одного квантового состояния в другое. Мы рассмотрим в этом параграфе тот случай движения спина частицы в переменном поле, теория которого находит важное применение для измерения магнитных моментов атомных ядер по методу Раби (1933—1938). Схема опыта Раби изображена на рис. 47.

Магниты A и C создают неоднородное постоянное поле, так же как и в опыте Штерна и Герлаха, однако направления градиентов полей в магнитах A и C противоположны. Проходя через

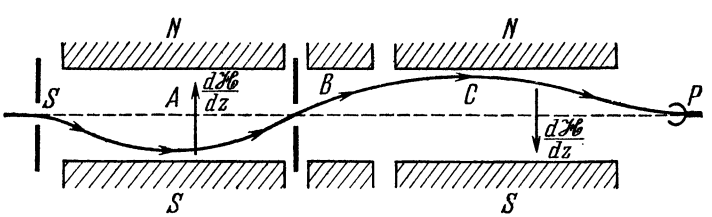


Рис. 47. Схема опыта Раби по измерению магнитных моментов атомных ядер.

S — источник пучка частиц (щель), A — первое пространство с неоднородным постоянным магнитным полем, C — второе, B — пространство с переменным полем, P — приемник частиц.

неоднородное поле в A, частица отклоняется таким образом, что не может попасть в приемник P. Это отклонение выправляется полем в C, которое отклоняет частицу в противоположном направлении. В результате частица достигает приемника P так, как если бы она двигалась по прямой линии (как в отсутствие полей).

Далее в небольшом пространстве B, расположенном между A и C, приложено дополнительное переменное поле $\mathcal{H}_1$, способное опрокинуть магнитный момент частицы. Если магнитный момент частицы при прохождении этого поля опрокинется, то отклонение поля в C уже не будет компенсировать отклонения, вызванного полем в A, и «опрокинутые» частицы не будут попадать в приемник P.

Частоту переменного добавочного поля ω и его напряженность $\mathcal{H}_1$ подбирают так, чтобы вероятность опрокидывания момента была максимальной, и, следовательно, поток частиц в приемник P — минимальный. Как будет показано ниже, зная ω и $\mathcal{H}_1$, соответствующие максимуму вероятности опрокидывания, можно определить магнитный момент частицы. Этот метод измерения магнитного момента имеет очень высокую точность. Так как нас

будет интересовать исключительно движение спина (движени центра тяжести частицы может быть описано методами класси ческой механики [1])), то нам достаточно написать уравнение Шре дингера для спиновой функции S (61.5). Это уравнение имее вид [2])

$$i\hbar \frac{dS}{dt} = -(\mathcal{H}\hat{\mathfrak{M}})S. \tag{63.1}$$

Простоты ради, мы будем считать, что частица обладает спином $\hbar/2$. Тогда магнитный момент $\hat{\mathfrak{M}}$ изобразится двухрядной матрицей

$$\hat{\mathfrak{M}}_x = \mu\sigma_x, \quad \hat{\mathfrak{M}}_y = \mu\sigma_y, \quad \hat{\mathfrak{M}}_z = \mu\sigma_z, \tag{63.2}$$

где σ_x, σ_y, σ_z — матрицы Паули (59.9) и (59.9′), а μ есть абсолютное значение проекции магнитного момента на какое-либо направление. Для ядерных частиц, даже для простейших нуклонов — протона и нейтрона, не существует столь же простого соотношения между механическим моментом s и магнитным моментом $\mathfrak{M}$, какое известно для электрона (58.3). Поэтому мы будем считать μ некоторой константой, характерной для частицы. Магнитное поле в пространстве B предположим, в соответствии с постановкой опыта Раби, имеющим вид [3])

$$\mathcal{H}_x = H_1 \cos\omega t, \quad \mathcal{H}_y = H_1 \sin\omega t, \quad \mathcal{H}_z = H_0. \tag{63.3}$$

Подставляя (63.2) и (63.3) в уравнение (63.1), пользуясь видом матриц Паули (59.9, 9′) и правилом действия этих матриц на спиновые функции, найдем уравнение для компонент спиновой функции S_1 и S_2 (первая принадлежит $\mathfrak{M}_z = +\mu$, а вторая $-\mathfrak{M}_z = -\mu$):

$$i\hbar \frac{dS_1}{dt} = -\mu H_0 S_1 - \mu H_1 e^{-i\omega t} S_2, \tag{63.4}$$

$$i\hbar \frac{dS_2}{dt} = +\mu H_0 S_2 - \mu H_1 e^{i\omega t} S_1. \tag{63.4′}$$

Мы будем считать, что в момент вступления частицы в переменное поле ($t = 0$) ее магнитный момент направлен по оси OZ, так что при $t = 0$ $S_1 = 1$, $S_2 = 0$.

---

[1]) Это можно сделать для тяжелых частиц (ядра, атомы), но нельзя сделать для электронов. Бор показал, что методом Штерна — Герлаха вообще невозможно измерить магнитный момент свободного электрона (см., например, Мотт и Месси, Теория атомных столкновений, «Мир», 1969, гл. 9).

[2]) Это уравнение не содержит оператора кинетической энергии, которая в данном случае должна бы быть кинетической энергией собственного вращения частицы. Однако поскольку $\mathbf{s}^2$ остается постоянным, постольку и эту энергию следует считать постоянной. Поэтому ее можно не вводить в уравнение.

[3]) В действительных опытах Раби переменная составляющая магнитного поля линейно поляризована. Однако для вычислений удобнее взять вращающееся в плоскости (xy) поле. Результаты ничем существенным не различаются.

Положим

$$\nu = \frac{2\mu H_0}{\hbar}, \quad \frac{H_1}{2H_0} = \Delta. \tag{63.5}$$

Тогда уравнения (63.4), (63.4′) можно переписать в виде

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{i\nu}{2} S_1 + i\nu\Delta e^{-i\omega t} S_2, \tag{63.6}$$

$$\frac{dS_2}{dt} = -\frac{i\nu}{2} S_2 + i\nu\Delta e^{i\omega t} S_1. \tag{63.6′}$$

Дифференцируя (63.6′) по времени, можно, пользуясь (63.6), исключить функцию S_1. Заодно выпадет и переменный коэффициент $e^{-i\omega t}$. После несложной выкладки получим уравнение для S_2:

$$\frac{d^2S_2}{dt^2} = -\left(\frac{\omega\nu}{2} + \nu^2\Delta^2 + \frac{\nu^2}{4}\right) S_2 + i\omega \frac{dS_2}{dt}. \tag{63.7}$$

Это уравнение решаем подстановкой: $S_2 = ae^{i\Omega t}$. Характеристическое уравнение для определения частоты Ω будет

$$\Omega^2 - \Omega\omega - \left(\frac{\omega\nu}{2} + \nu^2\Delta^2 + \frac{\nu^2}{4}\right) = 0. \tag{63.8}$$

Если положить

$$q^2 = \frac{\nu^2 + 4\Delta^2\nu^2}{\omega^2} = \frac{1}{\omega^2}\left(\frac{\mu^2 H_0^2}{I^2} + \frac{\mu^2 H_1^2}{I^2}\right), \tag{63.9}$$

где $I = \hbar/2$ есть проекция спина, и ввести $\operatorname{tg}\theta = H_1/H_0$, то нетрудно убедиться, что для Ω из (63.8) получается

$$\Omega = +\frac{\omega}{2} \pm \frac{\omega}{2}(1 + q^2 + 2q\cos\theta)^{1/2} = +\frac{\omega}{2} \pm \delta. \tag{63.10}$$

Поэтому общее решение для S_2 будет

$$S_2(t) = a_1 e^{\frac{i\omega t}{2} + i\delta t} + a_2 e^{\frac{i\omega t}{2} - i\delta t} \tag{63.11}$$

В соответствии с начальными условиями нужно взять $a_1 = -a_2 = A/2i$, так что

$$S_2(t) = Ae^{\frac{i\omega t}{2}} \sin\delta t. \tag{63.11′}$$

Амплитуда A определится из условия $S_1(0) = 1$. Подставляя (63.11′) в (63.6′) при $t = 0$, найдем $A = i\nu\Delta/\delta$. Поэтому

$$S_2(t) = \frac{i\nu\Delta}{\delta} e^{\frac{i\omega t}{2}} \sin\delta t. \tag{63.12}$$

Вероятность найти в момент t магнитный момент $\mathfrak{M}_z$, равный $-\mu$, будет

$$P(t) = |S_2(t)|^2 = \frac{\nu^2\Delta^2}{\delta^2}\sin^2\delta t =$$

$$= \frac{q^2\sin^2\theta}{1 + q^2 + 2q\cos\theta}\sin^2\frac{\omega}{2}[(1 + q^2 + 2q\cos\theta)^{1/2}t]. \tag{63.13}$$

Время t в опыте Раби равно времени, в течение которого частица пролетает через пространство B. Если скорость частицы есть v, а длина пространства B равна l, то $t=l/v$.

В опыте берут $q=1$, а $\delta t=\pi/2$ (чтобы получить максимум вероятности опрокидывания $P(t)$). Отсюда легко оценить, что при $v\approx 10^5$ *см/сек*, $l=1$ *см* частота переменного поля ω будет равна 10^6 *гц*.

Чтобы судить о точности этого замечательного метода, укажем, что способом Раби были измерены магнитные моменты μ для протона (p) и нейтрона (n) и получены значения: $\mu_p=2{,}7896\pm\pm 0{,}0002$, $\mu_n=1{,}935\pm 0{,}02$ (за единицу принят ядерный магнетон Бора, равный $e\hbar/2Mc$, где M — масса протона. Этот магнетон в 1842 раза меньше магнитного момента электрона).

§ 64. Свойства полного момента импульса

Мы видели, что и орбитальный момент $\mathbf{M}$, и спиновый $\mathbf{s}$ представляют собой величины, принимающие лишь квантовые дискретные значения. Рассмотрим теперь полный момент импульса, являющийся суммой орбитального и спинового моментов.

Оператор полного момента определим в виде суммы операторов орбитального момента $\hat{\boldsymbol{M}}$ и $\hat{\boldsymbol{s}}$:

$$\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{M}}+\hat{\boldsymbol{s}}, \tag{64.1}$$

$$\hat{J}_x=\hat{M}_x+\hat{s}_x,\quad \hat{J}_y=\hat{M}_y+\hat{s}_y,\quad \hat{J}_z=\hat{M}_z+\hat{s}_z. \tag{64.1'}$$

Покажем, что операторы компонент полного вращательного момента подчиняются тем же правилам коммутации (25.5), что и компоненты орбитального момента $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$. Для этого заметим, что $\hat{\boldsymbol{M}}$ и $\hat{\boldsymbol{s}}$ коммутируют, так как оператор $\hat{\boldsymbol{M}}$ действует на координаты, а оператор $\hat{\boldsymbol{s}}$ на них не действует. Поэтому

$$\begin{aligned}\hat{J}_x\hat{J}_y-\hat{J}_y\hat{J}_x&=(\hat{M}_x+\hat{s}_x)(\hat{M}_y+\hat{s}_y)-(\hat{M}_y+\hat{s}_y)(\hat{M}_x+\hat{s}_x)=\\&=\hat{M}_x\hat{M}_y-\hat{M}_y\hat{M}_x+\hat{s}_x\hat{s}_y-\hat{s}_y\hat{s}_x=i\hbar\hat{M}_z+i\hbar\hat{s}_z\end{aligned} \tag{64.2}$$

(последнее в силу (25.5) и (59.1)). Таким образом,

$$\hat{J}_x\hat{J}_y-\hat{J}_y\hat{J}_x=i\hbar\hat{J}_z, \tag{64.3}$$

$$\hat{J}_y\hat{J}_z-\hat{J}_z\hat{J}_y=i\hbar\hat{J}_x, \tag{64.3'}$$

$$\hat{J}_z\hat{J}_x-\hat{J}_x\hat{J}_z=i\hbar\hat{J}_y \tag{64.3''}$$

(два последних равенства получаются из первого циклической перестановкой).

Найдем теперь оператор квадрата полного вращательного момента $\hat{\boldsymbol{J}}^2$. Имеем

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = (\hat{\boldsymbol{M}} + \hat{\boldsymbol{s}})^2 = \hat{\boldsymbol{M}}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}^2 + 2\hat{\boldsymbol{M}}\hat{\boldsymbol{s}} = \\ = \hat{\boldsymbol{M}}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}^2 + 2(\hat{M}_x\hat{s}_x + \hat{M}_y\hat{s}_y + \hat{M}_z\hat{s}_z). \qquad (64.4)$$

Оператор $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ коммутирует с любой проекцией $\hat{\boldsymbol{J}}$. Например, рассмотрим проекцию на OZ $\hat{J}_z = \hat{M}_z + \hat{s}_z$. Так как $\hat{M}_z$ коммутирует с $\hat{\boldsymbol{M}}^2$, $\hat{\boldsymbol{s}}^2$ и $\hat{s}_z$ с $\hat{\boldsymbol{M}}^2$, $\hat{\boldsymbol{s}}^2$, то получим

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\hat{J}_z - \hat{J}_z\hat{\boldsymbol{J}}^2 = 2(\hat{M}_x\hat{s}_x + \hat{M}_y\hat{s}_y + \hat{M}_z\hat{s}_z)(\hat{M}_z + \hat{s}_z) - \\ - 2(\hat{M}_z + \hat{s}_z)(\hat{M}_x\hat{s}_x + \hat{M}_y\hat{s}_y + \hat{M}_z\hat{s}_z).$$

Раскрывая здесь скобки, найдем

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\hat{J}_z - \hat{J}_z\hat{\boldsymbol{J}}^2 = 2\{(\hat{M}_x\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_x)\hat{s}_x + (\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y)\hat{s}_y + \\ + \hat{M}_x(\hat{s}_x\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_x) + \hat{M}_y(\hat{s}_y\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_y)\}$$

и, подставляя сюда выражение в круглых скобках из (25.5) и (59.1), получаем окончательно

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\hat{J}_z - \hat{J}_z\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \\ = 2\{-i\hbar\hat{M}_y\hat{s}_x + i\hbar\hat{M}_x\hat{s}_y + \hat{M}_x(-i\hbar\hat{s}_y) + \hat{M}_y(+i\hbar\hat{s}_x)\} = 0.$$

Подобным же образом доказывается утверждение для остальных двух компонент. Таким образом,

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\hat{J}_x - \hat{J}_x\hat{\boldsymbol{J}}^2 = 0, \qquad (64.5)$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\hat{J}_y - \hat{J}_y\hat{\boldsymbol{J}}^2 = 0, \qquad (64.5')$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\hat{J}_z - \hat{J}_z\hat{\boldsymbol{J}}^2 = 0; \qquad (64.5'')$$

эти равенства — такого же вида, как и (25.6). Отсюда следует, что оператор $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ и оператор любой проекции (но одной), например $\hat{J}_z$, одновременно могут быть приведены к диагональному виду, и, стало быть, величины J^2 и J_z принадлежат к числу *одновременно измеримых*.

Легко видеть также, что оператор $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ коммутирует с операторами $\hat{\boldsymbol{M}}^2$ и $\hat{\boldsymbol{s}}^2$. Действительно, обращаясь к формуле (64.4), мы непосредственно видим это свойство оператора $\hat{\boldsymbol{J}}^2$, так как $\hat{\boldsymbol{M}}^2$ коммутирует с $\hat{\boldsymbol{M}}^2$, $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$ и $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ и $\hat{\boldsymbol{s}}^2$. Равным образом $\hat{\boldsymbol{s}}^2$, являясь единичной матрицей (умноженной на $\frac{3}{4}\hbar^2$, см. (59.13)), коммутирует с $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$ и $\hat{s}_z$. Поэтому

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\hat{\boldsymbol{M}}^2 - \hat{\boldsymbol{M}}^2\hat{\boldsymbol{J}}^2 = 0, \qquad (64.6)$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\hat{\boldsymbol{s}}^2 - \hat{\boldsymbol{s}}^2\hat{\boldsymbol{J}}^2 = 0. \qquad (64.6')$$

Следовательно, J^2, M^2 и s^2 представляют собой также *одновременно измеримые величины*. Из (64.4) имеем

$$(\hat{\boldsymbol{M}}\hat{\boldsymbol{s}}) = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{M}}^2 - \hat{\boldsymbol{s}}^2). \tag{64.7}$$

Так как $(\boldsymbol{Ms})$ образуется из величин одновременно измеримых, то скалярное произведение $(\hat{\boldsymbol{M}}\hat{\boldsymbol{s}})$ одновременно измеримо с J^2, M^2 и s^2.

Замечая, что

$$(\hat{\boldsymbol{M}}\hat{\boldsymbol{s}}) + \hat{\boldsymbol{s}}^2 = (\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{s}}), \tag{64.8}$$

мы получаем из (64.7) еще скалярное произведение $(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{s}})$:

$$(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{s}}) = \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{M}}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}^2). \tag{64.9}$$

Ниже мы покажем, что квадрат полного момента J^2 и его проекция J_z на любое направление квантуются аналогично орбитальному моменту, но полуцелыми числами. Именно,

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1), \qquad j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots, \tag{64.10}$$

$$J_z = \hbar m_j, \quad m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots, \pm j, \tag{64.11}$$

причем квантовое число j, определяющее собственные значения полного момента, может быть выражено через орбитальное число l и спиновое l_s (59.14) по формуле

$$j = l + l_s \text{ или } j = |l - l_s|. \tag{64.12}$$

Из формул для собственных значений $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ (64.10), $\hat{\boldsymbol{M}}^2$ (25.21) и $\hat{\boldsymbol{s}}^2$ (59.14) получаем важные в спектроскопии выражения для собственных значений $(\hat{\boldsymbol{M}}\hat{\boldsymbol{s}})$ и $(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{s}})$:

$$(\boldsymbol{Ms}) = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - l_s(l_s+1)], \tag{64.13}$$

$$(\boldsymbol{Js}) = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)]. \tag{64.14}$$

Эти формулы мы применим позднее к теории сложного эффекта Зеемана.

Обратимся теперь к доказательству формул (64.10) и (64.11). Уравнение для собственных функций $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ имеет вид

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\Psi = J^2\Psi, \tag{64.15}$$

где под Ψ следует понимать столбец

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix}. \tag{64.16}$$

Пользуясь (64.4), (59.13) и (59.12), находим уравнение (64.15) в раскрытой форме

$$\hat{M}^2\begin{vmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{vmatrix}+\frac{3}{4}\hbar^2\begin{vmatrix}1&0\\0&1\end{vmatrix}\begin{vmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{vmatrix}+2\left\{\hat{M}_x\frac{\hbar}{2}\begin{vmatrix}0&1\\1&0\end{vmatrix}+\hat{M}_y\frac{\hbar}{2}\begin{vmatrix}0&-i\\i&0\end{vmatrix}+\right.$$
$$\left.+\hat{M}_z\frac{\hbar}{2}\begin{vmatrix}1&0\\0&-1\end{vmatrix}\right\}\begin{vmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{vmatrix}=J^2\begin{vmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{vmatrix}. \qquad (64.17)$$

Производя здесь умножение и сложение матриц, получаем

$$\begin{vmatrix}\hat{M}^2\psi_1+\frac{3}{4}\hbar^2\psi_1+\hbar\hat{M}_z\psi_1+\hbar(\hat{M}_x-i\hat{M}_y)\psi_2&0\\ \hat{M}^2\psi_2+\frac{3}{4}\hbar^2\psi_2-\hbar\hat{M}_z\psi_2+\hbar(\hat{M}_x+i\hat{M}_y)\psi_1&0\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}J^2\psi_1&0\\J^2\psi_2&0\end{vmatrix}, \qquad (64.18)$$

и, наконец, сравнивая элементы, получаем два уравнения

$$\hat{M}^2\psi_1+\frac{3}{4}\hbar^2\psi_1+\hbar\hat{M}_z\psi_1+\hbar(\hat{M}_x-i\hat{M}_y)\psi_2=J^2\psi_1, \qquad (64.19)$$

$$\hat{M}^2\psi_2+\frac{3}{4}\hbar^2\psi_2-\hbar\hat{M}_z\psi_2+\hbar(\hat{M}_x+i\hat{M}_y)\psi_1=J^2\psi_2. \qquad (64.19')$$

Эти уравнения легко решаются, если положить

$$\psi_1=aY_{lm}(0,\varphi),\quad \psi_2=bY_{l,m+1}(0,\varphi), \qquad (64.20)$$

где $Y_m(0,\varphi)$ сферическая функция, а a и b — неопределенные коэффициенты. Тогда имеем

$$\hat{M}^2\psi_1=\hbar^2l(l+1)\psi_1,\quad \hat{M}_z\psi_1=\hbar m\psi_1 \qquad (64.21)$$

$$\hat{M}^2\psi_2=\hbar^2l(l+1)\psi_2,\quad \hat{M}_z\psi_2=\hbar(m+1)\psi_2 \qquad (64.21')$$

и, далее,

$$(\hat{M}_x-i\hat{M}_y)Y_{lm}=-\hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,Y_{l,m-1}, \qquad (64.22)$$

$$(\hat{M}_x+i\hat{M}_y)Y_{lm}=-\hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\,Y_{l,m+1}. \qquad (64.22')$$

Эти последние два равенства получаются из свойств сферических функций [1]).

Подставляя ψ_1 и ψ_2 из (64.20) в уравнения (64.19) и пользуясь (64.21) и (64.22), после сокращения первого уравнения на $\hbar^2Y_{lm}$, а второго на $\hbar^2Y_{l,m+1}$ получим

$$\left[l(l+1)+\frac{3}{4}+m\right]a-\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,b=\lambda a, \qquad (64.23)$$

$$\left[l(l+1)+\frac{3}{4}-m-1\right]b-\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,a=\lambda b, \qquad (64.23')$$

где

$$\lambda=\frac{J^2}{\hbar^2}. \qquad (64.24)$$

Чтобы эти уравнения имели отличные от нуля решения, необходимо, что-

[1]) См. дополнение V, формулы (33), (34).

бы их определитель равнялся нулю. Это даст нам уравнение для определения λ:

$$\begin{vmatrix} l(l+1)+\frac{3}{4}+m-\lambda & -\sqrt{(l+m+1)(l-m)} \\ -\sqrt{(l+m+1)(l-m)} & l(l+1)+\frac{3}{4}-m-1-\lambda \end{vmatrix}=0. \qquad (64.25)$$

Отсюда находим два корня

$$\lambda=\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 \pm \left(l+\frac{1}{2}\right). \qquad (64.26)$$

Сравнивая это с (64.24), получаем искомые собственные значения J^2:

$$J^2=\hbar^2\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right), \qquad (64.27)$$

$$J^2=\hbar^2\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right). \qquad (64.27')$$

Первое значение отвечает сложению орбитального и спинового моментов, а второе — вычитанию их. Подставляя значение λ в уравнения (64.23) и решая их, находим a и b, а вместе с тем и собственные функции (64.20). При этом мы еще нормируем их так, что $a^2+b^2=1$.

Несложные выкладки приводят к следующим функциям: для собственного значения (64.27)

$$\psi_1=\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\,Y_{lm},$$
$$\psi_2=-\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\,Y_{l,\,m+1} \qquad (64.28)$$

и для собственного значения (64.27')

$$\psi_1=\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\,Y_{lm},$$
$$\psi_2=\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\,Y_{l,\,m+1}. \qquad (64.28')$$

Решения, как мы видим, вырождены. В самом деле, при заданном l можно брать разные числа $m=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots,\ \pm l$, а собственное значение J^2 от m не зависит. Причина этого вырождения заключается в том, что при заданной абсолютной величине вращательного момента J^2 возможны его различные ориентации в пространстве. Чтобы в этом убедиться, покажем, что решения (64.28) и (64.28') являются также собственными функциями оператора $\hat{J}_z$ — проекции полного момента $\hat{\boldsymbol{J}}$ на OZ.

Действительно, уравнение для собственных функций оператора $\hat{J}_z$ есть

$$\hat{J}_z\psi=J_z\psi, \qquad (64.29)$$

или, в раскрытом виде,

$$(\hat{M}_z+\hat{s}_z)\,\psi=\left\{\hat{M}_z+\frac{\hbar}{2}\begin{vmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{vmatrix}\right\}\begin{vmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{vmatrix}=J_z\begin{vmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{vmatrix}.$$

Отсюда, пользуясь (64.21), получаем

$$\begin{vmatrix} \left(\hbar m + \frac{\hbar}{2}\right)\psi_1 & 0 \\ \left(\hbar m + \hbar - \frac{\hbar}{2}\right)\psi_2 & 0 \end{vmatrix} = \hbar\left(m + \frac{1}{2}\right)\begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} = J_z \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix}, \tag{64.30}$$

т. е. наши решения принадлежат собственному значению

$$J_z = \hbar\left(m + \frac{1}{2}\right). \tag{64.31}$$

Обращаясь к решениям (64.28) и (64.28′), мы видим, что в первом решении m может пробегать значения $m = -(l+1)$ (при этом $\psi_1 = 0$), $-l$, $-l+1$, ..., $0, 1, 2, \ldots, l$, а во втором решении — значения $m = -l$, $-l+1$, ..., $0, 1, 2, \ldots, (l-1)$ (при $m = l$ $\psi_1 = \psi_2 = 0$). Вводя теперь квантовое число $j = l + \frac{1}{2} = l + l_s$ или $j = |l - l_s| = \left|l - \frac{1}{2}\right|$, мы можем написать (64.27) и (64.27′) в виде (64.10). И, наконец, введя обозначение $m_j = m + \frac{1}{2}$ на основании сказанного о возможных значениях m при заданном l, получаем (64.11).

§ 65. Нумерация термов атома с учетом спина электрона. Мультиплетная структура спектров

Состояние электрона в поле центральных сил мы характеризовали тремя квантовыми числами n, l, m. Квантовые уровни E_{nl} такого электрона определялись двумя квантовыми числами n, l. При этом мы совсем игнорировали спин электрона. Если учесть еще и спин, то каждое состояние $\psi_{nlm}(r, 0, \varphi)$ окажется в сущности двойным, так как возможны две ориентации спина

$$s_z = \hbar m_s, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}. \tag{65.1}$$

Таким образом, к трем квантовым числам, определяющим состояние центра тяжести электрона, присоединяется четвертое m_s, определяющее спин электрона. Обозначим волновую функцию электрона с учетом спина через $\psi_{nlmm_s}(r, 0, \varphi, s_z)$. Так как взаимодействие спина с орбитальным движением мы сейчас не учитываем, то, согласно (60.5), эта функция может быть представлена в виде

$$\psi_{nlmm_s}(r, 0, \varphi, s_z) = \psi_{nlm}(r, 0, \varphi)\, S_{m_s}(s_z) \tag{65.2}$$

(причем значок α функции S мы на этот раз заменяем значком m_s). Соответствующий квантовый уровень есть

$$E = E_{nl}. \tag{65.3}$$

Четверка квантовых чисел может принимать следующие значения:

$$\begin{aligned} &n = 1, 2, 3, \ldots, \quad 0 \leqslant l \leqslant n-1, \\ &-l \leqslant m \leqslant l, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}. \end{aligned} \tag{65.4}$$

Для каждого терма E_{nl} мы имеем $2l+1$ состояний, отличающихся ориентацией орбитального момента; каждое из которых в свою очередь распадается на два состояния, отличающихся спином. Всего $2(2l+1)$ состояний. Таким образом, налицо $2(2l+1)$-кратное вырождение.

Если учесть теперь слабое взаимодействие спина с магнитным полем орбитальных токов, то энергия состояния будет зависеть еще от ориентации спина **s** относительно орбитального момента **M**. Мы не будем здесь излагать расчет этого взаимодействия, так как поправка на взаимодействие спина и орбитального движения оказывается такого же порядка, как и поправка, происходящая от зависимости массы электрона от скорости. Поэтому правильный расчет расщепления уровней требует в этом случае релятивистского уравнения для движения электрона, рассмотрение которого выходит за рамки этого курса. Ограничимся качественным анализом этого расщепления и оценкой его величины. Магнитный момент электрона $\mathfrak{M}_B$ находится в поле орбитального тока $\mathcal{H}_l$. Его энергия в этом поле равна

$$\Delta E = -(\mathfrak{M}_B \mathcal{H}_l). \tag{65.5}$$

Величину магнитного поля $\mathcal{H}_l$ мы можем оценить как магнитное поле диполя, эквивалентного орбитальным токам, т. е. диполя с моментом $\mathfrak{M}_l$. Это поле равно

$$\mathcal{H}_l = \frac{3(\mathfrak{M}_l \mathbf{r})\,\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathfrak{M}_l}{r^3}, \tag{65.6}$$

где **r** есть радиус-вектор, соединяющий диполи $\mathfrak{M}_l$ и $\mathfrak{M}_B$. Поскольку нас интересует только порядок величины ΔE, то мы можем считать $\mathcal{H}_l \approx \frac{\mathfrak{M}_l}{a^3}$, где a есть длина порядка внутриатомных расстояний (10^{-8} *см*). Тогда

$$\Delta E \approx \frac{\mathfrak{M}_B \mathfrak{M}_l}{a^3} \cos(\mathfrak{M}_B, \mathcal{H}_l). \tag{65.7}$$

Величины моментов $\mathfrak{M}_l$, $\mathfrak{M}_B$ по порядку равны магнетону Бора ($9{,}27 \cdot 10^{-21}$ *эрг/с*, а $\cos(\mathfrak{M}, \mathcal{H})$, в силу свойств спина, может принимать только два значения ± 1 (смотря по ориентации спина: по полю $\mathcal{H}_l$ или против него). Подставляя в (65.7) численные значения, получаем $\Delta E \approx \pm 8 \cdot 10^{-15}$ *эрг*. Эта величина мала в сравнении с разностью энергий между уровнями, отличающимися числами n, l, и поэтому возникающие новые спектральные линии близки друг к другу. В частности, для упоминавшегося в § 57 дублета Na (линии 5896 Å и 5890 Å) $\Delta E \approx 2{,}8 \cdot 10^{-15}$ *эрг*.

Таким образом, *различием в ориентациях спинового магнитного момента по отношению к внутреннему магнитному полю*

атома можно объяснить происхождение мультиплетности спектральных линий.

Из изложенного явствует, что для атомов с одним оптическим электроном возможны только *дублеты* (двойные линии) соответственно двум ориентациям спина электрона. Этот вывод теории вполне подтверждается спектральными данными.

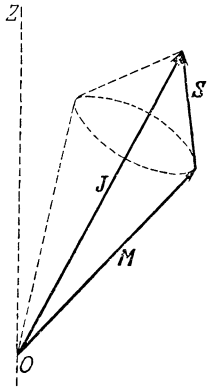


Рис. 48. Сложение спинового и орбитального моментов и их прецессия вокруг направления полного момента **J**.

Обратимся теперь к нумерации уровней атома с учетом мультиплетной структуры. При учете спин-орбитального взаимодействия ни орбитальный момент **M**, ни спиновый **s** не имеют определенного значения в состоянии с определенной энергией (они не коммутируют с оператором Гамильтона). По классической механике мы имели бы прецессию векторов **M** и **s** вокруг вектора полного момента **J**:

$$\mathbf{J} = \mathbf{M} + \mathbf{s}, \tag{65.8}$$

как это показано на рис. 48. Полный момент **J** остается при этом постоянным. Соответствующее положение имеет место и в квантовой механике. При учете спинового взаимодействия только полный момент **J** имеет определенное значение в состоянии с заданной энергией (он коммутирует с оператором Гамильтона $\hat{H}$). Поэтому при учете взаимодействия спина с орбитой состояния следует классифицировать по значениям полного момента **J**.

Как было показано в предыдущем параграфе, полный момент квантуется по тем же правилам, что и орбитальный момент. Именно, если ввести квантовое число j, определяющее полный момент **J**, то

$$\mathbf{J}^2 = \hbar^2 j(j+1), \tag{65.9}$$

а проекция **J** на произвольное направление OZ имеет значения

$$J_z = \hbar m_j; \tag{65.10}$$

при этом

$$j = l + l_s, \quad l_s = \frac{1}{2}, \tag{65.11}$$

если спиновой момент параллелен орбитальному, и

$$j = |l - l_s|, \tag{65.12}$$

если они антипараллельны. Подобным же образом квантовое число m_j, определяющее проекцию J_z, есть

$$m_j = m + m_s, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}. \tag{65.13}$$

Так как l, m — целые, а l_s и m_s — полуцелые, то

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots, \quad m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots, \pm j. \tag{65.14}$$

В зависимости от ориентации спина энергия терма будет различной, именно, она будет разной для $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = \left| l - \frac{1}{2} \right|$. *Поэтому уровни энергии в этом случае следует характеризовать значениями*

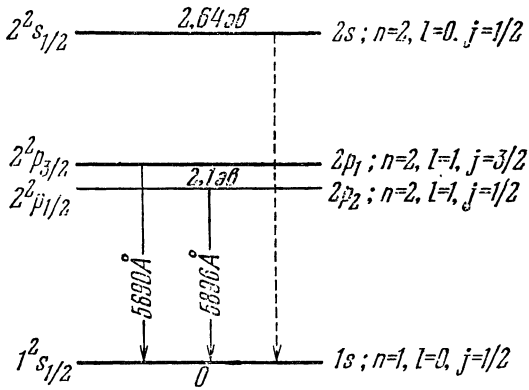


Рис. 49. Мультиплетная структура $2p$-терма атома натрия.

Линии 5889,963 Å и 5895,930 Å образуют известный дублет натрия — желтые линии D_2 и D_1. $2s$-терм далеко отодвинут от $2p$-термов, как это и должно быть в водородоподобных атомах («l» — вырождение снято).

главного числа n, значением орбитального числа l и числом j, определяющим полный момент, т. е. в этом случае

$$E = E_{nlj}. \tag{65.15}$$

Волновые функции будут зависеть от спиновой переменной s_z и различны для разных j:

$$\psi_{nljm_j} = \psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi, s_z). \tag{65.16}$$

(В этом случае переменные r, θ, φ и s_z не разделяются.) Квантовые уровни при заданном l, различающиеся величиной j, близки друг другу, так как они различаются как раз на энергию взаимодействия спина с орбитальным движением для двух разных ориентаций спина. Четверка чисел n, l, j, m_j может принимать следующие значения:

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{65.17}$$

$$0 \leqslant l \leqslant n-1, \tag{65.17'}$$

$$j = l + l_s \quad \text{или} \quad |l - l_s|, \quad l_s = \frac{1}{2}, \tag{65.17''}$$

$$-j \leqslant m_j \leqslant j. \tag{65.17'''}$$

Величину орбитального момента l обозначают в спектроскопии буквами (как мы это уже пояснили)

$$s\,(l=0),\quad p\,(l=1),\quad d\,(l=2),\quad f\,(l=3),\ldots$$

Главное квантовое число n ставят впереди буквы. Справа внизу указывают число j. Поэтому, например, уровень (терм) с $n=3$, $l=1$, $j=\frac{3}{2}$ обозначают так: $3p_{3/2}$. Иногда ставят еще один значок: $3^2p_{3/2}$ — двойка слева вверху указывает, что терм $3^2p_{3/2}$ принадлежит к числу дублетных (двойных). В случае одного оптического электрона это указание излишне, т. е. там все уровни дублетные ($j=l+l_s$ и $j=|l-l_s|$, кроме, конечно, s-уровней, где $l=0$).

При рассмотрении гелия мы встретимся с случаем более сложной мультиплетной структуры. Так, благодаря наличию двух электронов имеются одиночные термы (синглетные) и тройные (триплетные) (см. § 122). Чтобы различать эти случаи, значок, указывающий мультиплетность уровня, все же сохраняют. Итак, *уровень, обозначаемый по обычному способу* (65.15) *через* $E_{3,1,3/2}$, *спектроскопически обозначается через* $3^2p_{3/2}$. На рис. 49 приведена схема уровней водородоподобного атома (т. е. атома с одним оптическим электроном) с учетом мультиплетной структуры. Там же приведены квантовые числа и спектроскопические обозначения.

Каждому из рассмотренных уровней E_{nlj} принадлежит $2j+1$ состояний, различающихся числом m_j, т. е. ориентацией полного момента $\mathbf{J}$ в пространстве. Только при наложении внешнего поля эти сливающиеся уровни могут разделиться (см. теорию сложного эффекта Зеемана, § 74). В отсутствие такого поля мы имеем $(2j+1)$-кратное вырождение. Так, $2s_{1/2}$-терм имеет вырождение 2: два состояния, отличающиеся ориентацией спина. $2p_{3/2}$-терм имеет вырождение 4 соответственно ориентациям $\mathbf{J}$: $m_j=\pm\frac{1}{2},\pm\frac{3}{2}$.

Глава XI

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 66. Постановка вопроса

Лишь в очень немногих случаях задачу о нахождении квантовых уровней системы (т. е. о нахождении собственных значений и собственных функций оператора энергии $\hat{H}$) удается разрешить с помощью изученных в математике функций. В большинстве проблем атомной механики таких простых решений не существует. Поэтому очень важен весьма обширный класс случаев, когда рассматриваемая задача может быть приближенно сведена к задаче, относящейся к более простой системе, для которой собственные значения E_n^0 и собственные функции ψ_n^0 известны. Такая возможность представляется тогда, когда оператор энергии $\hat{H}$ рассматриваемой системы мало отличается от оператора $\hat{H}^0$ более простой системы.

Точное значение слов «операторы мало отличаются» выяснится из дальнейшего. Сейчас мы укажем те случаи, которые относятся к кругу задач, могущих быть решенными приближенно. Допустим, что нам известны волновые функции и квантовые уровни электронов, движущихся в атоме. Нас интересует, как изменятся квантовые уровни и волновые функции, если атом поместить во внешнее электрическое или магнитное поле.

Достигаемые на опыте поля обычно малы в сравнении с внутриатомным кулоновским полем [1]). Действие внешнего поля можно рассматривать как малую поправку или, как мы будем говорить, *возмущение* (этот термин заимствован из небесной механики и применялся первоначально для обозначения влияния одной планеты на орбиту другой). Таким же путем могут быть учтены слабые взаимодействия электронов внутри атомов, например, магнитные, а в иных случаях даже и кулоновские. Общие методы решения подобных задач и составляют предмет теории возмущений.

---

[1]) В случае электрического поля можно достигнуть полей, сравнимых с внутриатомными (ср. § 101).

Мы ограничимся пока рассмотрением таких случаев, когда оператор энергии $\hat{H}$ обладает дискретным спектром. Пусть данный нам гамильтониан $\hat{H}$ равен

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}. \tag{66.1}$$

Добавок $\hat{W}$ будем рассматривать как малый и будем называть энергией возмущения (или иногда кратко — возмущением). Далее, мы предполагаем, что собственные значения E_n^0 оператора $\hat{H}^0$ и его собственные функции ψ_n^0 известны, так что

$$\hat{H}^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0. \tag{66.2}$$

Наша задача заключается в нахождении собственных значений E_n оператора $\hat{H}$ и его собственных функций. Эта задача, как мы знаем, сводится к решению уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi. \tag{66.3}$$

Уравнение (66.3) отличается от уравнения (66.2) одним членом $\hat{W}\psi$, который мы считаем малым.

Для приближенного решения задачи методом теории возмущений пишут прежде всего уравнение (66.3) в таком представлении, в котором за основную переменную берут собственные значения E_n^0 оператора $\hat{H}_0$, т. е. уравнение (66.2) берут в «E^0»-представлении. Если первоначально оператор $\hat{H}$ (66.1) и вместе с тем уравнение (66.3) даны, как это чаще всего и будет, в координатном представлении, то нужно от этого представления перейти к «E^0»-представлению. Напомним этот переход. Будем всюду явно писать только одну координату x (в случае надобности под x можно разуметь любое число переменных так же, как и под значком n у волновой функции ψ_n можно разуметь ряд квантовых чисел). Пусть в координатном представлении («x»-представление) собственные функции оператора $\hat{H}^0$ будут $\psi_n^0(x)$. Разложим искомую функцию $\psi(x)$ по функциям $\psi_n^0(x)$:

$$\psi(x) = \sum_n c_n\psi_n^0(x). \tag{66.4}$$

Тогда совокупность всех c_n есть не что иное, как функция ψ в «E^0»-представлении.

Подставляя (66.4) в уравнение (66.3), умножая его на $\psi_m^{0*}(x)$ и интегрируя по x, получим

$$\sum_n H_{mn}c_n = Ec_m, \tag{66.5}$$

где H_{mn} есть матричный элемент оператора H в «E^0»-представлении:

$$H_{mn} = \int \psi_m^{0*}\hat{H}\psi_n^0\, dx. \tag{66.6}$$

Матрица, образованная из элементов H_{mn}, есть оператор $\hat{H}$ в «E^0»-представлении. Имея в виду (66.1) и (66.2), получаем

$$H_{mn} = \int \psi_m^{0*} (\hat{H}^0 + \hat{W}) \psi_n^0 dx = \\ = \int \psi_m^{0*} \hat{H}^0 \psi_n^0 \, dx + \int \psi_m^{0*} \hat{W} \psi_n^0 \, dx = E_n^0 \delta_{mn} + W_{mn}, \quad (66.6')$$

где W_{mn} есть матричный элемент энергии возмущения в «E^0»-представлении:

$$W_{mn} = \int \psi_m^{0*} \hat{W} \psi_n^0 \, dx. \quad (66.7)$$

Матрица, образованная из элементов W_{mn}, есть оператор $\hat{W}$ в этом же представлении. Подставляя (66.6') в (66.5), получим

$$\sum_n (E_n^0 \delta_{mn} + W_{mn}) c_n = E c_m. \quad (66.8)$$

Перенося все члены налево, находим

$$(E_m^0 + W_{mm} - E) c_m + \sum_{n \neq m} W_{mn} c_n = 0, \quad (66.9)$$

где n и m пробегают все значения, которыми нумеруются функции невозмущенной системы ψ_n^0.

Пока мы никак не использовали предположение о малости $\hat{W}$, и уравнение (66.9) справедливо точно. Задача теории возмущения заключается в том, чтобы использовать предположение о малости величин W_{mn}. Чтобы явно выразить степень малости $\hat{W}$, положим

$$\hat{W} = \lambda \hat{w}, \quad (66.10)$$

где λ — малый параметр. При $\lambda = 0$ оператор $\hat{H}$ переходит в $\hat{H}^0$. Тогда уравнение (66.9) запишется в виде

$$(E_m^0 + \lambda w_{mm} - E) c_m + \lambda \sum_{n \neq m} w_{mn} c_n = 0. \quad (66.11)$$

Это уравнение мы будем решать по степеням λ, считая λ малой величиной. При $\lambda = 0$ из (66.11) получается просто уравнение (66.2) в «E^0»-представлении:

$$(E_m^0 - E) c_m = 0, \quad (66.12)$$

имеющее решения

$$E^{(0)} = E_m^0, \quad c_m^{(0)} = 1. \quad (66.13)$$

При малых значениях λ естественно ожидать, что решения уравнений (66.11) будут близки к решениям уравнений (66.12), т. е. к (66.13). Это предположение мы можем выразить явно, если представим собственные функции c_m уравнения (66.11) и его

собственные значения E в виде рядов по степеням малого параметра λ:

$$c_m = c_m^0 + \lambda c_m^{(1)} + \lambda^2 c_m^2 + \ldots \tag{66.14}$$

и

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \ldots \tag{66.15}$$

При $\lambda = 0$ (66.14) и (66.15) переходят в (66.13), причем $E^{(0)}$ должно равняться E_m^0. Оказывается, что решение уравнений (66.11) существенно зависит от того, вырождены ли состояния системы $\hat{H}^0$ или нет. Если они вырождены, то каждому собственному значению E_n^0 принадлежит несколько собственных функций ψ_m^0, если не вырождены, — то только одна функция. Эти два случая мы рассмотрим порознь.

§ 67. Возмущение в отсутствие вырождения

Пусть каждому собственному значению E_n^0 невозмущенного уравнения (66.2) принадлежит лишь одна собственная функция ψ_n^0, соответственно — одна амплитуда c_n^0. Подставим в уравнение (66.11) ряды (66.14) и (66.15) и соберем члены с одинаковыми степенями параметра λ

$$\begin{aligned}(E_m^0 - E^{(0)})\, c_m^0 + \lambda\,[(\omega_{mm} - E^{(1)})\, c_m^0 + (E_m^0 - E^{(0)})\, c_m^{(1)} + \sum_{n \neq m} \omega_{mn} c_n^0\,] + \\ + \lambda^2\,[(\omega_{mm} - E^{(1)})\, c_m^{(1)} - E^{(2)} c_m^0 + \\ + (E_m^0 - E^{(0)})\, c_m^2 + \sum_{n \neq m} \omega_{mn} c_n^{(1)}\,] + \ldots = 0. \end{aligned} \tag{67.1}$$

Это представление уравнения (66.11) позволяет легко решить его методом последовательных приближений. Мы получим нулевое приближение, если положим $\lambda = 0$; тогда получаем

$$(E_m^0 - E^{(0)})\, c_m^0 = 0, \qquad m = 1, 2, 3, \ldots, k, \ldots \tag{67.2}$$

Это — уравнение для невозмущенной системы $\hat{H}^0$. Пусть нас интересует, как меняется уровень E_k^0 и собственная функция ψ_k^0 под действием возмущения $\hat{W}$. Тогда из решений (67.2) мы берем k-е:

$$E^{(0)} = E_k^{(0)}, \quad c_m^{(0)} = \delta_{mk}, \tag{67.3}$$

т. е. все $c_m^{(0)} = 0$, кроме $c_k^{(0)} = 1$.

Решение (67.3) мы будем называть *решением в нулевом приближении*. Это решение мы подставляем в уравнение (67.1) с тем, чтобы найти следующее, первое приближение. Подстановка дает

$$\lambda \left| (\omega_{mm} - E^{(1)})\, \delta_{mk} + (E_m^0 - E_k^0)\, c_m^{(1)} + \sum_{n \neq m} \omega_{mn} \delta_{nk} \right| + O(\lambda^2) = 0, \tag{67.4}$$

где через $O(\lambda^2)$ обозначены члены порядка λ^2 и выше. Ограничиваясь первым приближением, мы должны считать эти члены малыми

и отбросить их. Тогда получаем

$$(w_{mm}-E^{(1)})\,\delta_{mk}+(E_m^0-E_k^0)\,c_m^{(1)}+\sum_{n\neq m}w_{mn}\delta_{nk}=0. \quad (67.4')$$

Если мы возьмем из этих уравнений уравнение номера $m=k$, то получим

$$w_{kk}-E^{(1)}=0. \quad (67.4'')$$

Отсюда находим поправку к E_k^0 первого приближения:

$$E^{(1)}=w_{kk}. \quad (67.5)$$

Из уравнений с $m\neq k$ находим поправки к амплитудам $c_m^{(1)}$, именно, если $m\neq k$, то (67.4′) дает

$$(E_m^0-E_k^0)\,c_m^{(1)}+w_{mk}=0. \quad (67.4''')$$

Отсюда

$$c_m^{(1)}=\frac{w_{mk}}{E_k^0-E_m^0}, \qquad m\neq k. \quad (67.6)$$

Найдем теперь второе приближение; для этого следует учесть члены с λ^2. Подставим первое приближение (67.5) и (67.6) в (67.1), тогда

$$\lambda^2\left[(w_{mm}-w_{kk})\frac{w_{mk}}{E_k^0-E_m^0}-E^{(2)}\delta_{mk}+(E_m^0-E_k^0)\,c_m^{(2)}+\right.$$
$$\left.+\sum_{n\neq k}w_{mn}\frac{w_{nk}}{E_k^0-E_n^0}\right]+O(\lambda^3)=0, \quad (67.7)$$

где через $O(\lambda^3)$ обозначены члены порядка λ^3 и выше. Пренебрегая этими членами, получим уравнение для определения $E^{(2)}$ и $c_m^{(2)}$ (второе приближение). При этом уравнение номера $m=k$ получается в виде

$$-E^{(2)}+\sum_{k\neq n}\frac{w_{kn}w_{nk}}{E_k^0-E_n^0}=0. \quad (67.7')$$

Отсюда находим поправку к энергии во втором приближении:

$$E^{(2)}=\sum_{k\neq n}\frac{w_{kn}w_{nk}}{E_k^0-E_n^0}. \quad (67.8)$$

Из уравнений с $m\neq k$ найдем $c_m^{(2)}$:

$$c_m^{(2)}=-\frac{w_{kk}w_{mk}}{(E_m^0-E_k^0)^2}+\sum_n\frac{w_{mn}w_{nk}}{(E_k^0-E_n^0)(E_k^0-E_m^0)}, \quad m\neq k,\ n\neq k. \quad (67.9)$$

Эту процедуру можно продолжать и дальше, переходя ко все более и более высоким приближениям. Мы ограничимся вторым

приближением и выпишем результат. Согласно (66.14), (66.15) и (67.3), (67.5), (67.6), (67.8) и (67.9) имеем

$$E_k = E_k^0 + \lambda w_{kk} + \lambda^2 \sum_{n \neq k} \frac{w_{kn} w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} + O(\lambda^3), \tag{67.10}$$

$$c_k = 1,$$

$$c_m = \lambda \frac{w_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} + \\ + \lambda^2 \left(\sum_n \frac{w_{mn} w_{nk}}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_m^0)} - \frac{w_{kk} w_{mk}}{(E_m^0 - E_k^0)^2} \right) + O(\lambda^3). \tag{67.11}$$

Из этих формул видно, что предположение о малости оператора $\hat{W}$ в сравнении с $\hat{H}_0$ означает малость отношения

$$\left| \frac{\lambda w_{nm}}{E_n^0 - E_m^0} \right| \ll 1, \quad n \neq m; \tag{67.12}$$

при выполнении этого условия поправочные члены в (67.10) и (67.11) малы, и собственные значения E_k оператора $\hat{H}$ и его собственные функции $c_m(k)$ близки к собственным значениям и собственным функциям оператора $\hat{H}^0$. Условие (67.12) — это условие применимости теории возмущений. На основании (66.10) это условие может быть записано также в виде

$$\frac{|W_{mn}|}{|E_m - E_n|} \ll 1, \quad n \neq m, \tag{67.13}$$

где W_{mn} суть матричные элементы оператора возмущения.

Пользуясь (66.4) и (67.6), а также (67.5), мы можем написать наше решение в «x»-представлении:

$$\psi_k(x) = \psi_k^0(x) + \sum_{m \neq k} \frac{W_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} \psi_m^0(x) + \ldots, \tag{67.14}$$

$$E_k = E_k^0 + W_{kk} + \ldots, \quad W_{kk} = \int \psi_k^{0*} \hat{W} \psi_k^0 \, dx. \tag{67.15}$$

Из последней формулы видно, что *поправка к уровням в первом приближении равна среднему значению энергии возмущения в невозмущенном состоянии* (ψ_k^0).

Из условия пригодности метода теории возмущения (67.13) непосредственно видно, что успех приближенного расчета зависит от того, какой именно квантовый уровень мы рассчитываем. Так, например, в кулоновском поле разности энергий соседних уровней выражаются формулой

$$E_n^0 - E_{n \pm 1}^0 = -E_1^0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n \pm 1)^2} \right) = \frac{\mp 2n - 1}{n^2 (n \pm 1)^2} E_1^0.$$

При малых n эта величина может быть гораздо больше $W_{n,n+1}$. Для больших же n она стремится к нулю, как $1/n^3$, и условие (67.13) может оказаться несоблюденным. Поэтому метод теории возмущений может быть пригодным для расчета поправок нижних квантовых уровней и непригодным для расчета поправок для высоких квантовых уровней. Это обстоятельство нельзя не иметь в виду при приложении теории возмущений к конкретным проблемам.

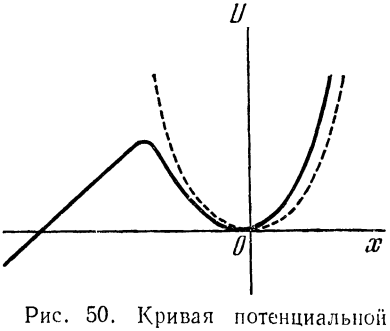


Рис. 50. Кривая потенциальной энергии $U(x)=\frac{\mu\omega_0^2x^2}{2}+\lambda x^3$. Пунктирная кривая $U_0(x)=\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$.

Второе, что следует отметить, — это некоторые особые случаи, когда условие (67.13) соблюдено и тем не менее квантовые состояния систем $\hat{H}$ и $\hat{H}^0$ радикально отличаются. Дело в том, что энергия возмущения W может оказаться такого вида, что существенно изменит асимптотическое поведение потенциальной энергии $U(x)$. Допустим, что к гармоническому осциллятору приложено возмущение $W=\lambda x^3$. Уравнение Шредингера в этом случае имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2\psi+\lambda x^3\psi=E\psi. \qquad (67.16)$$

При $\lambda=0$ мы имеем уравнение для гармонического осциллятора, имеющего дискретный спектр энергии $E_n^0=\hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)$. Матричные элементы возмущения

$$W_{mn}=\lambda\,(x^3)_{mn}$$

при малом λ могут быть как угодно малы в сравнении с $E_m^0-E_n^0=\hbar\omega_0(m-n)$. Тем не менее при всяком λ уравнение (67.16) имеет непрерывный спектр, и только при $\lambda=0$ оно имеет дискретный спектр собственных значений. Действительно, потенциальная энергия $U(x)=\frac{\mu\omega_0^2x^2}{2}+\lambda x^3$ имеет вид, приведенный на рис. 50. При всяком значении E для больших отрицательных x, $U(x)<E$, т. е. асимптотическое значение потенциальной энергии меньше E. Поэтому энергетический спектр должен быть непрерывным.

Спрашивается, какой смысл имеют в этом случае приближенные функции $\psi_n(x)$ и уровни E_n, которые мы можем вычислить из ψ_n^0 и E_n^0 методом теории возмущения, пользуясь малостью параметра λ? Оказывается, что при малых λ найденные методом

теории возмущения функции $\psi_n(x)$ отличаются тем, что они велики вблизи потенциальной ямы $U(x)$ и малы вне ее. На рис. 51 повторена кривая потенциальной энергии $U(x)$ (см. рис. 50) и, кроме того, нанесен квадрат модуля волновой функции $|\psi(x)|^2$. Рис. 51, *а* соответствует случаю, когда энергия $E = E_n \approx E_n^0$. Если же энергия E не равна E_n, то волновая функция $\psi_E(x)$ нарастает вдали от потенциальной ямы $U(x)$ (см. рис. 51, *б*). В первом случае мы можем сказать, что частицы находятся около положения равновесия $x = 0$, так сказать, «в атоме», а во втором случае они находятся преимущественно вне его, бесконечно далеко. Стационарность состояний может получиться лишь в том случае, если

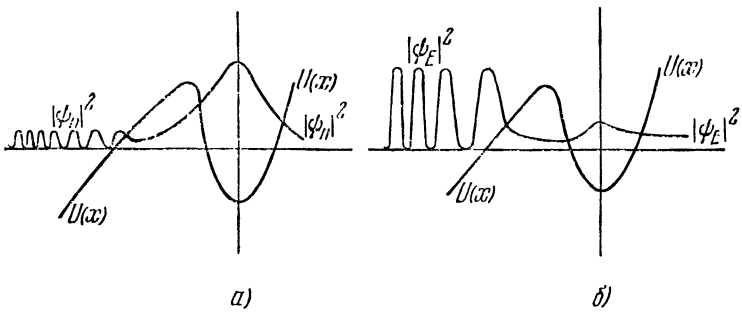


Рис. 51. Потенциальная энергия $U(x) = \frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2 + \lambda x^3$ и плотность вероятности $|\psi_n|^2$.

а) для $E = E_n$, *б*) для $E \neq E_n$.

существуют волны, как уходящие в бесконечность, так и приходящие из нее, так что поток частиц через поверхность, окружающую атом, равен нулю. Такой случай представляется малоинтересным. Чаще приходится иметь дело со случаем, когда имеются лишь уходящие волны (см. § 99). Тогда стационарных состояний не существует вовсе. Если требовать, чтобы имелись лишь уходящие волны, то находимые методом теории возмущения функции $\psi_n(x)$ описывают поведение частиц лишь в течение не очень большого времени t. Однако на самом деле это время может быть очень велико, и оно тем больше, чем меньше значение параметра λ. Такого рода состояния $\psi_n(x)$ и соответствующие им уровни E_n мы будем называть **квазистационарными**.

§ 68. Возмущение при наличии вырождения

В большинстве важных в приложениях задач приходится встречаться со случаем вырождения, когда в невозмущенной системе ($\hat{H}^0$) собственному значению $E = E_n^0$ принадлежит не одно состояние ψ_n^0, а несколько $\psi_{n1}^0, \psi_{n2}^0, \ldots, \psi_{n\alpha}^0, \ldots, \psi_{nf}^0$. Если теперь

действует некоторое возмущение $\hat{W}$, то без специального исследования нельзя сказать, какая из функций $\psi^0_{n\alpha}$ будет являться нулевым приближением к собственным функциям оператора $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}$. В самом деле, вместо ряда функций $\psi^0_{n1}, \ldots, \psi^0_{n\alpha}, \ldots, \psi^0_{nf}$, принадлежащих собственному значению E^0_n, могут быть взяты новые функции $\varphi^0_{n1}, \varphi^0_{n2}, \ldots, \varphi^0_{n\alpha}, \ldots, \varphi^0_{nf}$, получающиеся из первых линейным ортогональным преобразованием:

$$\varphi^0_{n\alpha} = \sum_{\beta=1}^{f} a_{\alpha\beta}\psi^0_{n\beta}, \tag{68.1}$$

$$\sum_{\beta=1}^{f} a_{\alpha\beta}a^*_{\alpha'\beta} = \delta_{\alpha\alpha'}. \tag{68.2}$$

Функции $\varphi^0_{n\alpha}$, будучи линейными комбинациями функций $\psi^0_{n\beta}$, будут также решением уравнения Шредингера

$$\hat{H}^0\varphi_n = E^0_n\varphi_n, \tag{68.3}$$

принадлежащим собственному значению E^0_n, и при добавочном условии (68.2) будут ортогональными, если функции $\psi^0_{n\alpha}$ ортогональны. Функции $\varphi^0_{n\alpha}$ суть поэтому также возможные функции нулевого приближения, но неизвестно, какие коэффициенты $a_{\alpha\beta}$ следует взять, чтобы получить правильное нулевое приближение.

Для решения этого вопроса обратимся к уравнению (66.9). Нам, однако, следует теперь его несколько модифицировать, уточнив обозначения. При наличии вырождения собственные функции оператора имеют по крайней мере два индекса (n, α). Поэтому в этом случае (66.4) следует написать подробнее, заменяя индекс n на два: n, α. Тогда мы получим

$$\psi(x) = \sum_{n,\,\alpha} c_{n\alpha}\psi^0_{n\alpha}(x). \tag{68.4}$$

Соответственно этому уравнение (66.9) получится (заменяя n на n, α; m на m, β) в виде

$$(E^0_m + W_{m\beta,\,m\beta} - E)\,c_{m\beta} + \sum_{n,\,\alpha\,;\,m,\,\beta} W_{m\beta,\,n\alpha}c_{n\alpha} = 0, \tag{68.5}$$

где

$$W_{m\beta,\,n\alpha} = \int \psi^{0*}_{m\beta}\hat{W}\psi^0_{n\alpha}\,dx \tag{68.6}$$

есть матричный элемент энергии возмущения и получается из (66.7) увеличением числа квантовых чисел, нумерующих состояния. E^0_m есть энергия m-го квантового уровня для невозмущенной задачи. Эта энергия от квантового числа α не зависит (вырождение).

Допустим, что мы теперь желаем найти квантовый уровень возмущенной системы E_k, близкий к E^0_k, и соответствующие

собственные функции $\psi_{k\alpha}(x)$. Ограничимся решением этой задачи в первом приближении для уровней и в нулевом приближении для функций.

В отсутствие вырождения мы полагали для функций нулевого приближения, что они просто совпадают с невозмущенными. Соответственно этому в нулевом приближении $c^0_{k\alpha}=1$, а остальные равны 0. Этого нельзя сделать при наличии вырождения, ибо, отбрасывая в нулевом приближении возмущение $\hat{W}$, мы получим из (68.5)

$$(E^0_k - E)\, c_{k\beta} = 0;$$

это дает $c_{k\beta} \neq 0$ для $E = E^0_k$, но при этом не одно $c_{k\beta}$, а все принадлежащие собственному значению E^0_k, именно, $c_{k\beta}$ для $\beta = 1, 2, \ldots, f_k$. Таким образом, в нулевом приближении не одна амплитуда, а целая группа отлична от нуля. Поэтому правильным нулевым приближением для функций k-го уровня будет

$$\left.\begin{aligned} &c_{k\alpha} = c^{(0)}_{k\alpha}\ (\neq 0), \quad \alpha = 1, 2, \ldots, f_k, \\ &c^{(0)}_{n\alpha} = 0\ (n \neq k). \end{aligned}\right\} \tag{68.7}$$

В этом приближении мы возьмем из уравнений (68.5) те, которые содержат не равные нулю $c_{k\alpha}$. Это будут уравнения

$$(E^0_k + W_{k\beta,\, k\beta} - E)\, c^{(0)}_{k\beta} + \sum_{\alpha \neq \beta} W_{k\beta,\, k\alpha} c^{(0)}_{k\alpha} = 0. \tag{68.8}$$

Поскольку мы ограничиваемся нулевым приближением к k-му уровню, мы можем опустить индекс k (держа его просто в уме), положив при этом

$$W_{\beta\alpha} = W_{k\beta,\, k\alpha} = \int \psi^{0*}_{k\beta} \hat{W} \psi^0_{k\alpha}\, dx, \tag{68.9}$$

$$c^{(0)}_\alpha = c^{(0)}_{k\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, f_k. \tag{68.9'}$$

Тогда уравнения (68.8) запишутся в виде

$$(E^0_k + W_{\beta\beta} - E)\, c^{(0)}_\beta + \sum_{\alpha \neq \beta}^{f_k} W_{\beta\alpha} c^{(0)}_\alpha = 0, \quad \beta = 1, 2, \ldots, f_k. \tag{68.10}$$

У E^0_k мы сохранили индекс k, чтобы подчеркнуть все же, что речь идет о группе из f_k состояний, принадлежащих уровню E^0_k.

Для того чтобы уравнения (68.10) имели отличные от нуля решения, необходимо, чтобы определитель системы (68.10) обращался в нуль, т. е.

$$\Delta(E) = \begin{Vmatrix} E^0_k + W_{11} - E & W_{12} & \ldots & W_{1f_k} \\ W_{21} & E^0_k + W_{22} - E & \ldots & W_{2f_k} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ W_{f_k 1} & \ldots & \ldots & E^0_k + W_{f_k f_k} - E \end{Vmatrix} = 0. \tag{68.11}$$

Это — алгебраическое уравнение степени f_k для определения E. Часто оно называется *вековым*[1]) уравнением. Из него мы получим f_k корней:

$$E = E_{k1},\ E_{k2},\ \ldots,\ E_{k\alpha},\ \ldots,\ E_{kf_k}. \tag{68.12}$$

Так как матричные элементы $W_{\beta\alpha}$ предполагаются малыми, то эти корни будут близки между собой. Следовательно, мы получаем важный результат: *при наложении возмущения вырожденный уровень* (E_k^0) *распадается на ряд близких уровней* (68.12). Вырождение снимается. Если некоторые из корней (68.12) равны, то вырождение снимается лишь частью.

Для каждого из корней $E_{k\alpha}$ (68.12) мы получим свое решение для амплитуд $c_\beta^{(0)}$ из уравнения (68.10). Чтобы отметить, что решение $c_1^{(0)},\ c_2^{(0)},\ \ldots,\ c_\beta^{(0)},\ \ldots,\ c_{f_k}^{(0)}$ принадлежит уровню $E_{k\alpha}$, мы введем в $c_\beta^{(0)}$ еще один индекс α так, что решение уравнений (68.10) для $E_{k\alpha}$ запишется в виде

$$E = E_{k\alpha},\ c = c_{\alpha 1}^{(0)},\ c_{\alpha 2}^{(0)},\ \ldots,\ c_{\alpha\beta}^{(0)},\ \ldots,\ c_{\alpha f_k}^{(0)},\quad \alpha = 1,\ 2,\ \ldots,\ f_k. \tag{68.13}$$

Если бы мы еще удержали индекс k, то полная нумерация для $c^{(0)}$ была бы $c_{k\beta\alpha}^{(0)}$. Уравнение (68.13) есть приближенная (в нулевом приближении) волновая функция оператора $\hat{H}$ в «E^0»-представлении. В «x»-представлении решение (68.13) запишется в виде

$$\varphi_{k\alpha} = \sum_{\beta=1}^{f_k} c_{\alpha\beta}^{(0)} \psi_{k\beta}^0(x). \tag{68.13'}$$

Таким образом, каждому уровню $E = E_{k\alpha}$ принадлежит теперь своя функция $\varphi_{k\alpha}$, которая и является функцией нулевого приближения для возмущенной системы $(\hat{H})$.

Отличие функций (68.13′) от функций (68.1) состоит в том, что в (68.1) коэффициенты $a_{\alpha\beta}$ произвольны (вплоть до условия ортогональности (68.2)), а коэффициенты $c_{\alpha\beta}^{(0)}$ в (68.13) определены. Следовательно, функции нулевого приближения $\varphi_{k\alpha}$ представляют собой частный случай функций невозмущенной задачи $\varphi_{k\alpha}^0$. Заметим, что если вычислить следующие приближения, то нетрудно убедиться, что условием пригодности метода теории возмущения будет опять-таки (67.13), которое теперь для вырожденного случая будет иметь вид

$$|W_{m\beta,\,n\alpha}| \ll |E_m^0 - E_n^0|. \tag{68.14}$$

В § 41 было показано, что задача нахождения собственных значений и собственных функций любого оператора $\hat{L}$, заданного в матричной форме, сводится к решению уравнений (41.4) и

[1]) Название «вековое уравнение» заимствовано из астрономии.

(41.5). Понимая в (41.4) под оператором $\hat{L}$ оператор полной энергии $\hat{H}$, мы должны учитывать, что в случае вырождения вместо каждого из индексов n и m в этой формуле теперь фигурирует по два индекса n, α и m, β соответственно. В результате из (41.4) получаем уравнения

$$\sum_{n,\,\alpha} H_{m\beta,\,n\alpha}c_{n\alpha} = Ec_{m\beta}, \tag{68.15}$$

которые совпадают с (68.5), так как

$$H_{m\beta,\,n\alpha} = E_m^0\delta_{mn} + W_{m\beta,\,n\alpha}. \tag{68.16}$$

Уравнение (41.5), соответствующее системе (41.4), в нашем случае запишется несколько сложнее (по форме), так как строки и столбцы матрицы оператора $\hat{H}$ нумеруются двумя квантовыми числами n и α. Именно, при каждом n имеется f_n разных значений α (f_n-кратное вырождение). Число f_n возрастает с увеличением n. Для первого уровня $f_1 = 1$ термин «вырождение» не применяется.

Расположить элементы $H_{m\beta,\,n\alpha}$ в матрицу не представляет труда. Так, можно нумеровать какой-нибудь столбец парой $(n, 1)$, а следующие столбцы номерами: $(n, 2)$, $(n, 3)$, ..., (n, f_n), затем пойдут столбцы с номерами $(n+1, 1)$, $(n+1, 2)$, ..., до $(n+1, f_{n+1})$ и т. д. Подобным же образом нумеруем строки $(m, 1)$, $(m, 2)$, ..., (m, f_m) и т. д. При такой же нумерации элементов матрицы $H_{m\beta,\,n\alpha}$ уравнение для определения собственных значений E может быть написано в следующем виде (это и есть уравнение (41.5) для нашего случая):

$$\begin{vmatrix}
\boxed{H_{11,\,11}-E} & H_{11,\,21} & \dots & H_{11,\,2f_2} & \dots & H_{11,\,k1} & \dots & H_{11,\,kf_k} & \dots \\
H_{21,\,11} & \boxed{H_{21,\,21}-E} & \dots & \boxed{H_{21,\,2f_2}} & \dots & H_{21,\,k1} & \dots & H_{21,\,kf_k} & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
H_{2f_2,\,11} & \boxed{H_{2f_2,\,21}} & \dots & \boxed{H_{2f_2,\,2f_2}-E} & \dots & H_{2f_2,\,k1} & \dots & H_{2f_2,\,kf_k} & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
H_{k1,\,11} & H_{k1,\,21} & \dots & H_{k1,\,2f_2} & \dots & \boxed{H_{k1,\,k1}-E} & \dots & \boxed{H_{k1,\,kf_k}} & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
H_{k\beta,\,11} & H_{k\beta,\,21} & \dots & H_{k\beta,\,2f_2} & \dots & \boxed{H_{k\beta,\,k1}} & \dots & \boxed{H_{k\beta,\,kf_k}} & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
H_{kf_k,\,11} & H_{kf_k,\,21} & \dots & H_{kf_k,\,2f_2} & \dots & \boxed{H_{kf_k,\,k1}} & \dots & \boxed{H_{kf_k,\,kf_k}-E} & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots
\end{vmatrix} = 0. \tag{68.17}$$

Обведенные прямоугольниками матричные элементы относятся к одному и тому же квантовому уровню. Так, например, в первом прямоугольнике (один элемент) — к уровню $k=1$, во втором — к уровню $k=2$, в третьем — к k-му уровню. Если мы пренебре-

жем матричными элементами, относящимися к различным уровням, т. е. элементами типа $H_{m\beta,\,n\alpha}$ $(m \neq n)$ (эти элементы, согласно (68.16), равны $W_{m\beta,\,n\alpha}$), то уравнение (68.17) упростится и примет вид

$$\begin{Vmatrix} H_{11,\,11}-E & 0 & \dots & 0 & \dots \\ 0 & H_{21,\,21}-E \;\dots\; H_{21,\,2f_2} & & 0 & \dots \\ 0 & \dots\dots\dots\dots & & \dots\dots\dots & \dots \\ 0 & H_{2f_2,\,21} \;\dots\; H_{2f_2,\,2f_2}-E & & 0 & \dots \\ \dots & \dots\dots\dots\dots & & \dots\dots\dots & \dots \\ 0 & \dots\dots\dots\dots & & H_{k1,\,k1}-E \;\dots\; H_{k1,\,kf_k} & \dots \\ 0 & \dots\dots\dots\dots & & \dots\dots\dots & \dots \\ 0 & \dots\dots\dots\dots & & \dots\dots\dots & \dots \\ 0 & \dots\dots\dots\dots & & H_{kf_k,\,k1} \;\dots\; H_{kf_k,\,kf_k}-E & \dots \end{Vmatrix} = 0. \tag{68.18}$$

Такую матрицу называют ступенчатой. Ее определитель $\Delta^0(E)$ разбивается на произведение определителей меньшего ранга, именно [1]),

$$\Delta^0(E) = \|H_{11,\,11}-E\| \cdot \begin{Vmatrix} H_{21,\,21}-E \;\dots\; H_{21,\,2f_2} \\ \dots\dots\dots\dots \\ H_{2f_2,\,21} \;\dots\; H_{2f_2,\,2f_2}-E \end{Vmatrix} \dots$$

$$\dots \begin{Vmatrix} H_{k1,\,k1}-E \;\dots\; H_{k1,\,kf_k} \\ \dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots \\ H_{kf_k,\,k1} \;\dots\; H_{kf_k,\,kf_k}-E \end{Vmatrix} \dots = 0. \tag{68.19}$$

Обозначая входящие сюда определители через $\Delta_{f_k}(E)$, получим

$$\Delta^0(E) = \Delta_{f_1}(E)\,\Delta_{f_2}(E)\dots\Delta_{f_k}(E)\dots = 0. \tag{68.20}$$

Уравнение (68.20) будет удовлетворено, если $\Delta_{f_1}(E) = 0$, или $\Delta_{f_2}(E) = 0$, или вообще $\Delta_{f_k}(E) = 0$. Корни этих уравнений и дают в первом приближении энергии первого, второго и вообще k-го уровня. Уравнение

$$\Delta_{f_k}(E) = 0 \tag{68.21}$$

тождественно с уравнением (68.11), установленным другим путем.

В § 41 мы объясняли, что задача нахождения собственных значений оператора может рассматриваться как задача о приведении к диагональному виду его матрицы. Из изложенного видно, что принимаемое в теории возмущения первое приближение

[1]) Этот результат получается сразу, если раскрыть определитель (68.18) по обычному правилу раскрытия: произведение элементов на миноры.

заключается в том, что мы пренебрегаем матричными элементами, относящимися к разным уровням, и, таким образом, задачу о приведении к диагональному виду бесконечной матрицы сводим к приведению к диагональному виду конечных матриц (отдельных матриц в ступенчатой матрице (68.18)).

§ 69. Расщепление уровней в случае двукратного вырождения

Рассмотрим частный случай снятия вырождения возмущением, когда интересующий нас уровень невозмущенной системы двукратно вырожден. Пусть собственному значению E_k^0 оператора $\hat{H}^0$ принадлежат две функции ($f_k = 2$): ψ_{k1}^0 и ψ_{k2}^0. Любые две функции φ_{k1}^0 и φ_{k2}^0, получающиеся из ψ_{k1}^0 и ψ_{k2}^0 путем ортогонального преобразования, будут также собственными функциями оператора $\hat{H}^0$, принадлежащими уровню E_k^0. Это преобразование мы можем записать в виде (см. (68.1))

$$\varphi_{k1}^0 = a_{11}\psi_{k1}^0 + a_{12}\psi_{k2}^0, \tag{69.1}$$

$$\varphi_{k2}^0 = a_{21}\psi_{k1}^0 + a_{22}\psi_{k2}^0. \tag{69.1'}$$

Чтобы удовлетворить условию ортогональности (68.2), положим

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= \cos\theta \cdot e^{i\beta}, \quad a_{12} = \sin\theta \cdot e^{-i\beta}, \\ a_{21} &= -\sin\theta \cdot e^{i\beta}, \quad a_{22} = \cos\theta \cdot e^{-i\beta}, \end{aligned}\right\} \tag{69.2}$$

причем θ и β здесь два произвольных угла. Таким образом,

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{k1}^0 &= \cos\theta \cdot e^{i\beta}\psi_{k1}^0 + \sin\theta \cdot e^{-i\beta}\psi_{k2}^0, \\ \varphi_{k2}^0 &= -\sin\theta \cdot e^{i\beta}\psi_{k1}^0 + \cos\theta \cdot e^{-i\beta}\psi_{k2}^0 \end{aligned}\right\} \tag{69.3}$$

представляют собой наиболее общие выражения для волновых функций, принадлежащих двукратно вырожденному уровню E_k^0.

Ортогональность и нормировку этих функций легко проверить непосредственно и убедиться также, что коэффициенты $a_{\alpha\beta}$ (69.2) удовлетворяют условию ортогональности (68.2). При $\beta = \theta = 0$ из (69.3) получаются исходные функции ψ_{k1}^0 и ψ_{k2}^0. Пусть теперь наложено некоторое возмущение $\hat{W}$. Нулевое приближение будет выражаться функциями, являющимися функциями невозмущенной системы, т. е. функциями (69.1), но с вполне определенными коэффициентами; иначе говоря, значения углов θ и β будут зависеть от вида возмущения $\hat{W}$. Для определения этих углов будем искать прямо коэффициенты c_1 и c_2 в суперпозиции

$$\varphi = c_1\psi_{k1}^0 + c_2\psi_{k2}^0. \tag{69.4}$$

Согласно изложенной выше теории эти коэффициенты определяются из уравнения (68.10), которое в рассмотренном частном

случае имеет вид

$$\left.\begin{aligned}(E_k^0 + W_{11} - E)\,c_1 + W_{12}c_2 = 0,\\ (E_k^0 + W_{22} - E)\,c_2 + W_{21}c_1 = 0,\end{aligned}\right\} \tag{69.5}$$

где W_{11}, W_{12}, W_{21}, W_{22} — матричные элементы энергии возмущения:

$$W_{11} = \int \psi_{k1}^{0*}\hat{W}\psi_{k1}^0\,dx, \tag{69.6}$$

$$W_{22} = \int \psi_{k2}^{0*}\hat{W}\psi_{k2}^0\,dx, \tag{69.6'}$$

$$W_{12} = W_{21}^* = \int \psi_{k1}^{0*}\hat{W}\psi_{k2}^0\,dx. \tag{69.6''}$$

Вековое уравнение (68.11) имеет тогда вид

$$\Delta_2(E) = \begin{vmatrix} W_{11} - \varepsilon & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \tag{69.7}$$

где ε — поправка к энергии k-го уровня:

$$\varepsilon = E - E_k^0. \tag{69.8}$$

Раскрывая определитель (69.7) и решая получающееся квадратное уравнение, мы найдем два корня

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{W_{11}+W_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}. \tag{69.9}$$

Из уравнений (69.5) находим

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{W_{12}}{\varepsilon - W_{11}}. \tag{69.10}$$

Полагая

$$W_{12} = |W_{12}|\cdot e^{2i\beta} \tag{69.11}$$

и подставляя в (69.10) первый корень (ε_1, знак $+$), получим

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{|W_{12}|\,e^{2i\beta}}{\frac{W_{22}-W_{11}}{2} + \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}} = \operatorname{ctg}\theta\cdot e^{2i\beta}, \tag{69.12}$$

а для второго корня (ε_2, знак $-$)

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{|W_{12}|\,e^{2i\beta}}{\frac{W_{22}-W_{11}}{2} - \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}} = -\operatorname{tg}\theta\cdot e^{2i\beta}. \tag{69.12'}$$

Таким образом, получаются следующие решения (в «x»-представлении):

$$\left.\begin{aligned}E_{k1} &= E_k^0 + \frac{W_{11}+W_{22}}{2} + \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2},\\ \varphi_{k1} &= \cos\theta\cdot e^{i\beta}\psi_{k1}^0 + \sin\theta\cdot e^{-i\beta}\cdot\psi_{k2}^0\end{aligned}\right\} \tag{69.13}$$

и

$$\left.\begin{aligned} E_{k2} &= E_k^0 + \frac{W_{11}+W_{22}}{2} - \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4}+|W_{12}|^2}, \\ \varphi_{k2} &= -\sin\theta\cdot e^{i\beta}\cdot\psi_{k1}^0 + \cos\theta\cdot e^{-i\beta}\cdot\psi_{k2}^0, \end{aligned}\right\} \quad (69.13')$$

причем

$$-\operatorname{tg}\theta = \frac{|W_{12}|}{\frac{W_{22}-W_{11}}{2} - \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4}+|W_{12}|^2}}, \quad (69.14)$$

$$e^{2i\beta} = \frac{W_{12}}{|W_{12}|}. \quad (69.15)$$

Весьма важным является частный случай, когда

$$W_{11} = W_{22},\ W_{12} = W_{21}. \quad (69.16)$$

Для этого случая имеем

$$\left.\begin{aligned} E_{k1} &= E_k^0 + W_{11} + W_{12}, \\ \varphi_{k1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{k1}^0 + \psi_{k2}^0), \end{aligned}\right\} \quad (69.17)$$

$$\left.\begin{aligned} E_{k2} &= E_k^0 + W_{11} - W_{12}, \\ \varphi_{k2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{k1}^0 - \psi_{k2}^0). \end{aligned}\right\} \quad (69.17')$$

Преобразование (69.3) есть поворот. Мы можем получить прямую геометрическую аналогию, если будем считать $\beta=0$ (это требует, чтобы $W_{12}=W_{21}$). Тогда коэффициенты a действительны. Частные значения коэффициентов a — коэффициенты c — также действительны. Вместо (69.4) мы можем написать, полагая $c_1=\xi$, $c_2=\eta$:

$$\varphi = \xi\psi_1^0 + \eta\psi_2^0 \quad (69.18)$$

(индекс k мы будем держать в уме). Если потребовать, чтобы

$$\xi^2+\eta^2=1, \quad (69.19)$$

то средним значением энергии возмущения $\hat{W}$ в состоянии (69.18) будет

$$\overline{W} = \int (\xi\psi_1^{0*} + \eta\psi_2^{0*})\,\hat{W}\,(\xi\psi_1^0 + \eta\psi_2^0)\,dx. \quad (69.20)$$

Согласно (69.6) получим

$$\overline{W} = W_{11}\xi^2 + 2W_{12}\xi\eta + W_{22}\eta^2. \quad (69.21)$$

Это уравнение можно рассматривать как уравнение кривой второго порядка на плоскости (ξ, η). Таким образом, среднее значение $\hat{W}$ есть квадратичная форма от амплитуд (ξ, η), представляющих состояние φ.

Введем теперь вместо системы координат ξ, η новые координаты ξ', η', отличающиеся от первых поворотом на угол θ:

$$\xi = \cos\theta\cdot\xi' - \sin\theta\cdot\eta', \qquad \eta = \sin\theta\cdot\xi' + \cos\theta\cdot\eta' \quad (69.22)$$

Подставляя в (69.18), получим

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \xi'\varphi_1^0 + \eta'\varphi_2^0, \\ \varphi_1^0 &= \cos\theta\cdot\psi_1^0 + \sin\theta\cdot\psi_2^0, \\ \varphi_2^0 &= -\sin\theta\cdot\psi_1^0 + \cos\theta\cdot\psi_2^0. \end{aligned}\right\} \tag{69.23}$$

Относительно функций φ_1^0 и φ_2^0 матрица $\hat{W}$ должна быть диагональной. Действительно,

$$\left.\begin{aligned} W'_{11} &= \int \varphi_1^{0*}\hat{W}\varphi_1^0\,dx = \varepsilon_1, \\ W'_{22} &= \int \varphi_2^{0*}\hat{W}\varphi_2^0\,dx = \varepsilon_2, \\ W'_{12} &= \int \varphi_1^{0*}\hat{W}\varphi_2^0\,dx = W'_{21} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{69.24}$$

Поэтому среднее значение $\hat{W}$ в состоянии φ представится теперь в ином виде:

$$\bar{W} = \int \varphi^*\hat{W}\varphi\,dx = \varepsilon_1\xi'^2 + \varepsilon_2\eta'^2, \tag{69.25}$$

т. е. в новых переменных ξ', η' средняя энергия является кривой второго порядка, отнесенной к главным осям (рис. 52).

Таким образом, задача о *приведении матрицы $\hat{W}$ к диагональному виду* совпадает с геометрической задачей о *приведении к каноническому виду кривой второго порядка* (отнесение к главным осям). В более общем случае ξ и η комплексны, поэтому полного совпадения задач нет, но аналогия сохраняется, если ξ и η и в этом случае рассматривать как координаты точки.

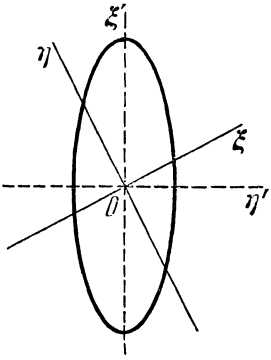


Рис. 52. Геометрическая иллюстрация приведения к диагональному виду матрицы второго ранга.

§ 70. Замечания о снятии вырождения

Мы показали, что при включении возмущения вырождение, свойственное невозмущенной системе, снимается: сливающиеся уровни расщепляются. Чем обусловлено это расщепление? Для ответа на этот вопрос обратимся прежде всего к причинам вырождения.

Мы видели, что, например, уровни электрона в поле центральных сил вырождены $2l+1$ раз (если не считать спинового вырождения). Это вырождение обусловлено тем, что энергия электрона в поле центральных сил не зависит от ориентации момента импульса относительно поля. Математически это выражается тем, что гамильтониан в этом случае обладает симметрией вращения, именно, гамильтониан

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r) \qquad \left(r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}\right) \tag{70.1}$$

остается неизменным при повороте системы координат, когда координаты x, y, z переходят в x', y', z'. В самом деле, при

повороте

$$x^2+y^2+z^2=x'^2+y'^2+z'^2, \tag{70.2}$$

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}=\frac{\partial^2}{\partial x'^2}+\frac{\partial^2}{\partial y'^2}+\frac{\partial^2}{\partial z'^2} \tag{70.2'}$$

последнее равенство вытекает проще всего из того, что

$$\nabla^2=(\nabla)^2,$$

так как ∇ есть векторный оператор, а квадрат вектора не меняется при повороте. Таким образом,

$$\hat{H}^0(x,\ y,\ z)=\hat{H}^0(x',\ y',\ z'). \tag{70.3}$$

Если наложенное возмущение не обладает сферической симметрией, то энергия электрона будет зависеть от ориентации момента и произойдет расщепление уровней. Вместе с тем для оператора $\hat{H}$ равенство (70.3) уже не будет иметь места. Этот пример показывает, что наличие вырождения связано с той или иной симметрией поля, а снятие вырождения — с нарушением этой симметрии.

Приведем еще пример. Пусть мы имеем осциллятор в плоскости x, y, обладающей одинаковыми частотами ω_0 для колебаний по OX и по OY. Уравнение Шредингера для такого осциллятора имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}\right)+\frac{\mu\omega_0^2}{2}(x^2+y^2)\,\Psi=E\Psi. \tag{70.4}$$

Гамильтониан в этом уравнении остается неизменным при повороте системы координат вокруг оси OZ. Таким образом, он обладает симметрией вращения. Согласно сказанному следует ожидать вырождения. Оно действительно имеется. В самом деле, уравнение (70.4) решается сразу разделением переменных:

$$\left.\begin{aligned}\Psi(x,\ y)&=\psi_1(x)\,\psi_2(y),\\ E&=E_1+E_2.\end{aligned}\right\} \tag{70.5}$$

Подставляя (70.5) в (70.4), обычным путем получаем два уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial x^2}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2\psi_1=E_1\psi_1, \tag{70.6}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_2}{\partial y^2}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}y^2\psi_2=E_2\psi_2. \tag{70.6'}$$

Эти уравнения для осцилляторов имеют известные функции и известные собственные значения, именно,

$$\psi_1(x)=\psi_{n_1}(x),\quad E_1=\hbar\omega_0\left(n_1+\frac{1}{2}\right),\quad n_1=0,\ 1,\ 2,\ \ldots, \tag{70.7}$$

$$\psi_2(y)=\psi_{n_2}(y),\quad E_2=\hbar\omega_0\left(n_2+\frac{1}{2}\right),\quad n_2=0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{70.7'}$$

Отсюда

$$\Psi_{n_1 n_2}(x,\ y) = \psi_{n_1}(x)\,\psi_{n_2}(y), \quad E_{n_1 n_2} = \hbar\omega_0\,(n_1 + n_2 + 1). \tag{70.8}$$

Введем «главное квантовое» число

$$n = n_1 + n_2 + 1, \quad n_2 = n - n_1 - 1. \tag{70.9}$$

Тогда

$$\Psi_{nn_1}(x,\ y) = \psi_{n_1}(x)\,\psi_{n-n_1-1}(y), \quad E_n = \hbar\omega_0 n, \quad n = 1,\ 2,\ \ldots \tag{70.10}$$

Каждому уровню E_n будет отвечать n функций ($n_1 = 0$, $n_1 = 1, \ldots,$ $n_1 = n - 1$). Следовательно, вырождение действительно имеется.

Допустим теперь, что возмущение $\hat{W}$ заключается в изменении коэффициента упругости для колебаний вдоль оси OY. Тогда частота колебаний по оси OY изменится. Пусть она будет равна ω_1. Гамильтониан возмущенной системы тогда получит вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \frac{\mu\omega_0^2 x^2}{2} + \frac{\mu\omega_1^2 y^2}{2},$$

$$W(y) = \frac{\mu}{2}\,(\omega_1^2 - \omega_0^2)\,y^2,$$

W здесь — возмущение. В рассматриваемом примере решение возмущенной системы может быть получено точно. Дело, очевидно, сводится к замене в (70.7′) ω_0 на ω_1. В результате решение получит вид

$$\left.\begin{aligned} &\Psi_{n_1 n_2}(x,\ y) = \psi_{n_1}(x)\,\psi_{n_2}(y), \\ &E_{n_1 n_2} = \hbar\omega_0 n_1 + \hbar\omega_1 n_2 + \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_1}{2} \end{aligned}\right\} \tag{70.8′}$$

или

$$\left.\begin{aligned} &\Psi_{n,\,n_1}(x,\ y) = \psi_{n_1}(x)\,\psi_{n-n_1-1}(y), \\ &E_{n,\,n_1} = \hbar\omega_0 n_1 + \hbar\omega_1 (n - n_1 - 1) + \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_1}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{70.10′}$$

Как видим, уровни с различным значением числа n_1 и одним и тем же n будут иметь разную энергию. Один уровень E_n невозмущенной системы расщепился на уровни $E_{n,\,0}$, $E_{n,\,1}, \ldots,$ $E_{n,\,n-1}$ (числом n). Вырождение снялось.

Резюмируем вывод из этих примеров. Если гамильтониан $\hat{H}^0(x,\ y,\ z)$ остается инвариантным (неизменным) по отношению к некоторому преобразованию координат $(x,\ y,\ z \to x',\ y',\ z')$, то собственные значения E^0 вырождены. Если возмущение нарушает указанную инвариантность, то, хотя бы частью, вырождение снимается.

Глава XII

ПРОСТЕЙШИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 71. Ангармонический осциллятор

Гармонический осциллятор является идеализацией реальных механических систем. Действительная потенциальная энергия частиц никогда не представляется функцией $\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$, а изображается гораздо более сложной функцией $U(x)$. Первое выражение справедливо лишь для малых x. Чтобы уточнить выражение потенциальной энергии $U(x)$, мы можем кроме члена $\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$ учесть еще и более высокие члены разложения $U(x)$ по степеням отклонения x:

$$U(x)=\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2+\lambda x^3+\ldots \tag{71.1}$$

Коль скоро добавочные члены остаются малыми, мы имеем дело с гармоническим осциллятором, несколько возмущенным наличием отступлений от кривой, свойственной идеальному гармоническому осциллятору. Такой осциллятор мы будем называть ангармоническим.

Найдем квантовые уровни ангармонического осциллятора, считая добавочные члены (71.1) малыми (λ мало). Решим эту задачу методом теории возмущений, опираясь на уже известные решения для гармонического осциллятора. В качестве возмущения W у нас фигурируют добавочные члены в выражении для потенциальной энергии [1])

$$W(x)=\lambda x^3+\ldots \tag{71.2}$$

---

[1]) Мы можем считать, что спектр возмущенной системы останется все же дискретным, так как λx^3 есть поправочный член и он вообще негоден для больших x. Таким образом, из вида поправки (71.2) не следует делать заключения, что асимптотическое поведение $U(x)$ радикально изменилось, как это предполагалось в § 67, где добавочный член λx^3 формально рассматривался как пригодный и для больших x.

Квантовые уровни невозмущенной системы ($\lambda = 0$) суть уровни гармонического осциллятора; его собственные значения и функции обозначим через

$$E_n^0 = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \psi_n^0 (x). \tag{71.3}$$

В данном случае вырождения нет: каждому уровню принадлежит лишь одно состояние ψ_n^0. Матричным элементом энергии возмущения W будет

$$W_{mn} = \int \psi_m^0 W \psi_n^0 \, dx = \lambda \int \psi_m^0 x^3 \psi_n^0 \, dx = \lambda \, (x^3)_{mn}, \tag{71.4}$$

где через $(x^3)_{mn}$ обозначены матричные элементы для x^3.

Согласно формуле (67.10) энергия k-го уровня возмущенной системы во втором приближении равна

$$E_k = E_k^0 + \lambda \, (x^3)_{kk} + \lambda^2 \sum_{n \neq k} \frac{(x^3)_{nk} \, (x^3)_{kn}}{E_k^0 - E_n^0}. \tag{71.5}$$

Таким образом, нам достаточно вычислить матрицу $(x^3)_{mn}$. Эту матрицу мы могли бы непосредственно вычислить из формулы (71.4) с помощью функций ψ_n^0 (см. (47.11)). Однако мы поступим более просто. Матрица x_{mn} нам известна (см. (48.8)). По правилу умножения матриц мы можем вычислить из матрицы x_{mn} матрицу $(x^3)_{mn}$. Именно,

$$(x^3)_{kn} = \sum_l x_{kl} \, (x^2)_{ln} = \sum_l x_{kl} \sum_m x_{lm} x_{mn} = \sum_l \sum_m x_{kl} x_{lm} x_{mn}. \tag{71.6}$$

Подставляя сюда значение матричных элементов x_{kl}, x_{lm}, x_{mn} из (48.8), получаем

$$(x^3)_{kn} = \left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0} \right)^{3/2} \sum_l \sum_m \left(\sqrt{\frac{k}{2}} \, \delta_{k-1, l} + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \, \delta_{k+1, l} \right) \times$$

$$\times \left(\sqrt{\frac{l}{2}} \, \delta_{l-1, m} + \sqrt{\frac{l+1}{2}} \, \delta_{l+1, m} \right) \left(\sqrt{\frac{m}{2}} \, \delta_{m-1, n} + \sqrt{\frac{m+1}{2}} \, \delta_{m+1, n} \right). \tag{71.7}$$

Ввиду наличия δ двойной ряд по l и m просто суммируется, и мы получаем

$$(x^3)_{kn} = \left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0} \right)^{3/2} \left\{ \sqrt{\frac{k(k-1)(k-2)}{8}} \, \delta_{k-3, n} + \sqrt{\frac{9}{8}} \, k^3 \delta_{k-1, n} + \right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{9}{8}} \, (k+1)^3 \, \delta_{k+1, n} + \sqrt{\frac{(k+1)(k+2)(k+3)}{8}} \, \delta_{k+3, n} \right\}. \tag{71.8}$$

Отсюда следует, что $(x^3)_{kk} = 0$, и поэтому поправка к E_k^0 в первом приближении равна нулю. Поправка второго приближения, содержащая сумму по n, также просто вычисляется, так как из суммы остается, согласно (71.8), только четыре члена: $n = k \pm 3$, $n = k \pm 1$.

Кроме того, $(x^3)_{kn}=(x^3)_{nk}$. Поэтому, подставляя (71.8) в (71.5) и принимая во внимание (71.3), находим

$$E_k=\hbar\omega_0\left(k+\frac{1}{2}\right)-\frac{\lambda^2}{\hbar\omega_0}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^3\frac{15}{4}\left(k^2+k+\frac{11}{30}\right), \qquad (71.9)$$

$$k=0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

Это и есть искомое приближенное выражение для энергии квантовых уровней осциллятора с учетом поправочного ангармонического члена λx^3.

Легко найти условие применимости нашего приближения. Матричный элемент энергии возмущения $\lambda(x^3)_{kn}$ для больших квантовых чисел k по порядку величины, согласно (71.8), равен

$$W_{kn}\approx\lambda\left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^{3/2}k^{3/2}.$$

Разности уровней $E_k^0-E_n^0\approx\hbar\omega_0$. Таким образом, условие применимости теории возмущений (67.13) сводится к

$$\lambda\left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^{3/2}\frac{k^{3/2}}{\hbar\omega_0}\ll 1. \qquad (71.10)$$

Наше приближение применимо, следовательно, для не слишком высоких уровней, именно,

$$k\ll\left(\frac{\hbar\omega_0}{\lambda}\right)^{2/2}\frac{\mu\omega_0}{\hbar}. \qquad (71.10')$$

Это условие в переводе на язык классической механики означает, что амплитуда колебания должна быть не слишком большой.

Формула (71.9) находит свое применение для вычисления колебательных уровней молекулы. В § 54, рассматривая двухатомную молекулу, мы ограничились вторым членом разложения потенциальной энергии $U(x)$ по степеням отклонения (x) от положения равновесия и соответственно этому получили для молекулы гармонические колебания. Если бы мы учли и следующий член разложения, что, вообще говоря, приходится делать, то колебательные уровни молекулы определились бы формулой (71.9), а не (71.3).

§ 72. Расщепление спектральных линий в электрическом поле

В электрическом поле спектральные линии атомов, как было обнаружено на опыте, расщепляются (так называемый эффект Штарка). Картина расщепления изображена на рис. 53, где дано расщепление спектральных линий водорода H_β, H_γ, H_δ, H_ε, H_ζ (линии серии Бальмера) [1]. Опыт показывает, что действие

[1]) Поле возрастает снизу вверх, максимальное значение равно 1,14 миллиона вольт на *см*, белые линии — линии постоянного поля. Одновременно сняты невозмущенные (без поля) водородные линии; они изображаются сред-

электрического поля на атом водорода и на другие атомы весьма различно. В водороде расщепление спектральных линий пропорционально первой степени электрического поля $\mathscr{E}$, а во всех остальных атомах оно пропорционально второй степени поля ($\mathscr{E}^2$). В сильных полях (порядка 10^5 *в/см*) появляется дополнительное расщепление, пропорциональное высшим степеням $\mathscr{E}$. Кроме того, по мере увеличения поля, как было наблюдено на опыте, спектральные линии уширяются и, наконец, вовсе исчезают. Это последнее явление мы рассмотрим позднее в § 101. Сейчас мы будем рассматривать поля, меньшие 10^5 *в/см*.

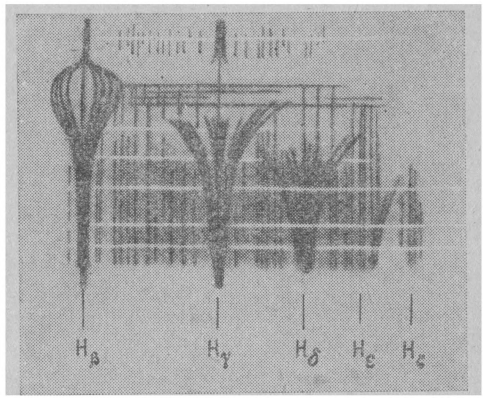


Рис. 53. Расщепление спектральных линий бальмеровской серии при больших электрических полях.

Из сравнения величины внутриатомного электрического поля

$$\mathscr{E}_0 = \frac{e}{a^2} = 5{,}13 \cdot 10^9 \text{ в/см}$$

(a — радиус первой орбиты Бора) с внешним полем ($\mathscr{E} < 10^5$ *в/см*) следует, что в широких пределах действие внешнего поля можно рассматривать как возмущение. Этим мы и воспользуемся для нахождения квантовых уровней и волновых функций атомного электрона при наличии внешнего поля $\mathscr{E}$. Обозначим потенциальную энергию оптического электрона в атоме через $U(r)$. Если теперь еще имеется внешнее однородное электрическое поле напряженности $\mathscr{E}$, то электрон будет иметь некоторую добавочную потенциальную энергию W. Эту энергию легко вычислить.

Возьмем ось OZ за направление электрического поля $\mathscr{E}$. Тогда потенциальная энергия электрона в поле будет равна

$$W = e\mathscr{E}z = -D_z\mathscr{E}, \qquad (72.1)$$

ними линиями каждой картины расщепления, которые на рисунке проходят почти прямолинейно. При сравнении штарковских линий, соседних с несмещенными линиями, ясно видно, что линия, лежащая с красной (левой) стороны, всегда удалена от несмещенной линии гораздо дальше, чем соседняя фиолетовая линия (квадратичный эффект Штарка). Это особенно хорошо заметно у линии H_β. Далее видно, что все линии перестают существовать при определенной критической напряженности поля, притом линия H_ε раньше, чем H_δ, H_δ раньше, чем H_γ и т. д., красные компоненты каждой линии раньше, чем фиолетовые. Явление исчезновения линий объяснено в § 101.

где $D_z = -ez$ есть компонента электрического момента на ось OZ [1]). Полная потенциальная энергия электрона будет равна

$$U'(r) = U(r) + e\mathcal{E}z. \tag{72.2}$$

Уравнение Шредингера для стационарных состояний будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + [U(r) + e\mathcal{E}z]\psi = E\psi. \tag{72.3}$$

Возмущение W относится к случаю, рассмотренному в § 67. Именно, даже как угодно малое поле $\mathcal{E}$ меняет асимптотическое поведение потенциальной энергии. Если $\mathcal{E} = 0$, то $U' \to 0$ при $z \to \pm\infty$, а если $\mathcal{E} \neq 0$, то $U' \to \pm\infty$ при $z \to \pm\infty$. Поэтому мы можем применить теорию возмущений (при малых λ) лишь в смысле, разъясненном в § 67. Таким образом, применяя теорию возмущений, мы будем находить квантовые значения энергии E_n, при которых электрон находится вблизи атома достаточно большое время («квазистационарные» состояния). Рассматривая в этом смысле W как возмущение, мы будем считать состояния электрона в атоме в отсутствие внешнего поля известными.

Рассмотрим сначала водородоподобный атом. Энергию квантовых уровней атома в отсутствие поля обозначим через

$$E = E^0_{nl}, \quad 0 \leqslant l \leqslant n-1, \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{72.4}$$

а соответствующие волновые функции через

$$\psi^0_{nlm} = R_{nl}(r)\, P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\varphi}, \quad -l \leqslant m \leqslant l. \tag{72.5}$$

Каждый уровень E^0_{nl} вырожден $2l+1$ раз в силу различных возможностей для ориентации орбитального момента M_z. Поскольку мы рассматриваем определенный уровень n, l, то мы можем опустить индексы n, l, сохранив лишь m. Тогда для краткости функции, принадлежащие уровню E^0_{nl}, обозначим через

$$\psi^0_{-l},\ \psi^0_{-l+1},\ \ldots,\ \psi^0_m,\ \ldots,\ \psi^0_l. \tag{72.6}$$

Наиболее общая функция, представляющая состояние с энергией E^0_{nl}, будет

$$\varphi = \sum_{m=-l}^{+l} c_m \psi^0_m. \tag{72.7}$$

Вычислим, каково будет среднее значение проекции электрического момента D_z в таком состоянии. Имеем

$$\overline{D}_z = \int \varphi^* D_z \varphi\, dv = \sum_m \sum_{m'} c^*_m c_{m'} \int \psi^{0*}_m D_z \psi^0_{m'}\, dv =$$

$$= \sum_m \sum_{m'} c^*_m c_{m'} (D_z)_{mm'}, \tag{72.8}$$

[1]) Заряд электрона мы считаем равным $-e$ и начало координат берем в центре атома.

где

$$(D_z)_{mm'} = \int \psi_m^{0*} D_z \psi_{m'}^0 \, dv \tag{72.9}$$

есть матричный элемент электрического момента D_z. Из (72.1) следует, что матричные элементы энергии возмущения равны

$$W_{mm'} = -(D_z)_{mm'} \mathscr{E}. \tag{72.10}$$

Вычислим $(D_z)_{mm'}$. Подставляя в (72.9) волновые функции ψ_{nlm}^0 из (72.5) и имея в виду, что $z = r\cos\theta$, получим

$$(D_z)_{mm'} = -e \int_0^\infty R_{nl}^2 r^3 \, dr \int_0^\pi P_l^m P_l^{m'} \cos\theta \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} \, d\varphi. \tag{72.11}$$

Если $m \neq m'$, то этот интеграл равен нулю, так как $e^{i(m-m')\varphi}$ есть периодическая функция φ. Если же $m = m'$, то второй интеграл в (72.11) есть четная функция $\cos\theta$ и поэтому равен нулю. Таким образом, $(D_z)_{mm'} = 0$. Вместе с тем в любом состоянии, принадлежащем уровню E_{nl}^0, среднее значение электрического момента D_z (72.8) равно нулю. Согласно (72.10) равна также нулю и энергия возмущения. Отсюда следует, что в водородоподобных атомах не может быть расщепления уровней в электрическом поле, пропорционального полю, так как средний электрический момент равен нулю. Расщепление, пропорциональное высшим степеням поля, конечно, будет иметь место. В самом деле, функции электрона в поле будут отличны от ψ_{nlm}^0 (ψ_{nlm}^0 — нулевое приближение!). В первом приближении мы можем положить

$$\psi_{nlm} = \psi_{nlm}^0 + u_{nlm} + \ldots, \tag{72.12}$$

где u_{nlm} — некоторый добавочный член, пропорциональный первой степени поля $\mathscr{E}$.

Расчет показывает, что в этом приближении, когда уже учитывается деформация атома, средний электрический момент D_z не равен нулю, а пропорционален полю $\mathscr{E}$:

$$\overline{D_z} = \alpha \mathscr{E}. \tag{72.13}$$

Этот момент есть результат поляризации атома в поле. Потенциальная энергия этого момента в поле $\mathscr{E}$ равна

$$W = -\frac{\alpha}{2} \mathscr{E}^2, \tag{72.14}$$

что соответствует работе поляризации

$$W = -\int_0^{\mathscr{E}} \mathscr{E} \, d(D_z)$$

при увеличении поля от нуля до $\mathscr{E}$.

Вместе с тем смещение квантовых уровней будет пропорционально квадрату поля $\mathscr{E}^2$. В расчет величины α, носящей название поляризуемости, мы входить не будем.

Иное положение вещей имеет место в атоме водорода, где помимо вырождения, связанного с различными ориентациями орбитального момента, имеется еще «l»-вырождение. Каждому квантовому уровню E_n^0 принадлежит n^2 функций вида (72.5), различающихся как числом $l\,(l=0,\ 1,\ \ldots,\ n-1)$, так и числом m. Удерживая в памяти номер уровня n, мы можем выписать функции, принадлежащие уровню E_n^0, в виде

$$\psi_{lm}^0,\quad l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ n-1;\quad m=0,\ \pm 1,\ \ldots,\ \pm l, \tag{72.15}$$

всего n^2 таких функций. Наиболее общим состоянием, принадлежащим уровню E_n^0, теперь будет

$$\varphi=\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}\psi_{lm}^0. \tag{72.16}$$

Средний электрический момент $\overline{D}_z$, в состоянии φ, ввиду участия в суперпозиции (72.16) функций с различными значениями l не равен нулю (см. расчет в следующем параграфе). Поэтому и средняя добавочная энергия в поле $\mathscr{E}$ в состоянии φ

$$\overline{W}=-\mathscr{E}\overline{D}_z \tag{72.17}$$

будет, вообще говоря, не равна нулю и пропорциональна полю. В результате смещение уровней будет пропорционально полю, что и наблюдается на самом деле. Таким образом, сущность различия в поведении в электрическом поле атома водорода и водородоподобных атомов заключается в том, что в первом случае в группе состояний, принадлежащих уровню E_n^0, имеется электрический момент, а во втором случае в группе состояний атома, относящихся к уровню E_{nl}^0, электрический момент отсутствует и появляется только в результате поляризации (деформации) атома.

§ 73. Расщепление спектральных линий атома водорода в электрическом поле

Вывод общей формулы для расщепления уровней водорода в электрическом поле читатель найдет во многих курсах. Мы ограничимся разбором примера, на котором легко выяснить всю сущность дела. Именно, мы рассмотрим расщепление второго квантового уровня атома водорода ($n=2$) (первый уровень не вырожден и потому не расщепляется). Таким образом, мы берем наиболее простой случай.

Указанному квантовому уровню принадлежат четыре состояния, характеризуемых следующими волновыми функциями:

$$\left.\begin{aligned}\psi_{200} &= R_{20}(r)\,Y_{00} \\ \psi_{210} &= R_{21}(r)\,Y_{10}, \\ \psi_{211} &= R_{21}(r)\,Y_{11}, \\ \psi_{21,-1} &= R_{21}(r)\,Y_{1,-1}\end{aligned}\right\}\quad\begin{aligned}&s\text{-терм},\\ &p\text{-термы}.\end{aligned}\qquad (73.1)$$

Согласно (25.16)

$$Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\quad Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,\quad Y_{1\pm1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}. \qquad (73.2)$$

Далее, из (50.19) получаем радиальные функции R_{nl}:

$$\left.\begin{aligned}R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2a^3}}\,e^{-\frac{r}{2a}}\left(1-\frac{r}{2a}\right), \\ R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{6a^3}}\,e^{-\frac{r}{2a}}\,\frac{r}{2a},\end{aligned}\right\} \qquad (73.3)$$

где a — радиус орбиты Бора, а $\frac{1}{\sqrt{2a^3}}$ и $\frac{1}{\sqrt{6a^3}}$ — нормирующие множители. Пользуясь тем, что $x=r\sin\theta\cos\varphi$, $y=r\sin\theta\sin\varphi$, $z=r\cos\theta$, мы можем написать функции (73.1) в виде

$$\left.\begin{aligned}\psi_{200} &= \psi_1^0=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}R_{20}=f(r), \\ \psi_{210} &= \psi_2^0=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{21}\frac{z}{r}=F(r)\,z, \\ \psi_{211} &= \psi_3^0=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}R_{21}\frac{x+iy}{r}=F(r)\frac{x+iy}{\sqrt{2}}, \\ \psi_{21,-1} &= \psi_4^0=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}R_{21}\frac{x-iy}{r}=F(r)\frac{x-iy}{\sqrt{2}}.\end{aligned}\right\} \qquad (73.4)$$

Наиболее общим состоянием, принадлежащим уровню E_2^0, будет

$$\varphi=\sum_{\alpha=1}^{4}c_\alpha\psi_\alpha^0. \qquad (73.5)$$

Чтобы определить приближенно квантовые уровни и волновые функции при наличии внешнего электрического поля $\mathscr{E}$ согласно теории возмущений, нужно решить уравнения (68.10), которые в нашем случае имеют вид

$$[E_2^0-E+W_{\beta\beta}]c_\beta+\sum_{\alpha\neq\beta}^{4}W_{\beta\alpha}c_\alpha=0,\qquad \alpha,\ \beta=1,\ 2,\ 3,\ 4, \qquad (73.6)$$

$$W_{\beta\alpha}=\int\psi_\beta^{0*}e\mathscr{E}z\psi_\alpha^0\,dv. \qquad (73.7)$$

Из представления функций в форме (73.4) легко видеть, что все интегралы (73.7), за исключением двух, именно,

$$W_{12} = W_{21} = e\mathscr{E} \int f(r) F(r) z^2 \, dv, \tag{73.8}$$

в силу нечетности подынтегральной функции относительно z, равны нулю. Интеграл же (73.8) легко вычисляется в сферических координатах. На основании (73.3) и (73.4) имеем

$$W_{12} = \frac{e\mathscr{E}}{4\pi} \sqrt{3} \frac{1}{\sqrt{12}} \frac{1}{a^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\frac{r}{2a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \frac{e^{-\frac{r}{2a}}}{r} \frac{r}{2a} z^2 r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi.$$

Имеем

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} z^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = r^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \frac{4\pi}{3} r^2.$$

Вводя переменную $\xi = r/a$, получаем окончательно

$$W_{12} = W_{21} = \frac{e\mathscr{E}a}{12} \int_0^\infty e^{-\xi} \left(1 - \frac{\xi}{2}\right) \xi^4 \, d\xi = -3e\mathscr{E}a. \tag{73.8'}$$

Напишем теперь систему уравнений (73.6) в явном виде. На основании сказанного о матричных элементах $W_{\alpha\beta}$, получаем

$$\left.\begin{aligned} &(E_2^0 - E) c_1 + W_{12} c_2 = 0, \\ &(E_2^0 - E) c_2 + W_{21} c_1 = 0, \\ &(E_2^0 - E) c_3 = 0, \\ &(E_2^0 - E) c_4 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{73.6'}$$

Определитель этой системы $\Delta_2(E)$ должен равняться нулю (см. § 68):

$$\Delta_2(E) = \begin{vmatrix} E_2^0 - E & W_{12} & 0 & 0 \\ W_{21} & E_2^0 - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^0 - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^0 - E \end{vmatrix} =$$

$$= (E_2^0 - E)^2 [(E_2^0 - E)^2 - W_{12}^2] = 0. \tag{73.9}$$

Отсюда находим корни E_1, E_2, E_3, E_4, которые равны энергии возмущенных уровней:

$$E_1 = E_2^0 + W_{12}, \quad E_2 = E_2^0 - W_{12}, \quad E_3 = E_4 = E_2^0. \tag{73.10}$$

Таким образом, вырождение снято только частично четверной уровень расщепляется лишь на три разных [1]). Картина этого расщепления приведена на рис. 54.

[1]) Без поля мы имели гамильтониан, обладающий сферической симметрией. При наличии поля еще остается симметрия вращения вокруг направления поля.

В результате вместо одной спектральной линии, отвечающей переходу $E_2^0 \to E_1^0$ (переход изображен на рисунке стрелкой a), мы получим три линии, отвечающие переходам:

$$(a)\quad E_3,\ E_4 \to E_1^0,$$
$$(b)\quad E_1 \to E_1^0,$$
$$(c)\quad E_2 \to E_1^0.$$

Это и есть явление расщепления спектральных линий в электрическом поле. (Заметим, что ради простоты мы рассчитали расщеп-

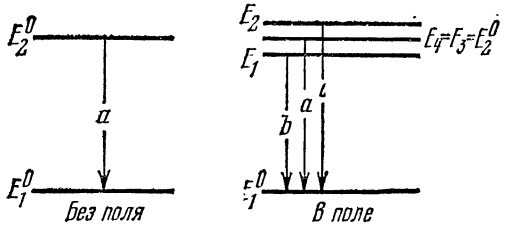


Рис. 54. Расщепление уровня $n=2$ атома водорода в электрическом поле.

ление первой линии ультрафиолетовой серии Лаймана, на самом деле Штарк изучал расщепление линий серии Бальмера (видимый свет).)

Из (73.10) и (73.8′) следует, что разница ΔE в уровнях энергии E_1 и E_2 равна $6e\mathscr{E}a$, т. е. $\Delta E \approx 3 \cdot 10^{-8}\mathscr{E}$ *эв*, если $\mathscr{E}$ дано в *в/см*. Расщепление маленькое, даже для $\mathscr{E} = 10^4$ *в/см*, $\Delta E = 3 \cdot 10^{-4}$ *эв*, а разность $E_2^0 - E_1^0 \approx 10$ *эв*.

Вычислим теперь волновые функции φ в нулевом приближении, относящиеся к уровням E_1, E_2, E_3 и E_4. Для этого нужно найти амплитуды c_α из уравнений (73.6′). Подставляя в (73.6′) $E = E_3 = E_4 = E_2^0$, находим, что c_3 и $c_4 \neq 0$, а $c_1 = c_2 = 0$. Следовательно, для несмещенных уровней наиболее общее состояние описывается функцией

$$\varphi = c_3\psi_3^0 + c_4\psi_4^0, \quad E = E_2^0; \tag{73.11}$$

c_3 и c_4 произвольны (вырождение не снято). Подставляя в (73.6′) $E = E_1 = E_2^0 + W_{12}$, получаем $c_3 = c_4 = 0$, $c_1 = c_2$. Поэтому уровню E_1 отвечает волновая функция

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 + \psi_2^0), \quad E_1 = E_2^0 + W_{12}. \tag{73.12}$$

Подобным же путем вычисляем для $E = E_2$: $c_3 = c_4 = 0$ и $c_1 = -c_2$, и волновая функция имеет вид

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 - \psi_2^0), \quad E_2 = E_2^0 - W_{12}. \tag{73.12′}$$

(Множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$ взят из соображений нормировки φ_1 и φ_2 к единице.) Таким образом, при наличии поля $\mathscr{E}$ волновые функции стационарных состояний[1]) будут φ_1, φ_2 и $\varphi_3 = \psi_3^0$, $\varphi_4 = \psi_4^0$. Мы предоставляем читателю самому убедиться, что, как и должно быть по общей теории, матрица возмущения W в новом представлении

$$W'_{\alpha\beta} = c\mathscr{E} \int \varphi_\alpha^* z \varphi_\beta \, dv \tag{73.13}$$

будет диагональной матрицей

$$W' = \begin{vmatrix} 3ea\mathscr{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3ea\mathscr{E} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \tag{73.14}$$

Отсюда следует, что полученную картину расщепления уровней мы можем пояснить еще и так: уровни E_3 и E_4 не смещаются потому, что в состояниях φ_3 и φ_4 электрический момент равен нулю. Смещения же уровней E_1 и E_2 определяются тем, что в состояниях φ_1 и φ_2 момент равен $3ae\mathscr{E}$ и $-3ae\mathscr{E}$ соответственно, т. е. в первом случае он ориентирован против поля, а во втором случае — по полю.

§ 74. Расщепление спектральных линий в слабом магнитном поле

Рассмотренная в § 62 теория расщепления спектральных линий в магнитном поле является далеко не полной, так как не учитывает мультиплетной структуры спектральных линий. Введем теперь в рассмотрение и эту структуру.

Гамильтониан $\hat{H}$ атомного электрона, находящегося в магнитном поле, согласно (62.6), равен

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z + \hbar\sigma_z) = \hat{H}^0 + \frac{e\mathscr{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z + 2\hat{s}_z) \tag{74.1}$$

(при этом мы отбрасываем члены с $\mathscr{H}^2$, считая их малыми). $\hat{H}^0$ есть гамильтониан в отсутствие внешнего магнитного поля

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 = U(r). \tag{74.2}$$

Учитывая мультиплетную структуру спектра, мы должны дополнить этот гамильтониан *членами энергии взаимодействия спина с орбитальным движением* (они, как объяснялось в § 65, обуслов-

[1]) Точнее «почти стационарных» [Ср. §§ 99, 101].

ливают структуру спектров). Далее, напомним замечание в § 65, согласно которому поправка на зависимость массы электрона от скорости (релятивистский эффект) такого же порядка, как и взаимодействие спина с орбитой. Все эти дополнительные члены в энергии электрона, обусловливающие мультиплетную структуру, обозначим через

$$\hat{W}^0 = \hat{W}^0\left(x,\ y,\ z,\ \hat{s},\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right). \qquad (74.3)$$

Мы не будем раскрывать явно вид этого оператора и ограничимся указанием аргументов, от которых он зависит. Появление в $\hat{W}^0$ операторов импульса электрона ясно уже из того, что внутреннее магнитное поле $\mathcal{H}_l$, создаваемое орбитальным движением электрона, зависит от скорости электрона, а следовательно, и от его импульса [1]). Таким образом, полный гамильтониан должен быть написан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}^0 + \hat{W}, \quad \hat{W} = \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z + 2\hat{s}_z). \qquad (74.4)$$

Мы будем различать два случая: первый, когда магнитное поле настолько велико, что энергия электрона во внешнем поле W гораздо больше энергии W^0, обусловливающей мультиплетное расщепление, и второй, когда энергия во внешнем поле W гораздо меньше энергии W_0 (малые магнитные поля).

Уточним понятие «сильного» и «слабого» поля. Заметим, что энергия W^0, которой мы пренебрегаем по порядку величины, равна разности энергий уровней в дублете (см. рис. 46). Обозначим эту величину через

$$\Delta E_{jj'} = E^0_{nlj} - E^0_{nlj'}. \qquad (74.5)$$

Расщепление, создаваемое магнитным полем, равно, согласно (62.13), по порядку величины $\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}$. Поэтому рассмотренное в § 62 приближение соответствует условию

$$\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H} \gg |\Delta E_{jj'}|. \qquad (74.6)$$

Если, например, $\Delta E_{jj'} = 5{,}3 \cdot 10^{-15}$ *эрг* (линии D_1 и D_2 в Na, см. рис. 49), то (74.6) дает $\mathcal{H} > 5 \cdot 10^4$ *эрстед*. Напротив, слабое

---

[1]) По закону Био и Савара это поле равно

$$\mathcal{H}_l = \frac{e}{c}[\mathbf{vr}]\frac{1}{r^3},$$

где $\mathbf{v}$ — скорость электрона, а $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, проведенный от электрона к точке, где наблюдается поле $\mathcal{H}_l$.

поле $\mathscr{H}$ определяется из неравенства $W^0 \gg W$, т. е.

$$\frac{eh}{2\mu c}\mathscr{H} \ll |\Delta E_{jj'}|, \quad \mathscr{H} \ll \left|\frac{2\mu c}{eh}\Delta E_{jj'}\right|. \tag{74.7}$$

В первом случае (сильные поля!) мы можем пренебречь величиной W^0 по сравнению с W. Тогда мы получаем случай, уже рассмотренный в § 62 (простой эффект Зеемана). В случае слабых полей расстояние уровней в мультиплете $\Delta E_{jj'}$ гораздо больше $\frac{eh}{2\mu c}\mathscr{H}$; поэтому в нулевом приближении мы можем пренебречь энергией электрона во внешнем поле W по сравнению с W^0 и рассматривать в качестве гамильтониана невозмущенной системы

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}^0, \tag{74.8}$$

а $\hat{W}$ — как возмущение. Получающаяся в этом случае картина расщепления уровней и соответственно спектральных линий гораздо сложнее рассмотренной в § 62. Само явление носит название сложного (иногда говорят аномального) эффекта Зеемана.

Чтобы рассмотреть это расщепление, заметим, что квантовые уровни E^0_{nlj} невозмущенной системы (гамильтониан (74.8)), как объяснялось в § 65, будут вырождены $2j+1$ раз, соответственно возможным ориентациям полного момента **J**. При наличии внешнего поля такой уровень должен расщепляться, так как разным ориентациям **J** будет отвечать разная энергия магнитного момента во внешнем поле $\mathscr{H}$. Для того чтобы найти это расщепление, мы должны определить собственные значения энергии возмущения $\hat{W}$. Для этого напомним (ср. § 65), что состояния невозмущенной системы с учетом мультиплетности характеризуются четырьмя квантовыми числами n, l, j, m_j. Поэтому матричные элементы энергии возмущения $\hat{W}$ будут иметь вид $W_{nljm_j,\, n'l'j'm'_j}$. Если мы ограничимся первым приближением, то, как излагалось в § 68, нужно пренебречь матричными элементами энергии возмущения, относящимися к разным уровням невозмущенной системы. Так как у нас эти уровни нумеруются числами n, l, j, то в нулевом приближении рассмотрению подлежат только элементы

$$W_{m_j m'_j} = W_{nljm_j,\, nljm'_j}. \tag{74.9}$$

Пригодность такого приближения обеспечивается малостью магнитного поля. Так как матричные элементы $W_{m_j m'_j}$ имеют порядок величины $\frac{eh}{2\mu c}\mathscr{H}$, то условие (74.7) можно переписать в виде

$$\left|\frac{W_{nljm_j,\, nljm'_j}}{E_{nlj} - E_{nlj'}}\right| \leqslant 1, \tag{74.10}$$

что является как раз условием применимости теории возмущений. При этом мы взяли разность энергий в пределах мультиплета (разные j и j', но одинаковые n и l). Ясно, что для разных n и l (74.10) выполнено, если оно выполнено для одинаковых n и l.

На основании сказанного дело сводится к приведению матрицы $W_{m_j m_j'}$ к диагональному виду. Для этого выразим энергию возмущения $\hat{W}$ через проекцию $\hat{J}_z$ на ось OZ полного момента $\hat{\mathbf{J}}$. Имеем

$$\hat{W} = \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z + 2\hat{s}_z) = O_L(\hat{J}_z + \hat{s}_z), \tag{74.11}$$

где O_L есть частота Лармора. Рассмотрим теперь произведение $\hat{s}_z\hat{\boldsymbol{J}}^2$. Эту величину можно представить в виде

$$\hat{s}_z\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \hat{s}_z(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2) =$$
$$= \hat{J}_z(\hat{s}_x\hat{J}_x + \hat{s}_y\hat{J}_y + \hat{s}_z\hat{J}_z) + (\hat{s}_z\hat{J}_x - \hat{J}_z\hat{s}_x)\hat{J}_x + (\hat{s}_z\hat{J}_y - \hat{J}_z\hat{s}_y)\hat{J}_y,$$

или

$$\hat{s}_z\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \hat{J}_z(\hat{\boldsymbol{s}}\hat{\boldsymbol{J}}) + \hat{Q}, \tag{74.12}$$

$$\hat{Q} = (\hat{s}_z\hat{J}_x - \hat{J}_z\hat{s}_x)\hat{J}_x + (\hat{s}_z\hat{J}_y - \hat{J}_z\hat{s}_y)\hat{J}_y. \tag{74.13}$$

Пользуясь теоремой о сложении вращательных моментов, мы можем, согласно (64.9), переписать (74.12) в виде

$$\hat{s}_z\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \hat{J}_z\frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{M}}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}^2) + \hat{Q}. \tag{74.12'}$$

Если мы возьмем теперь такое представление, в котором $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ есть диагональная матрица, то тогда (74.12') можно разделить на $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ (ибо диагональная матрица ведет себя как обыкновенная величина, а не как оператор). Поэтому в этом представлении из (74.12') получаем

$$\hat{s}_z = \frac{\hat{J}_z}{2\hat{J}^2}(\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{M}}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}^2) + \frac{\hat{Q}}{\hat{J}^2}, \tag{74.13'}$$

и, следовательно, энергию возмущения $\hat{W}$ можно написать в виде

$$\hat{W} = O_L\hat{J}_z\left(1 + \frac{\hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{M}}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}^2}{2\hat{J}^2}\right) + O_L\frac{\hat{Q}}{\hat{J}^2}. \tag{74.14}$$

Матричные элементы оператора $\hat{Q}$ отличны от нуля лишь в том случае, когда $j \neq j'$.

Действительно, оператор $\hat{Q}$ может быть представлен в виде

$$\hat{Q} = \gamma_x\hat{J}_y - \gamma_y\hat{J}_x. \tag{74.15}$$

где

$$\gamma_x = \hat{J}_y\hat{s}_z - \hat{J}_z\hat{s}_y, \quad \gamma_y = \hat{J}_z\hat{s}_x - \hat{J}_x\hat{s}_z, \quad \gamma_z = \hat{J}_x\hat{s}_y - \hat{J}_y\hat{s}_x \tag{74.16}$$

(индексы получаются циклической перестановкой). Пользуясь правилами перестановки компонент момента (§ 64), легко доказать, что

$$\hat{J}_x\gamma_x+\hat{J}_y\gamma_y+\hat{J}_z\gamma_z=0, \tag{74.17}$$

$$\hat{J}_z\gamma_x-\gamma_x\hat{J}_z=i\hbar\gamma_y, \quad \hat{J}_z\gamma_y-\gamma_y\hat{J}_z=-i\hbar\gamma_x, \quad \hat{J}_z\gamma_z-\gamma_zJ_z=0 \tag{74.18}$$

(из последних равенств вытекают еще и другие путем циклической перестановки x, y, z). Если теперь взять три проекции орбитального момента $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$ и три координаты x, y, z, то нетрудно видеть, что для них имеют место совершенно аналогичные алгебраические равенства, именно,

$$\hat{M}_xx+\hat{M}_yy+\hat{M}_zz=0, \tag{74.17'}$$

$$\hat{M}_zx-x\hat{M}_z=i\hbar y, \quad \hat{M}_zy-y\hat{M}_z=-i\hbar x, \quad \hat{M}_zz-z\hat{M}_z=0. \tag{74.18'}$$

Сравнение (74.17') и (74.18') с (74.17) и (74.18) показывает, что структура матриц $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$, $\hat{J}_z$ в отношении γ_x, γ_y, γ_z такова же, как и структура матриц $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$ в отношении матриц x, y, z. В § 90, Б показано, что единственные отличные от нуля матричные элементы x, y, z имеют вид $x_{l,\,l\pm1}$, $y_{l,\,l\pm1}$, $z_{l,\,l\pm1}$ (где l — орбитальное число). Диагональные элементы x_{ll}, y_{ll}, z_{ll} равны нулю. Но l есть как раз номер собственного значения M_l^2. Таким образом, диагональные матричные элементы x, y, z равны нулю в представлении, в котором $\hat{\boldsymbol{M}}^2$ диагонален. Поэтому должны равняться нулю и диагональные элементы γ_x, γ_y, γ_z в представлении, в котором $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ диагонален, т. е. матричные элементы

$$(\gamma_x)_{jm_j,\,jm_j'}=0, \quad (\gamma_y)_{jm_j,\,jm_j'}=0, \quad (\gamma_z)_{jm_j,\,jm_j'}=0. \tag{74.19}$$

Так как, кроме того, $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$, $\hat{J}_z$ коммутируют с $\hat{\boldsymbol{J}}^2$, то их матричные элементы, не равные нулю, имеют вид

$$(J_x)_{jm_j,\,jm_j'}, \quad (J_y)_{jm_j,\,jm_j'}, \quad (J_z)_{jm_j,\,jm_j'}. \tag{74.20}$$

Из (74.19) и (74.20) следует, что матричные элементы $\hat{Q}$ вида $Q_{jm_j,\,jm_j'}$ равны нулю (в чем легко убеждаемся, образуя $\hat{Q}$ из γ и $\hat{\boldsymbol{J}}$ по правилу умножения матриц).

Таким образом, в интересующую нас матрицу возмущения, элементы которой относятся к одному и тому же значению полного момента $\boldsymbol{J}$, оператор $\hat{Q}$ не дает никакого добавления. Иными словами, все элементы матрицы $W_{m_j,\,m_j'}$ образуются за счет части $\hat{W}$, не содержащей $\hat{Q}$, т. е. за счет оператора

$$\hat{W}'=O_L\hat{J}_z\left(1+\frac{\hat{\boldsymbol{J}}^2-\hat{\boldsymbol{M}}^2+\hat{\boldsymbol{S}}^2}{2J^2}\right). \tag{74.21}$$

Так как $\hat{J}_z$, $\hat{\boldsymbol{M}}^2$, $\hat{\boldsymbol{s}}^2$, $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ коммутируют друг с другом, то их матрицы могут быть одновременно приведены к диагональному виду. Вместе с тем приводится к диагональному виду и матрица

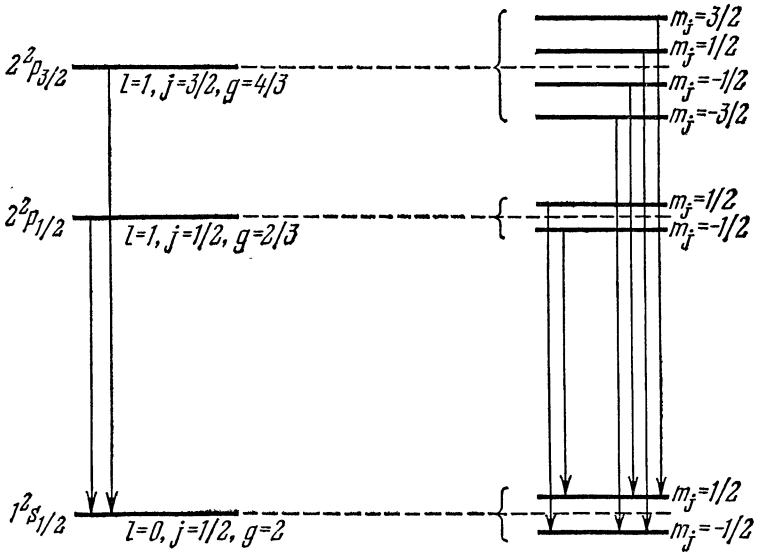


Рис. 55. Расщепление уровней $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ в слабом магнитном поле

оператора $\hat{W}'$ (с элементами $W'_{m_j m'_j}$). Чтобы получить ее диагональные элементы, достаточно подставить вместо $\hat{J}_z$, $\hat{\boldsymbol{M}}^2$, $\hat{\boldsymbol{s}}^2$ и $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ собственные значения этих операторов. Имея в виду, что

$$\left.\begin{aligned} J_z=\hbar m_j, \quad J^2=\hbar^2 j(j+1), \quad M^2=\hbar^2 l(l+1), \\ s^2=\hbar^2 l_s(l_s+1), \end{aligned}\right\} \tag{74.22}$$

мы получаем

$$W'=\hbar O_L m_j\left(1+\frac{j(j+1)-l(l+1)+l_s(l_s+1)}{2j(j+1)}\right). \tag{74.23}$$

Эта формула и дает *расщепление в слабом магнитном поле квантового уровня, характеризуемого числами* j, l; поскольку речь идет об одном электроне, $l_s=\frac{1}{2}$. Обозначая теперь поправку W' к энергии уровня E_{nlj} через ΔE_{jlm_j}, мы можем написать (74.23) в виде

$$\Delta E_{jlm_j}=\hbar O_L m_j g, \tag{74.24}$$

где g означает «множитель Ланде» и равен

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)}. \qquad (74.25)$$

Так как m_j пробегает все значения от $-j$ до $+j$, то, как видно из (74.24), каждый уровень E_{nlj} расщепляется в слабом магнитном поле на $2j+1$ уровней.

На рис. 55 приведена схема расщепления уровней:

$$^2S_{1/2}\left(j=\frac{1}{2},\ l=0\right),\ ^2P_{1/2}\left(j=\frac{1}{2},\ l=1\right) \text{ и } ^2P_{3/2}\left(j=\frac{3}{2},\ l=1\right).$$

При большем поле $\mathcal{H}$ сложное расщепление упрощается и получается рассмотренное выше (рис. 46). Это явление упрощения расщепления спектральных линий в магнитном поле при переходе от слабых полей к сильным наблюдается на опыте.

§ 75. Наглядное толкование расщепления уровней в слабом магнитном поле (векторная модель)

Полученная нами формула (74.23) для расщепления квантовых уровней в слабых магнитных полях может быть наглядно истолкована в терминах векторной модели. В магнитном поле квадрат полного вращательного момента $\mathbf{J}^2$ и его проекция на магнитное поле J_z являются интегралами движения. Вектор же полного момента **J** не является интегралом движения. Именно, вектор **J** прецессирует вокруг направления магнитного поля так, как это показано на рис. 56.

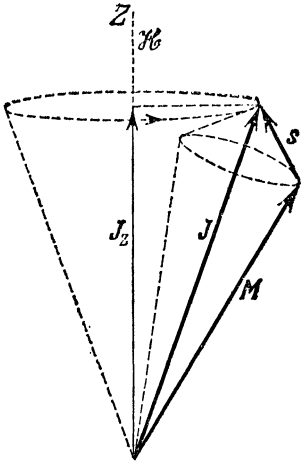


Рис. 56. Прецессия полного момента **J** вокруг направления магнитного поля.

Если связь между орбитальным движением и спином велика, то относительная ориентация вектора спина **s** и вектора орбитального момента $\boldsymbol{M}_l$ сохраняется, но оба они прецессируют вокруг полного момента **J**. Добавочная энергия W в магнитном поле равна энергии магнитных диполей с моментами $-\frac{e}{2\mu c}\mathbf{M}_l$ и $-\frac{e}{\mu c}\mathbf{s}$ в поле $\mathcal{H}$:

$$W = \frac{e}{2\mu c}(\mathbf{M}_l\mathcal{H}) + \frac{e}{\mu c}(\mathbf{s}\mathcal{H}) = +\,O_L(J_z + s_z). \qquad (75.1)$$

Нам нужно найти среднее значение величины W. J_z имеет постоянное значение. Напротив, s_z есть переменная величина,

поэтому для вычисления среднего значения $\overline{W}$ нужно вычислить среднее значение s_z, имея в виду, что вектор s участвует в двух прецессионных движениях: вокруг вектора **J** и вместе с **J** вокруг направления магнитного поля (OZ).

Так как

$$s_z = s\cos(\mathcal{H}, \mathbf{s}), \tag{75.2}$$

то нам нужно вычислить среднее значение $\cos(\mathcal{H}, \mathbf{s})$. Из рис. 56 видно, что

$$\overline{\cos(\mathcal{H}, \mathbf{s})} = \cos(\mathbf{s}, \mathbf{J})\cos(\mathbf{J}, \mathcal{H}), \tag{75.3}$$

т. е.

$$\bar{s}_z = s\cos(\mathbf{s}, \mathbf{J})\cos(\mathbf{J}, \mathcal{H}). \tag{75.4}$$

Но

$$\cos(\mathbf{J}, \mathcal{H}) = \frac{J_z}{J}, \tag{75.5}$$

и из треугольника со сторонами **J**, **M**, s получаем

$$sJ\cos(\mathbf{s}, \mathbf{J}) = (\mathbf{sJ}) = \frac{1}{2}(J^2 - M^2 + s^2). \tag{75.6}$$

Из этих формул получаем

$$\bar{s}_z = \frac{J_z}{2J^2}(J^2 - M^2 + s^2). \tag{75.7}$$

Подставляя $\bar{s}_z$ в выражение (75.1) для энергии $\overline{W}$, находим

$$\overline{W} = O_L(J_z + \bar{s}_z) = O_L J_z\left(1 + \frac{J^2 - M^2 + s^2}{2J^2}\right). \tag{75.8}$$

Если в этой формуле понимать под J_z, J^2, M^2, s^2 их квантовые значения (74.22), то из (75.8) мы получим квантовую формулу (74.23).

§ 76. Теория возмущений для непрерывного спектра

Мы обратимся теперь к тому случаю, когда невозмущенная система имеет непрерывный энергетический спектр. Обозначим гамильтониан этой системы через $\hat{H}^0$, собственные функции, принадлежащие уровню энергии E, через ψ^0_E. Уравнение Шредингера в этих обозначениях имеет вид

$$\hat{H}^0\psi^0_E = E\psi^0_E. \tag{76.1}$$

Допустим, что на эту систему действует возмущение W. Уравнение Шредингера для возмущенной системы тогда имеет вид

$$(\hat{H}^0 + \hat{W})\psi = E\psi. \tag{76.2}$$

Если возмущение таково, что оно не нарушает непрерывного характера спектра оператора $\hat{H}^0$, т. е. оператор $\hat{H}$ имеет также непрерывный спектр, то все действие возмущения сводится к изменению вида собственных функций, принадлежащих уровню E. Вместе с тем задача теории возмущения сводится в этом случае к нахождению функций ψ_E, которые при малом возмущении $\hat{W}$ могут мало отличаться от функции ψ^0_E. Возможен, однако, и другой случай, когда возмущение $\hat{W}$ приводит к образованию разрывов в непрерывном спектре. Тогда в задачу теории возмущения входит не только определение измененных волновых функций, но и определение положения и величины разрывов в первоначально непрерывном энергетическом спектре E.

Оба эти случая мы рассмотрим на простом примере частицы, свободно движущейся вдоль оси OX. Уравнение Шредингера в этом случае имеет вид

$$-\frac{\hbar^2 d^2\psi^0}{2\mu\, dx^2} = E\psi^0 \tag{76.3}$$

и имеет собственные функции и собственные значения

$$\psi^0_E = \frac{e^{i\frac{px}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad E(p) = \frac{p^2}{2\mu}. \tag{76.4}$$

Возмущенное уравнение напишется в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + W(x)\psi = E'\psi, \tag{76.5}$$

так что $W(x)$ есть добавочная потенциальная энергия. Значок штрих у E присоединен на тот случай, если спектр возмущенной системы изменится. Без всяких ограничений мы можем положить

$$E' = E + \varepsilon, \tag{76.6}$$

$$\psi = \psi^0_p(x) + u(x). \tag{76.7}$$

Однако, считая возможным применить теорию возмущений к решению уравнения (76.5), мы будем считать, что $|\varepsilon| \ll E$, $|u(x)| \ll |\psi^0_p(x)|$, и будем пренебрегать произведениями εW, εu, uW как величинами второго порядка малости. Тогда подстановка (76.6) и (76.7) в (76.5), учитывая (76.3), дает

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dx^2} - Eu = [\varepsilon - W(x)]\psi^0_p(x). \tag{76.8}$$

Представим $u(x)$ в виде суперпозиции невозмущенных состояний

$$u(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} u(p)\,\psi^0_p(x)\,dp. \tag{76.9}$$

Подставим теперь (76.9) в (76.8), умножим (76.8) на $\psi^{0*}_{p'}(x)$ и проинтегрируем по x. Имея в виду, что

$$\int \psi^{0*}_{p} \psi^{0}_{p'}\, dx = \delta(p' - p),$$

мы получим

$$\frac{p'^2}{2\mu} u(p') - E u(p') = \varepsilon\delta(p' - p) - W_{p'p} \tag{76.10}$$

(уравнение (76.8) в «p»-представлении). Здесь

$$W_{p'p} = \int \psi^{0*}_{p'}(x)\, W(x)\, \psi^{0}_{p}(x)\, dx = \frac{1}{2\pi\hbar} \int W(x)\, e^{\frac{i(p-p')x}{\hbar}}\, dx \tag{76.11}$$

есть матричный элемент в «p»-представлении. Из (76.10) находим

$$u(p') = \frac{\varepsilon\delta(p - p') - W_{p'p}}{E(p') - E(p)} \tag{76.12}$$

В точке $p' = p$ знаменатель (76.12) обращается в нуль. Если мы возьмем $\varepsilon \neq 0$, то мы получим $u(p') \approx \infty \cdot \delta(p' - p)$, и наше решение ни в коем случае не будет приближением к ψ^{0}_{p}. Поэтому следует положить $\varepsilon = 0$, т. е.

$$u(p') = -\frac{W_{p'p}}{E(p') - E(p)} = -\frac{2\mu W_{p'p}}{(p' + p)(p' - p)}. \tag{76.13}$$

Подставляя это значение $u(p')$ в (76.9) и (76.7), мы находим

$$\psi_p(x) = \psi^{0}_{p}(x) - \int \frac{W_{p'p}\psi^{0}_{p'}(x)\, dp'}{E(p') - E(p)}. \tag{76.14}$$

Интеграл здесь перечеркнут, что означает, что при интегрировании мы должны исключить точку $p' = p$, так как в этой точке формула (76.13) теряет смысл. К тому же, функция $\psi^{0}_{p}(x)$ $(p' = p)$ уже выделена из интеграла особо [1]).

Необходимым условием состоятельности нашего метода решения является малость добавка в (76.14), т. е.

$$|\psi_p(x) - \psi^{0}_{p}(x)| \leqslant |\psi^{0}_{p}(x)|. \tag{76.15}$$

Из (76.13) видно, что $u(p')$ вблизи резонансной точки $p = p'$ будет тем меньше, чем больше p, т. е. чем больше энергия частицы E. Следовательно, наше приближение пригодно при больших энергиях частицы.

---

[1]) Точный смысл знака $\int$ может быть определен следующим образом:

$$\int F(p, p')\, dp' = \lim_{\Delta \to 0} \left\{ \int_{-\infty}^{p-\Delta} F(p, p')\, dp' + \int_{p+\Delta}^{\infty} F(p, p')\, dp' \right\}.$$

Определенный таким способом предел носит название главного значения интеграла.

В произведенном расчете мы считали, что матричный элемент $W_{p'p}$ является конечной величиной. Это будет иметь место в случае, если $W(x)$ достаточно быстро исчезает при $|x| \to \infty$, т. е. для этого возмущение должно быть сосредоточено в конечной области пространства (рис. 57). В этом случае, как следует из наших расчетов, энергетический спектр остается непрерывным [1]), если добавок u мал.

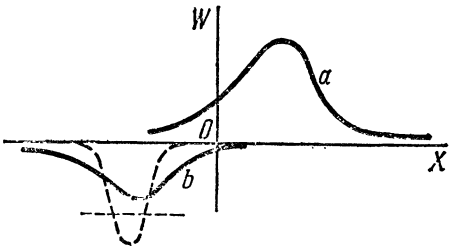


Рис. 57. Кривые для энергии возмущения $W(x)$.

Если возмущение $W(x)$ распространяется на все пространство так, что $W_{p'p}$ бесконечно, то в первоначально непрерывном спектре могут образоваться разрывы.

В качестве примера приведем возмущение вида

$$W(x) = \lambda \cos\left(\frac{2qx}{\hbar}\right) = \frac{\lambda}{2}\left(e^{i\frac{2qx}{\hbar}} + e^{-i\frac{2qx}{\hbar}}\right), \tag{76.16}$$

где λ и q — некоторые параметры. Вычисляя теперь матричные элементы $W_{p'p}$ по формуле (76.11), мы получаем

$$W_{pp'} = \frac{\lambda}{2}\{\delta(2q + p - p') + \delta(-2q + p - p')\}. \tag{76.17}$$

Подставляя это значение $W_{p'p}$ в (76.14), мы ввиду наличия δ-функций сразу выполняем интегрирование и находим

$$\psi_p(x) = \psi_p^0(x) - \frac{\lambda}{2}\left(\frac{\psi^0_{p+2q}(x)}{E(p+2q) - E(p)} + \frac{\psi^0_{p-2q}(x)}{E(p-2q) - E(p)}\right). \tag{76.18}$$

При малых λ это будет пригодное приближение, но оно отказывается служить в точках

$$E(p \pm 2q) = E(p), \quad p = \mp q, \tag{76.19}$$

так как в этих точках при любом λ добавок к ψ_p^0 обращается в бесконечность.

Чтобы построить приближенно решение для $p = \pm q$, воспользуемся тем, что уровню $E(p)$ принадлежат всегда две функции ψ_p^0 и ψ_{-p}^0. Самое общее решение, принадлежащее уровню $E(p)$, будет

$$\varphi^0 = \alpha\psi_p^0 + \beta\psi_{-p}^0, \tag{76.19'}$$

[1]) Если возмущение изображается кривой b (рис. 57), то при достаточно глубоком минимуме могут образоваться дискретные уровни (на рисунке это изображено пунктиром). Наш приближенный метод не дает этих уровней, так как он применим лишь для больших энергий E.

где α и β — неопределенные коэффициенты. Если в (76.7) подставить теперь φ^0 вместо ψ^0_p, то, повторяя все выкладки, мы получим вместо (76.8)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dx^2} = Eu = (\varepsilon - W)\,\varphi^0. \tag{76.8'}$$

Подставляя сюда u из (76.9), умножая на $\psi^0_{p'}$ и интегрируя по x, найдем вместо (76.10)

$$u(p')(E(p') - E(p)) = \varepsilon(\alpha\delta(p-p') + \beta\delta(p+p')) - (\alpha W_{p'p} + \beta W_{p',-p}) \tag{76.10'}$$

и, наконец, вставляя сюда значение $W_{p'p}$ и $W_{p',-p}$ из (76.17), получим

$$\begin{aligned} u(p')(E(p') - E(p)) &= \varepsilon[\alpha\delta(p-p') + \beta\delta(p+p')] - \\ &- \frac{\lambda}{2}[\alpha\{\delta(2q+p-p') + \delta(-2q+p-p')\} + \\ &+ \beta\{\delta(2q-p-p') + \delta(-2q-p-p')\}]. \end{aligned} \tag{76.10''}$$

Если $p \neq \pm q$, то мы можем положить $\varepsilon = 0$ и взять либо $\alpha = 1$, $\beta = 0$, либо $\alpha = 0$, $\beta = 1$. В первом случае получим прежнее решение (76.18), во втором случае получим решение ψ_{-p}, приближенное к ψ^0_{-p}.

Для $p = +q$ имеем из (76.10'')

$$\begin{aligned} u(p')[E(p') - E(q)] &= \varepsilon[\alpha\delta(q-p') + \beta\delta(q+p')] - \\ &- \frac{\lambda}{2}\{\alpha[\delta(3q-p') + \delta(-q-p')] + \\ &+ \beta[\delta(q-p') + \delta(-3q-p')]\}. \end{aligned} \tag{76.10'''}$$

Для $p' = q$ левая часть равна нулю и должна равняться нулю также и правая. Имея в виду, что при $\xi \neq 0$ $\delta(\xi) = 0$, мы получаем

$$\delta(0)\left[\varepsilon\alpha - \frac{\lambda}{2}\beta\right] = 0 \tag{76.20}$$

и для $p' = -q$

$$\delta(0)\left[\varepsilon\beta - \frac{\lambda}{2}\alpha\right] = 0. \tag{76.20'}$$

Сокращая на $\delta(0)$, получаем систему уравнений

$$\varepsilon\alpha - \frac{\lambda}{2}\beta = 0, \quad \varepsilon\beta - \frac{\lambda}{2}\alpha = 0 \tag{76.21}$$

для определения α и β. Легко видеть, что для $p = -q$ из (76.10'') получается опять эта же система (76.21). Система (76.21) однородна. Из равенства нулю ее определителя получаем

$$\varepsilon = \pm\frac{\lambda}{2}, \tag{76.22}$$

а соответствующие решения α и β имеют вид

$$\alpha=\beta \quad \text{для} \quad \varepsilon=+\frac{\lambda}{2} \tag{76.23}$$

и

$$\alpha=-\beta \quad \text{для} \quad \varepsilon=-\frac{\lambda}{2}. \tag{76.23'}$$

В результате для импульса $p=\pm q$ мы имеем решения

$$E=E(\pm q)+\frac{\lambda}{2}, \quad \psi_{\pm q}(x)=\alpha(\psi^0_{\pm q}+\psi^0_{\pm q}), \tag{76.24}$$

$$E=E(\pm q)-\frac{\lambda}{2}, \quad \psi_{\pm q}(x)=\alpha(\psi^0_{\pm q}-\psi^0_{\pm q}). \tag{76.24'}$$

Иными словами, в точке $p=\pm q$ *энергия претерпевает разрыв.* Для импульсов, лежащих вдали от $p=\pm q$, как было показано, $\varepsilon=0$ и, стало быть, $E=E(p)$. На рис. 58 изображена кривая энергии E в функции p: пунктиром для невозмущенного движения, а сплошной линией для возмущенного. В точках $p=\pm q$ получается разрыв величины λ. Другие разрывы $p=\pm 2q$, отмеченные на рисунке, получаются при расчете во втором приближении. (Вообще разрыв получается в точках $p=\pm nq$, $n=1, 2, 3, \ldots$) Таким образом получается спектр типа, рассмотренного в § 55, именно, спектр, состоящий из зон дозволенной энергии от $E=0$ до $E=E(q)-\frac{\lambda}{2}$ и от $E=E(q)+\lambda/2$ до следующего разрыва и т. д. и из зон запрещенной энергии от $E=E(q)-\lambda/2$ до $E=E(q)+\lambda/2$ и т. д. Эти запрещенные участки энергии отмечены на оси ординат штриховкой. При малой величине возмущенного поля $\lambda\to 0$ разрывы становятся очень узкими. Следовательно, спектр частицы, движущейся в периодическом поле при малой амплитуде поля, является как бы обращением дискретного спектра, характерного, например, для атомов. В дискретном спектре «дозволены» только некоторые значения энергии E_1, E_2, ..., а остальные значения «запрещены». В рассматриваемом случае широкие участки энергии «дозволены», а некоторые узкие полоски запрещены.

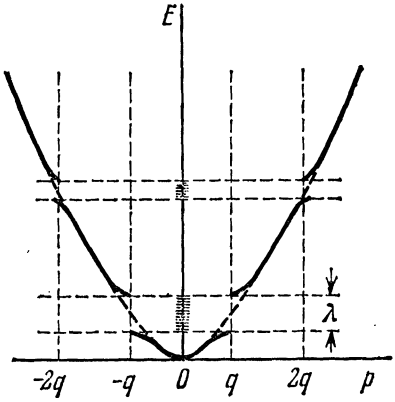


Рис. 58. Образование разрывов (запрещенных полос) в непрерывном спектре при наложении периодического возмущения.

На рис. 58 помимо вычисленного нами разрыва в сплошном спектре E показано еще плавное изменение E в функции p вблизи этих точек разрыва. Это изменение могло бы быть получено и из нашего расчета, если бы мы учли, что решение (76.18) не годится не только в точках $p=\pm q$, где оно просто обращается в бесконечность, но и во всех точках, где

$$|E(p\pm 2q)-E(p)|\approx\lambda, \tag{76.25}$$

так как в этой области импульсов добавок к E, хотя и не бесконечен, но велик. Таким образом, следовало бы исследовать поведение решений в окрестности точек $p=\pm q$. Этот расчет мы опускаем.

Существенно, что наличие этих разрывов сказывается на виде функции $E(p)$ вблизи разрыва и, таким образом, меняет число состояний ψ_p (которое мы можем считать пропорциональными dp), приходящихся на интервал энергии dE. Именно, для невозмущенной задачи $\frac{dp}{dE}=\frac{\mu}{p}$, а для возмущенной $\frac{dp}{dE}=\infty$ в точках разрыва энергии. Этот результат может быть получен и без специального расчета. В § 55 мы показали в общем виде, что для частицы, движущейся в периодическом поле, групповая скорость

$$v=\frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}=\frac{dE}{dp}$$

на краях зон равна нулю. То, что в нашем примере групповая скорость на краю зоны равна нулю, следует уже просто из того, что на краях зон мы имеем не бегущие $\left(e^{i\frac{px}{\hbar}}\right)$ волны, а стоячие (76.24) и (76.24′).

Глава XIII

ТЕОРИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ

§ 77. Постановка вопроса в теории столкновений микрочастиц

Теория столкновений микрочастиц образует в настоящее время одну из весьма обширных глав атомной механики. В нашем курсе мы не имеем возможности подробно излагать эту теорию и ограничимся лишь освещением самой постановки вопроса в теории столкновений и изложением простейших методов ее исследования.

Представим себе некоторую частицу A, которую для определенности будем считать атомом, и падающий на нее поток частиц B, которые для определенности будем считать электронами. Поток частиц B пусть падает по направлению OZ (рис. 59). Электроны B, сталкиваясь с атомом, могут претерпевать изменение своего состояния в двух отношениях. Во-первых, они изменяют направление своего движения, во вторых, они могут отдать некоторую часть ε своей энергии E атому A. В этом случае мы говорим о неупругом столкновении, или неупругом рассеянии. Если $\varepsilon = 0$, то столкновение называют упругим (упругое рассеяние). В опыте интересуются числом электронов (частиц B), проходящих в 1 *сек* через площадку dS (рис. 59), поставленную перпендикулярно к лучу, проведенному из центра рассеивателя A. Обозначим поток частиц, проходящих через эту площадку и имеющих энергию $E - \varepsilon$, через dN_ε. Это число dN_ε пропорционально размерам площади dS (поскольку она мала) и обратно пропорционально квадрату расстояния до рассеивателя (r). Кроме того, dN_ε, очевидно, пропорционально потоку частиц в первичном пучке N. Таким образом,

$$dN_\varepsilon = N\sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\frac{dS}{r^2}, \tag{77.1}$$

где N — число частиц, проходящих через площадь в 1 *см*^{2} в 1 *сек* в первичном потоке, а $\sigma(\varepsilon, 0, \varphi)$ — некоторый множитель пропорциональности между dN_ε и N. Величина $\frac{dS}{r^2}$ есть телесный угол

$d\Omega$, под которым видна площадка dS из центра рассеивателя A. Отношение $\frac{dN_\varepsilon}{N}$ определяет вероятность рассеяния в угол $d\Omega$ с потерей энергии ε. Это отношение равно

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = \sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\, d\Omega. \qquad (77.2)$$

Из (77.1) следует, что σ имеет размерность площади (так как

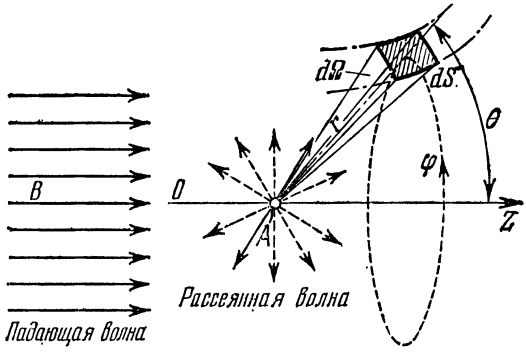


Рис. 59. Столкновение частиц по квантовой механике.

A — рассеивающий атом; B — падающий пучок частиц.

$[dN_\varepsilon] = \frac{1}{T}$, $[N] = \frac{1}{TL^2}$, то $[\sigma] = L^2$) и называется дифференциальным эффективным сечением (атома A) для неупругого рассеяния в угол $d\Omega$ с потерей энергии ε.

Величина

$$\sigma_\varepsilon = \frac{N_\varepsilon}{N} = \int \sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\, d\Omega, \qquad (77.3)$$

где интеграл взят по полному телесному углу 4π, дает так называемое полное эффективное сечение для неупругого столкновения с потерей энергии ε. $N_\varepsilon = \sigma_\varepsilon N$ есть число (рассчитанное на 1 *сек*) частиц, потерявших при столкновении энергию ε при первичном потоке N частиц через 1 *см*^{2} в 1 *сек*.

Если потеря энергии ε может принимать непрерывные значения, то для потери энергии, лежащей между ε, $\varepsilon + d\varepsilon$, вместо (77.2) следует писать

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = \sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\, d\varepsilon\, d\Omega. \qquad (77.2')$$

В этом случае $\sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\, d\varepsilon$ будет иметь смысл дифференциального сечения для неупругого рассеяния в угол $d\Omega$ с потерей энергии в интервале ε, $\varepsilon + d\varepsilon$.

Величина $\sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)$ будет в этом случае также называться дифференциальным сечением для неупругого рассеяния, отнесенным к интервалу телесных углов $d\Omega$ и интервалу энергии $d\varepsilon$. Обычное обозначение: «сечение на стерадиан на единицу энергии».

Заметим, что кроме ε, θ, φ эффективное сечение может быть функцией и других параметров, характеризующих столкновение, например, спина частиц.

Во всех случаях с помощью дифференциального эффективного сечения можно дать полную статистическую характеристику процесса столкновения.

Поэтому задача в теории столкновений сводится к вычислению сечения $\sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)$.

Как мы увидим, эта величина в свою очередь вполне определяется амплитудой рассеянных волн.

Оставляя на время вопрос о методах вычисления этой величины в квантовой механике, рассмотрим, в каких случаях следует для расчета столкновения применять квантовую механику, а в каких случаях — классическую механику.

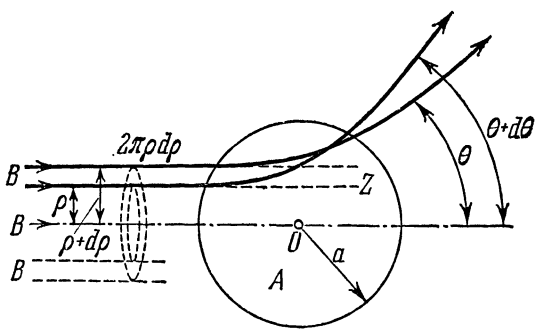


Рис. 60. Столкновение частицы B с атомом A по классической механике (случай отталкивания).

Для этого рассмотрим, как протекает столкновение, если применять законы классической механики. На рис. 60 изображен атом A с центром в O. Вокруг него проведена сфера радиуса a, вне которой силы между атомом A и падающей частицей B малы. Эту сферу мы будем называть сферой действия[1]). Частица B, двигавшаяся первоначально вдоль оси BZ, попадая в эту сферу, будет претерпевать отклонение так, как показано на рис. 60 (приведен случай отталкивания A и B). Опустим из центра атома перпендикуляр на первоначальное направление движения частицы BZ. Пусть длина этого перпендикуляра есть ρ. Его называют параметром удара (или прицель-

[1]) Эта сфера не всегда может быть определена. Например, для закона Кулона $U = \text{const}/r$ ни о какой сфере говорить не приходится. Сферу действия можно определить лишь в том случае, когда силы достаточно быстро убывают.

ным расстоянием). Частица, имеющая определенный параметр удара, отклонится на вполне определенный угол θ, так что $\rho=\rho(\theta)$, $\theta=\theta(\rho)$. Частицы, имеющие параметры удара между ρ и $\rho+d\rho$, отклонятся на углы, лежащие между θ и $\theta+d\theta$ (угол φ мы сейчас не рассматриваем, предполагая сферическую симметрию поля атома A). Если представить себе поток первичных частиц, проходящих через площадку в 1 $см^2$, то из них отклонятся на углы θ, $\theta+d\theta$ те, которые проходят через кольцо, образованное кругами радиуса ρ и $\rho+d\rho$. Площадь этого кольца есть $2\pi\rho\,d\rho$ (рис. 60).

Поэтому на угол θ, $\theta+d\theta$ отклонятся все те частицы из первичного потока, которые пройдут через площадку $2\pi\rho\,d\rho$ (рис. 60). Стало быть, величина $2\pi\rho\,d\rho$ и есть эффективное сечение для отклонения на угол θ, $\theta+d\theta$.

Выражая $d\rho$ через $d\theta$, найдем дифференциальное эффективное сечение

$$\sigma(\theta)=\rho\frac{d\rho}{d\theta}. \tag{77.4}$$

Это классическое выражение для $\sigma(\theta)$ не всегда будет применимо к микростолкновениям. Действительно, ошибка в определении параметра удара $\Delta\rho$ должна быть меньше самого параметра ρ. С другой стороны, определение ρ с точностью $\Delta\rho$ вносит неопределенность в импульс, перпендикулярный к первоначальному движению $\Delta p_1\sim\frac{\hbar}{\Delta\rho}$, а следовательно, и неопределенность в угле отклонения $\Delta\theta=\frac{\Delta p_1}{p}=\frac{\hbar}{\Delta\rho p}$ (p — первоначальный импульс частицы). Отсюда, имея в виду, что $\theta>\Delta\theta$, $\rho>\Delta\rho$:

$$\theta>\frac{\lambda\!\!\!^{-}}{\rho},\quad \lambda\!\!\!^{-}=\frac{\lambda}{2\pi}. \tag{77.5}$$

Таким образом видно, что рассмотрение малых отклонений методами классической механики бессмысленно. Для рассмотрения же отклонений, удовлетворяющих условию (77.5), необходимо соблюдение общего условия применимости классической механики, именно, изменения потенциала $U(r)$ на протяжении длины волны λ должно быть мало:

$$\frac{1}{U(r)}\frac{dU(r)}{dr}\lambda\ll 1. \tag{77.6}$$

Пусть потенциал рассеивающей частицы меняется существенным образом на протяжении a, т. е. a есть по порядку величины область действия потенциала, или радиус сферы действия. Тогда условие (77.6) может быть заменено более мягким условием

$$\lambda\ll a \tag{77.7}$$

(см § 36). Длина волны λ электронов с энергией в несколько электроновольт равна, по порядку величины, 10^{-8} $см$, такого же порядка и размеры области a, внутри которой существенно меняется потенциал в атоме. Поэтому при столкновениях электронов с атомами (77.7) не соблюдается и необходимо применять квантовую механику. При столкновениях α-частиц ($\lambda\sim 10^{-13}$ $см$) с атомом условие (77.7) выполнено и можно ограничиться классическим рассмотрением задачи. Однако при столкновениях α-частиц (нуклонов, вообще тяжелых частиц) с ядром, для которого радиус сферы действия $a\sim 10^{-13}$ $см$, опять имеем $\lambda\sim a$, т. е. необходимо квантовомеханическое рассмотрение задачи.

Рассмотрение столкновения лишь с одним атомом, вместо рассмотрения столкновения с совокупностью атомов, образующих газ или жидкое, или, наконец, твердое тело, само по себе является абстракцией, пригодной далеко не всегда. Рассматривая лишь один атом, мы предполагаем, что частица до столкновения с атомом движется свободно. В этом — самая сущность

постановки проблемы о попарном столкновении. Чтобы оценить, когда такая постановка вопроса возможна, рассмотрим средний путь (свободный пробег), который частица B пробегает без столкновения в совокупности атомов, образующих тело.

Для определенности рассмотрим лишь упругие столкновения. Введем критерий того, что частица B не взаимодействовала с атомом A (двигалась свободно). В качестве такого критерия будем считать некоторый угол отклонения θ_0. Если угол отклонения $\theta < \theta_0$, то мы будем считать, что частица не отклонилась — двигалась свободно, если $\theta > \theta_0$, то, напротив, будем считать, что взаимодействие имело место. Эффективное σ_0 для отклонения на углы, большие θ_0, равно

$$\sigma_0 = \int\limits_{\Omega_0} \sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\, d\Omega. \tag{77.8}$$

Знак Ω_0 показывает, что при интегрировании мы исключаем малые отклонения ($\theta < \theta_0$). Представим теперь себе поток N частиц B, проходящих через площадку в 1 $см^2$. При прохождении длины dx этот поток пронижет объем (1 $см^2$) dx. Если через n обозначить число атомов в 1 $см^3$ тела (газообразного, жидкого или твердого), то в указанном объеме поток частиц B встретит $n \cdot (1\ см^2) \cdot dx$ атомов A. Вероятность столкновения с одним из атомов A одной из частиц B при прохождении слоя dx равна

$$\frac{\sigma_0}{1\ см^2}\, n \cdot (1\ см^2) \cdot dx = \sigma_0 n\, dx. \tag{77.9}$$

Обозначим через $N(x)$ величину потока неотклоненных частиц на глубине x внутри вещества. Согласно (77.9) убыль этого потока при прохождении слоя x, $x+dx$ будет

$$\frac{dN(x)}{dx} = -N(x)\,\sigma_0 n. \tag{77.10}$$

Отсюда находим

$$N(x) = N_0 e^{-\sigma_0 n x}. \tag{77.11}$$

Стало быть, величина

$$w(x) = e^{-\sigma_0 n x} \tag{77.12}$$

есть вероятность пройти путь x без столкновения. Следовательно, средний свободный путь $\bar{l}$ равен

$$\bar{l} = \sigma_0 n \int\limits_0^\infty e^{-\sigma_0 n x}\, x\, dx = \frac{1}{\sigma_0 n}. \tag{77.13}$$

Для того чтобы мы и в самом деле могли считать частицу, проходящую путь l, свободно движущейся относительно какого-нибудь из атомов тела, нужно, чтобы свободный пробег был больше сферы действия a. Иначе частица все время будет находиться в сфере действия того атома, с которым ей предстоит столкнуться. Таким образом, условие применимости теории попарных столкновений как в классической, так и в квантовой механике есть

$$\bar{l} \gg a. \tag{77.14}$$

Если сфера действия a не может быть определена, то применение теории попарных столкновений становится по меньшей мере сомнительным (во всяком случае, для тех столкновений, для которых l мало).

В квантовой механике условие (77.14) должно быть дополнено еще одним условием специально квантового характера. Нас интересуют изменения

импульса (и энергии) частицы при столкновениях. Состояние с определенным значением импульса p есть волна де Бройля с длиной волны $\lambda = 2\pi\hbar/p$.

Из условия (77.14) следует, что нам нужно рассматривать движение свободной частицы на протяжении свободного пробега l, т. е. мы должны иметь дело с группой волн, размеры которой не превышают l. В такой группе, вообще говоря, $\overline{(\Delta p)^2} \neq 0$ — это состояние с неопределенным импульсом. Чтобы можно было пренебречь этой неопределенностью (и оперировать тогда с монохроматической волной), нужно, чтобы

$$l \gg \lambda. \tag{77.15}$$

В случае невыполнения условий (77.14) и (77.15) необходимо рассматривать столкновение сразу со всей совокупностью атомов A или искать особые обходные пути, которые позволили бы обойти трудности такой прямой постановки задачи.

§ 78. Расчет упругого рассеяния приближенным методом Борна

Ограничиваясь исследованием упругого рассеяния, мы можем не рассматривать внутренней структуры атома [1]) A. Действие атома A на падающие частицы B можно в этом случае рассматривать как действие силового центра. Если атом обладает сферической симметрией, то поле, создаваемое этим атомом, будет полем центральных сил. Имея в виду именно этот случай, обозначим потенциальную энергию частицы B в поле атома A через $U(r)$ (r — расстояние от центра A до B). Энергию частицы B обозначим через E. Если считать, что $U(r) = 0$ при $r = \infty$, то мы должны взять $E > 0$, так как нас интересует такой случай, когда частица B с энергией E движется из бесконечности к атому A. Согласно общей теории движения в поле центральных сил такие состояния частицы B возможны лишь для $E > 0$.

Обозначая волновую функцию частицы B через $\psi(x, y, z)$, мы можем написать для нее уравнение Шредингера в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(r)\psi = E\psi \tag{78.1}$$

(μ — масса частицы B). Потенциальную энергию $U(r)$ мы будем считать достаточно быстро убывающей с возрастанием расстояния r от атома A. Введем волновое число

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} = \frac{p^2}{\hbar^2}, \tag{78.2}$$

где p — импульс частицы. Обозначим далее

$$\frac{2\mu}{\hbar^2}U(r) = V(r). \tag{78.3}$$

---

[1]) Напротив, при расчете неупругих столкновений неизбежно приходится рассматривать структуру атома A, так как при неупругом столкновении изменяется квантовое состояние этого атома.

Тогда уравнение (78.1) можно переписать в виде

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = V(r)\,\psi. \qquad (78.1')$$

Решения этого уравнения, принадлежащие энергии E, очень сильно вырождены и имеют весьма разнообразную форму.

Мы должны взять такие решения, которые соответствовали бы поставленной физической задаче, т. е. чтобы для больших расстояний от атома A решения ψ были бы совокупностью плоской волны, представляющей поток падающих частиц B, и расходящейся волны, представляющей рассеянные частицы (в общем решении уравнения (78.1') могли бы, например, присутствовать еще и сходящиеся волны).

Соответственно этому представим ψ в виде суперпозиции

$$\psi = \psi^0 + u, \qquad (78.4)$$

где ψ^0 представляет поток падающих частиц, а u — поток рассеянных. Считая, что падающие частицы движутся вдоль оси OZ, мы возьмем ψ^0 в виде

$$\psi^0 = \frac{e^{ikz}}{\sqrt{L^3}}, \quad L^3 = 1\ см^3. \qquad (78.5)$$

Выбранная нормировка функции ψ^0 означает плотность падающих частиц $|\psi^0|^2 = 1\ см^{-3}$: одну частицу на единицу объема. При этом поток по формуле (29.5) будет равен

$$N = J_z = \frac{k\hbar}{\mu}|\psi^0|^2 = v|\psi^0|^2 = v\ (сек^{-1}\cdot см^{-2}), \qquad (78.6)$$

где $v = \frac{k\hbar}{\mu} = \frac{p}{\mu}$ есть скорость частиц. Функция u, изображающая состояние рассеянных частиц, для больших расстояний r от центра атома должна иметь вид расходящейся волны:

$$u(r, \theta) \underset{r\to\infty}{=} A(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}, \qquad (78.7)$$

где $A(\theta)$ есть амплитуда рассеянной волны, а θ — угол между r и OZ, т. е. угол рассеяния.

Вычислим теперь поток рассеянных частиц на большом расстоянии от атома. Из формулы для потока частиц (29.5) и из (78.7) следует, что поток рассеянных частиц будет равен [1])

$$J_r = \frac{i\hbar}{2\mu}\left(u\frac{\partial u^*}{\partial r} - u^*\frac{\partial u}{\partial r}\right) = \frac{k\hbar}{\mu}|A(\theta)|^2\frac{1}{r^2} = \frac{v|A(\theta)|^2}{r^2}. \qquad (78.8)$$

Отсюда поток через площадку dS будет

$$dN = J_r\,dS = v|A(\theta)|^2\,d\Omega. \qquad (78.9)$$

[1]) См. (53.3). Остальные компоненты J_ϑ, J_φ в поле центральных сил будут равны нулю ($A(\theta)$ действительно!). Заметим еще, что если бы в (78.7) мы взяли e^{-ikr} вместо e^{+ikr}, то мы получили бы сходящийся поток.

И, следовательно, из (78.9) и (78.6) находим

$$\sigma(\theta)\, d\Omega = \frac{dN}{N} = |A(\theta)|^2\, d\Omega. \tag{78.10}$$

Таким образом, для вычисления эффективного сечения $\sigma(\theta)$ достаточно знать амплитуду рассеянной волны $A(\theta)$. Чтобы найти рассеянную волну u, мы будем считать $V(r)$ в (78.1′) возмущением и применим для решения уравнения (78.1′) методы теории возмущений [1]). Подставляя (78.4) в (78.1′) и пренебрегая членом Vu как членом второго порядка малости, мы получим

$$\nabla^2 u + k^2 u = V\psi^0. \tag{78.11}$$

Нам нужно теперь найти решение этого уравнения, имеющее асимптотическую форму (78.7). Вместо разложения u по невозмущенным функциям мы применим для решения (78.11) более прямой метод. Именно, рассмотрим функцию

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \Phi_0(\mathbf{r})\, e^{-i\omega t}, \tag{78.12}$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор точки x, y, z, а t будем рассматривать как время, соответственно этому ω — как некоторую частоту. Будем далее рассматривать Φ как скалярный потенциал, создаваемый электрическими зарядами, распределенными в пространстве, с плотностью

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r})\, e^{-i\omega t}. \tag{78.13}$$

Из электродинамики известно, что потенциал удовлетворяет уравнению Даламбера

$$\nabla^2\Phi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} = -4\pi\rho, \tag{78.14}$$

где c — скорость распространения электромагнитных волн. Решение уравнения (78.14) известно: именно, если брать волны, излучаемые зарядом $\rho(\mathbf{r}', t)\, dv'$ (мы подразумеваем, что $dv' = dx'\, dy'\, dz'$), расположенным в точке $\mathbf{r}'$, то электрический потенциал в точке $\mathbf{r}$ в момент времени t равен

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \int \frac{\rho\left(\mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}{c}\right)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}\, dv', \tag{78.15}$$

где $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ есть расстояние от точки $\mathbf{r}'$, в которой расположен

---

[1]) Мы будем, кроме того, предполагать, что $V(r)$ убывает с расстоянием быстрее, нежели $1/r$ (см. примечание в § 49). Матричный элемент $V(r)$ будем считать конечным, так что из изложенного в § 76 следует, что спектр E останется непрерывным.

заряд $\rho\, dv'$, до точки наблюдения $\mathbf{r}$. Подставляя в (78.15) Φ из (78.12) и ρ из (78.13) и сокращая на $e^{-i\omega t}$, получаем

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')\, e^{+i\frac{\omega}{c}|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}\, dv'. \tag{78.16}$$

Если мы подставим в уравнение Даламбера Φ (78.12) и ρ (78.13) и сократим на $e^{-i\omega t}$, то получим

$$\nabla^2\Phi_0 + \frac{\omega^2}{c^2}\Phi_0 = -4\pi\rho_0. \tag{78.17}$$

Сравнивая это уравнение с (78.11), мы видим, что (78.11) и (78.17) совпадают, если положить

$$\Phi_0 = u, \quad \frac{\omega}{c} = k, \quad \rho_0 = -\frac{1}{4\pi} V\psi^0. \tag{78.18}$$

Отсюда на основании (78.16) можно сделать вывод, что

$$u(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{V(\mathbf{r}')\,\psi^0(\mathbf{r}')\, e^{ik|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}\, dv' \tag{78.19}$$

есть решение уравнения (78.11). При этом у нас уже автоматически учтено, что u содержит лишь расходящиеся волны, так как решение (78.15) есть решение для излучаемых, а не «всасываемых» зарядами волн.

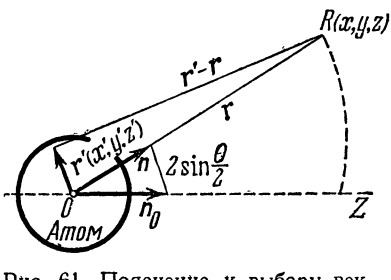


Рис. 61 Пояснение к выбору векторов.

$\mathbf{r}'$ — радиус-вектор от центра атома к электрону, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор от центра атома в точку наблюдения $R(x, y, z)$, θ — угол рассеяния, $\mathbf{n}_0$ — единичный вектор по направлению первичного пучка, $\mathbf{n}$ — то же по направлению рассеянного пучка.

Найдем теперь вид $u(\mathbf{r})$ вдали от атома A. Для этого обозначим единичный вектор в направлении падающего пучка (ось OZ) через $\mathbf{n}_0$, а единичный вектор в направлении вектора $\mathbf{r}$ через $\mathbf{n}$. Преобразуем сначала $|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|$. Из треугольника, приведенного на рис. 61, имеем

$$|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|^2 = r^2 + r'^2 - 2\mathbf{n}\mathbf{r}'r,$$

где $r = |\mathbf{r}|$, $r' = |\mathbf{r}'|$. Отсюда для $r \gg r'$ получаем

$$|\mathbf{r}'-\mathbf{r}| = r - \mathbf{n}\mathbf{r}' + O\left(\frac{r'}{r}\right), \tag{78.20}$$

где $O\left(\frac{r'}{r}\right)$ означает члены порядка $\frac{r'}{r}$ и выше.

Подставляя $|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|$ из (78.20) в (78.19) и пренебрегая в знаменателе величиной $\mathbf{n}\mathbf{r}'$ по сравнению с r, мы получаем выраже-

ние для u, справедливое для больших расстояний r от атома [1]):

$$u(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{+ikr}}{r}\int e^{-ik\mathbf{n}\mathbf{r}'}V(\mathbf{r}')\psi^0(\mathbf{r}')\,dv'. \qquad (78.19')$$

Подставляя сюда $\psi^0(\mathbf{r}')$ из (78.5) и имея в виду, что $z' = \mathbf{r}'\mathbf{n}_0$, мы получаем

$$u(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{+ikr}}{r}\int e^{ik(\mathbf{n}_0-\mathbf{n})\mathbf{r}'}V(\mathbf{r}')\,dv'. \qquad (78.21)$$

Сравнивая (78.21) с (78.7), мы видим, что амплитуда рассеянной волны равна

$$A = -\frac{1}{4\pi}\int e^{ik(\mathbf{n}_0-\mathbf{n})\mathbf{r}'}V(\mathbf{r}')\,dv'. \qquad (78.22)$$

Введем вектор

$$\mathbf{K} = k(\mathbf{n}_0-\mathbf{n}),\quad K = k|\mathbf{n}_0-\mathbf{n}| = 2k\sin\frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}. \qquad (78.23)$$

Тогда, имея в виду (78.3), получаем

$$A(\theta) = -\frac{1}{4\pi}\frac{2\mu}{\hbar^2}\int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}U(\mathbf{r}')\,dv', \qquad (78.24)$$

т. е. амплитуда рассеянной волны пропорциональна компоненте Фурье в разложении потенциала по плоским волнам $e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$. Подставляя это значение $A(\theta)$ в (78.10), находим эффективное сечение:

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{16\pi^2}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^2\left|\int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}U(\mathbf{r}')\,dv'\right|^2. \qquad (78.25)$$

Эта формула, как следует из ее вывода, приближенна. В теории столкновений это приближение (первое приближение теории возмущений) обычно называют борновским. Мы не можем входить подробно в рассмотрение вопроса о точности борновского приближения и пригодности его в тех или иных случаях. Укажем лишь на то, что интенсивность рассеянной волны $|u(\mathbf{r})|^2$ вблизи рассеивающего центра должна быть мала в сравнении с интенсивностью волны падающей $|\psi^0(\mathbf{r})|^2$. Из формулы (78.19) легко оценить отношение $|u|^2$ к $|\psi^0|^2$, взяв значение этих функций в центре атома ($\mathbf{r} = 0$). Считая, что силы — центральные, так что $V(\mathbf{r}') = V(r')$, и полагая в (78.19) $\mathbf{r} = 0$, $dv' = r'^2\,dr'\sin\theta'\,d\theta'\,d\varphi'$, $\mathbf{k}\mathbf{r}' = kr'\cos\theta'$, после элементарного интегрирования по углам θ' и φ' находим

$$\left|\frac{u}{\psi^0}\right| = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left|\int_0^\infty U(r')\frac{\sin kr'}{kr'}e^{ikr'}r'\,dr'\right|. \qquad (78.26)$$

При $k\to\infty$ интеграл справа стремится к 0. Поэтому при достаточно большой энергии частицы (большое k) метод Борна будет всегда пригоден.

[1]) То есть для $r \gg a$, где a — радиус сферы действия.

§ 79. Упругое рассеяние атомами быстрых заряженных микрочастиц

Полученная нами формула для дифференциального эффективного сечения $\sigma(\theta)$ применима для расчета упругого рассеяния достаточно быстрых частиц. Далее, наш вывод неявно предполагал, что атом и до удара, и после удара покоится. Если скорость падающих частиц велика, а скорость атома до удара есть тепловая скорость, то последней можно пренебречь. Пренебречь же скоростью после удара можно лишь в том случае, если масса сталкивающейся частицы μ много меньше массы атома M. Предполагая, что все эти условия соблюдены, вычислим рассеяние частиц с массой μ и зарядом e_1. Обозначим через $-e\rho(\mathbf{r}'') = -e\rho(r'')$ плотность электрического заряда, создаваемого роем электронов атома в точке $\mathbf{r}''$ (предполагаем сферическую симметрию ρ, а через Z — атомный номер. Тогда электрический потенциал в точке $\mathbf{r}$ будет

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} - e\int \frac{\rho(r'')\,dv''}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}|}, \tag{79.1}$$

а потенциальная энергия частицы в таком поле будет равна

$$U(r) = e_1\varphi(r) = \frac{Zee_1}{r} - ee_1\int \frac{\rho(r'')\,dv''}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}|}. \tag{79.2}$$

Подставляя это значение $U(r)$ в (78.24), получаем

$$A(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{Zee_1}{4\pi}\int \frac{e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}}{r'}\,dv' + \frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{ee_1}{4\pi}\int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}\,dv'\int \frac{\rho(r'')\,dv''}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}'|}. \tag{79.3}$$

Входящие сюда интегралы рассмотрим порознь. Для этого заметим, что интеграл

$$\varphi(\mathbf{r}'') = \int \frac{e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}'|}\,dv' \tag{79.4}$$

может рассматриваться как потенциал, создаваемый в точке $\mathbf{r}''$ электрическими зарядами, распределенными в пространстве с плотностью $\rho(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}$.

Потенциал $\varphi(\mathbf{r}')$ удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}') = -4\pi\rho(\mathbf{r}') = -4\pi e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}. \tag{79.5}$$

Из этого уравнения сразу находим $\varphi(\mathbf{r}')$:

$$\varphi(\mathbf{r}') = \frac{4\pi e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}}{|\mathbf{K}|^2}, \quad |\mathbf{K}|^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2. \tag{79.6}$$

Из сопоставления (79.4) с первым интегралом в (79.3) следует, что

$$I_1 = \int \frac{e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}}{r'}\,dv' = \int \frac{e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}}{|r'|}\,dv' = \frac{4\pi}{|\mathbf{K}|^2}. \tag{79.7}$$

Для второго, двойного интеграла получаем

$$I_2 = \int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}\,dv' \int \frac{\rho(\mathbf{r}'')\,dv''}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}'|} = \int dv''\rho(\mathbf{r}'') \int \frac{e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}'|}\,dv' =$$

$$= \int dv''\,\rho(\mathbf{r}'')\frac{4\pi e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}''}}{|\mathbf{K}|^2} = \frac{4\pi}{|\mathbf{K}|^2}\int dv\,\rho(r)\,e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}. \qquad (79.8)$$

Для выполнения интегрирования в (79.8) возьмем сферическую систему координат с полярной осью, параллельной $\mathbf{K}$, тогда

$$dv = r^2\,dr\sin\theta\,d\theta\,d\varphi, \quad \mathbf{K}\mathbf{r} = Kr\cos\theta.$$

Получаем

$$\int dv\,\rho(r)\,e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} = \int_0^\infty \rho(r)\,r^2\,dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{iKr\cos\theta}\sin\theta\,d\theta.$$

Вводя переменную $\cos\theta = \xi$, легко выполняем интегрирование по ξ и φ и получаем

$$\int dv\,\rho(r)\,e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} = 4\pi\int_0^\infty \frac{\sin(Kr)}{Kr}\,\rho(r)\,r^2\,dr. \qquad (79.9)$$

Подставляя (79.9) в (79.8) и (79.7) в (79.3), мы находим окончательное выражение для $A(\theta)$:

$$A(\theta) = -\frac{2\mu e e_1}{4\pi\hbar^2}\frac{4\pi}{K^2}\left(Z - 4\pi\int_0^\infty \frac{\sin(Kr)}{Kr}\,\rho(r)\,r^2\,dr\right). \qquad (79.10)$$

Имея в виду, что

$$K^2 = 4k^2\sin^2\frac{\theta}{2} = \frac{4\mu^2v^2}{\hbar^2}\sin^2\frac{\theta}{2},$$

где v — скорость частицы, и обозначая

$$F(\theta) = 4\pi\int_0^\infty \frac{\sin(Kr)}{Kr}\,\rho(r)\,r^2\,dr, \qquad (79.11)$$

находим окончательно

$$A(\theta) = -\frac{ee_1}{2\mu v^2}\{Z - F(\theta)\}\operatorname{cosec}^2\frac{\theta}{2}. \qquad (79.12)$$

Величину $F(\theta)$ называют атомным фактором. Эта величина, как мы видим, определяет рассеяние электронов по углам. Заметим, что эта же величина определяет и рассеяние рентгеновских лучей.

Из (79.12) находим дифференциальное эффективное сечение для упругого рассеяния электронов с энергией E в область угла θ:

$$\sigma(\theta) = \frac{e^2e_1^2}{4\mu^2v^4}\{Z - F(\theta)\}^2\operatorname{cosec}^4\frac{\theta}{2}. \qquad (79.13)$$

Чтобы эта формула стала более конкретной, сделаем простое предположение о плотности $e\rho$ заряда электронного роя. Именно, предположим (это соответствует выводам квантовой механики), что ρ экспоненциально спадает с увеличением расстояния от центра атома

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{r}{a}}, \tag{79.14}$$

где a — «радиус» атома. В целом атом нейтрален, поэтому

$$\int \rho \, dv = Z; \tag{79.15}$$

отсюда находим $\rho_0 = \frac{Z}{8\pi a^3}$. Следовательно,

$$\rho = \frac{Z}{8\pi a^3} e^{-\frac{r}{a}}. \tag{79.16}$$

Вычислим теперь атомный фактор

$$F(\theta) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin(Kr)}{Kr} r^2 \, dr = \frac{Z}{2a^3K^3} \int_0^\infty e^{-\frac{\xi}{Ka}} \sin\xi \cdot \xi \, d\xi,$$

где $\xi = Kr$. Последний интеграл легко вычисляется:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\xi}{Ka}} \sin\xi \cdot \xi \, d\xi = \frac{1}{2i} \int_0^\infty e^{-\frac{\xi}{Ka}} (e^{i\xi} - e^{-i\xi}) \xi \, d\xi = \frac{2a^3K^3}{(1+K^2a^2)^2}.$$

Отсюда

$$F(\theta) = \frac{Z}{(1+K^2a^2)^2} = \frac{Z}{\left(1+4k^2a^2\sin^2\frac{\theta}{2}\right)^2} \tag{79.17}$$

и, следовательно,

$$\sigma(\theta) = \frac{e_1^2 e^2 Z^2}{4\mu^2 v^4} \left(1 - \frac{1}{\left(1+4k^2a^2\sin^2\frac{\theta}{2}\right)^2}\right)^2 \operatorname{cosec}^4\frac{\theta}{2}. \tag{79.18}$$

Для быстрых частиц $ka \gg 1$, поэтому в (79.18) для не слишком малых углов рассеяния можно пренебречь вторым членом выражения в скобках по сравнению с единицей. Тогда получается

$$\sigma(\theta) = \frac{e_1^2 e^2 Z^2}{4\mu^2 v^4} \operatorname{cosec}^4\frac{\theta}{2}. \tag{79.19}$$

Эта формула совпадает с формулой для упругого рассеяния частиц с зарядом e и массой μ в кулоновском поле ядра с зарядом Ze. Впервые она была получена Резерфордом еще на основе классической механики.

Совсем иной результат получается для малых углов рассеяния. В то время как из (79.19) при $\theta = 0$ получает $\sigma(0) = \infty$, из (79.18) следует, что при $\theta = 0$ $\sigma(0) = \text{const}$.

То обстоятельство, что для больших углов рассеяние получается таким, как в кулоновском поле голого ядра, может быть наглядно истолковано таким образом. Большие отклонения получаются за счет частиц, пролетающих близко от ядра, благодаря чему на них поле роя электронов не действует. Малые отклонения получаются, напротив, при далеких пролетах частиц. В этом случае заряд ядра почти полностью экранируется отрицательным зарядом электронного роя. Тогда поле очень сильно отличается от кулоновского.

А. Рассеяние α-частиц

Для α-частиц заряд $e_1 = +2e$, масса $\mu = 4\mu_H = 6{,}64 \cdot 10^{-24}$ *г*, где μ_H — масса атома водорода. Если атомный вес атома A гораздо больше 4, то мы можем непосредственно применить наши формулы к расчету рассеяния α-частиц атомами. α-частицы, излучаемые радиоактивными элементами, имеют скорость $v \approx 10^9$ *см/сек*. Поэтому из (78.2) получаем волновое число $k \approx 10^{12} - 10^{13}$ *см*$^{-1}$. Размеры атома $a \approx 10^{-8}$ *см*. Следовательно, $ka \approx 10^4$, так что вплоть до очень малых углов $\left(\sin\frac{\theta}{2} \approx 10^{-4} - 10^{-5}\right)$ можно пользоваться формулой (79.19) вместо (79.18). Таким образом, для α-частиц имеем

$$\sigma_\alpha(\theta) = \frac{e^4 Z^2}{\mu^2 v^4} \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2} \qquad (79.20)$$

$\left(\text{для } \sin\frac{\theta}{2} \gg \frac{1}{ka}\right)$. На рис. 62 изображено число рассеянных α-частиц для разных углов θ при рассеянии на золоте.

Как уже упоминалось, формула (79.20) была впервые получена Резерфордом из классической механики путем рассмотрения гиперболических орбит α-частиц в кулоновском поле атомного ядра. Эта формула послужила в свое время ключом к открытию ядерной структуры атома и носит название формулы Резерфорда (1911). Так как вплоть до самых малых углов θ экранирование заряда ядра роем электронов не играет роли ($F(\theta) \approx 0$), то формула (79.20) есть квантовая формула для рассеяния α-частиц в чисто кулоновском поле точечного заряда Ze. Таким образом, рассеяние в кулоновском поле оказывается одинаковым по квантовой и по классической механике.

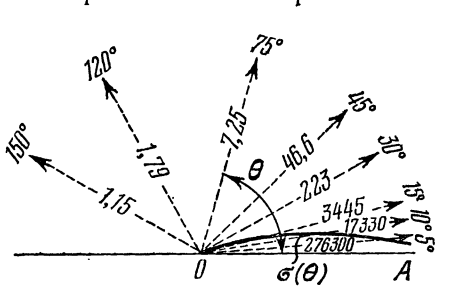


Рис. 62. Рассеяние α-частиц при прохождении золотой фольги в 0,001 *мм* толщиной.

Сплошная кривая изображает σ (θ) в полярных координатах. Числа на лучах дают наблюдаемое число рассеянных частиц. OA — направление падающего пучка.

Б. Рассеяние электронов

Для электронов $\mu \approx 10^{-27}$ *г*, так что борновское приближение применимо лишь для электронов с энергией в несколько сот электрон-вольт. Для 500 *эв* скорость электронов $v = 1{,}3 \cdot 10^9$ *см/сек*, $k = 1{,}3 \cdot 10^9$ *см*$^{-1}$, т. е. $ka \approx 1$. Поэтому пренебрегать атомным фактором в (79.18) нельзя. Эффективное сечение $\sigma(\theta)$ в этом случае равно

$$\sigma(\theta) = \frac{e^4}{4\mu^2 v^4}[Z - F(\theta)]^2 \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2}. \tag{79.21}$$

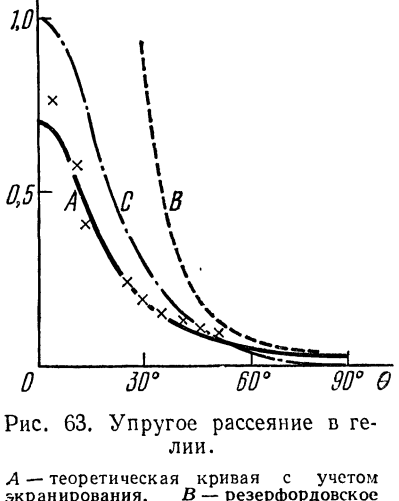


Рис. 63. Упругое рассеяние в гелии.

A — теоретическая кривая с учетом экранирования, *B* — резерфордовское рассеяние, *C* — рассеяние рентгеновского излучения такой же длины. Крестики — результаты измерения Даймонда.

На рис. 63 изображены кривые рассеяния электронов в He, вычисленные теоретически, и результаты измерений Даймонда.

Весьма замечательным обстоятельством является возможность определить из наблюдений над рассеянием электронов распределение электрического заряда в атоме. В самом деле, наблюдая рассеяние электронов для разных скоростей v и углов θ, мы получаем $\sigma(\theta)$ — дифференциальное эффективное сечение, а из (79.21) находим тогда атомный фактор $F(\theta)$, который есть функция числа $K = \frac{2\mu v}{\hbar} \sin\frac{\theta}{2}$ (см. (79.11)). Соответственно этому будем рассматривать F как функцию K. Из (79.11) имеем

$$\frac{KF(K)}{4\pi} = \int_0^\infty \sin(Kr)\,\rho(r)\,r\,dr. \tag{79.22}$$

Отсюда по теореме Фурье получаем

$$4\pi r^2 \rho(r) = \frac{2r}{\pi}\int_0^\infty KF(K)\sin(Kr)\,dK \tag{79.23}$$

(причем мы воспользовались тем, что $KF(K)$ есть нечетная функция K).

Определяя атомный фактор $F(K)$ из опыта, мы находим из (79.23) $\rho(r)$. Величина $\rho(r)$ есть средняя плотность электрического заряда в атоме, создаваемого роем электронов. Таким об-

разом, эта величина может быть получена из опыта. С другой стороны, эту же величину можно вычислить теоретически, так как вероятность того или иного положения электрона в атоме определяется через волновую функцию $|\psi|^2$. Как мы уже отмечали, атомный фактор $F(K)$ может быть также определен из опытов по рассеянию рентгеновских лучей. Это опять позволяет найти ρ.

Весьма интересно сравнить предсказание квантовой механики с результатами опыта в отношении такой деликатной величины, как распределение среднего заряда внутри атома. Опыт превосходно подтверждает теорию. На рис. 64 в качестве иллюстрации мы приводим величину $4\pi\rho r^2$ по измерениям рассеяния рентгеновских лучей и электронов в He и теоретическую кривую для этой же величины, которая получается из волновой функции ψ для He (см. § 122). Замечательно совпадение максимумов и экспоненциального спадания ρ при $r \to \infty$.

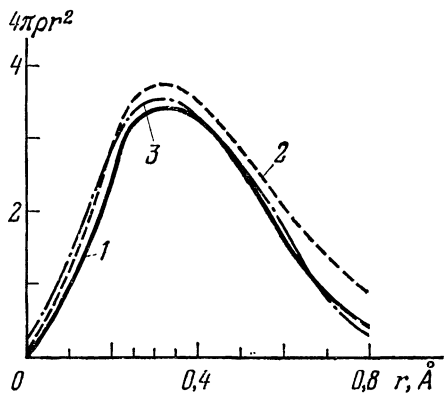


Рис. 64. Плотность электрического заряда в He как функция расстояния r.

1 — по рассеянию электронов; *2* — по рассеянию рентгеновских лучей, *3* — теоретическая.

Зная плотность электронов внутри атома, мы можем с помощью (79.2) определить энергию взаимодействия $U(r)$ между атомом и рассеиваемым электроном. Таким образом из опытов по упругому рассеянию частиц может быть определен характер действующих на эти частицы сил.

Еще более непосредственно этот же вывод следует из формул (78.24). Амплитуда рассеянных волн $A(\theta)$ зависит от θ только через вектор $\mathbf{K}$ (78.23), поэтому ее можно рассматривать как функцию $\mathbf{K}$, т. е. $A = A(\mathbf{K})$. Обращая тогда интеграл Фурье (78.24), найдем

$$U(r) = -\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} A(\mathbf{K})\, dK_x\, dK_y\, dK_z. \qquad (79.24)$$

Поэтому, зная из опыта $A(\mathbf{K})$, мы найдем $U(r)$, т. е. энергию взаимодействия.

При этом нужно иметь в виду еще следующее. На опыте мы не определяем непосредственно $A(\mathbf{K})$, а определяем эффективное сечение $\sigma(\theta) = |A(\mathbf{K})|^2$. Поэтому, зная $\sigma(\theta)$, мы можем найти $A(\mathbf{K})$ только в том случае, если амплитуда $A(\mathbf{K})$ действительна. В противном случае фаза амплитуды $A(\mathbf{K})$ остается неизвестной. Как видно из (78.24), $A(\mathbf{K})$ будет действительна, если $U(r) = U(-r)$, в частности, для центральных сил. Далее, обращение интеграла (79.24) требует интегрирования по K_x, K_y, K_z от $-\infty$ до $+\infty$. Стало быть, для нахождения $U(r)$ мы должны знать рассеяние для бесконечно больших импульсов рассеиваемых частиц (так как $0 \leqslant K \leqslant 2p/\hbar = 4\pi/\lambda$). Ограничиваясь

импульсом p (энергией $E=p^2/2\mu$), мы можем вычислить лишь часть интеграла (79.24):

$$\tilde{U}(\mathbf{r})=-\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}\frac{1}{(2\pi)^3}\int\limits_{-\frac{2p}{\hbar}}^{+\frac{2p}{\hbar}}\int\int e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}A(\mathbf{K})\,dK_x dK_y,\ dK_z. \qquad (79.24')$$

Если отброшенная часть интеграла мала, то вместо истинной потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$ мы получаем сглаженную $\tilde{U}(\mathbf{r})$, т. е. из опыта по рассеянию частиц с импульсом p, следовательно, с длиной волны $\lambda=2\pi\hbar/p$, нельзя сделать вывода об изменениях $U(\mathbf{r})$ на масштабах порядка λ, так как в интеграле (79.24') отсутствуют гармоники $e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}$ с $K>4\pi/\lambda=2p/\hbar$. Это есть выражение хорошо известного факта, согласно которому нельзя получить изображение деталей объекта, размеры которых меньше длины волны, применяемого для освещения света [1]).

§ 80. Точная теория рассеяния. Матрица рассеяния

Обратимся теперь к точному решению уравнения (78.1'):

$$\nabla^2\psi+k^2\psi=V(r)\,\psi. \qquad (80.1)$$

Это уравнение отличается от уравнения (49.2), подробно рассмотренного в отделе общей теории движения в поле центральной силы, только множителем $-2\mu/\hbar^2$ и порядком расположения членов. Поэтому собственное решение уравнения (80.1), принадлежащее энергии $E=\hbar^2k^2/2\mu$, квадрату момента импульса $M^2=\hbar^2l(l+1)$ и проекции момента $M_z=\hbar m$, согласно (49.4), будет

$$\psi_{lm}(r,\ \theta,\ \varphi)=R_l(r)\,Y_{lm}(\theta,\ \varphi), \qquad (80.2)$$

причем, если положить $R_l=u_l/r$, то из (80.1) получим уравнение для u_l:

$$\frac{d^2u_l}{dr^2}+\left(k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)u_l=V(r)\,u_l, \qquad (80.3)$$

совпадающее по существу с уравнением (49.10). Общее решение уравнения (80.1), принадлежащее энергии $E=\hbar^2k^2/2\mu$, может быть написано в виде разложения по ортогональным функциям $\psi_{l,m}(r,\ \theta,\ \varphi)$:

$$\psi(r,\ \theta,\ \varphi)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{m=+l}C_{lm}R_l(r)\,Y_{l,m}(\theta,\ \varphi). \qquad (80.4)$$

Представляя решение в форме (80.4), мы тем самым ищем его в виде суперпозиции состояний, отличающихся значением момента импульса (число l), и его проекции на ось OZ (число m).

---

[1]) Разумеется, что эти же замечания полностью относятся также к определению $\rho(\mathbf{r})$ через интеграл (79.23).

Для задачи рассеяния нам нужно, как было объяснено в § 78, найти такое частное решение, которое асимптотически имело бы вид

$$\psi_{r\to\infty} = e^{ikz} + A(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}, \tag{80.5}$$

т. е. представляло бы наложение первичной, плоской волны и волны рассеянной. Это решение обладает симметрией вращения около оси OZ и поэтому не зависит от угла φ. Частное решение, не зависящее от φ, получится из (80.4), если там откинуть все члены суммы с $m \neq 0$. Так как $Y_{l0}(\theta, \varphi)$ только множителем отличается от полинома Лежандра $P_l(\cos\theta)$ [1]), то мы можем представить искомое решение в виде

$$\psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l R_l(r) P_l(\cos\theta). \tag{80.6}$$

Дальнейшая задача заключается в определении амплитуд C_l. Рассмотрим, каково будет асимптотическое выражение для функции (80.6). Согласно (49.16′) $R_l(r)$ при $r\to\infty$ имеет вид $A\frac{\sin(kr+\alpha_l)}{r}$. Для удобства дальнейших вычислений целесообразно положить $\alpha_l = -\frac{\pi l}{2} + \eta_l$ и выбрать такую нормировку для функции $R_l(r)$, что $A = 1/k$. Тогда

$$R_l(r)_{r\to\infty} = \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \eta_l\right)}{kr}. \tag{80.7}$$

При таком выборе нормировки асимптотическое выражение для функции $\psi(r, \theta)$ получает вид

$$\psi(r, \theta)_{r\to\infty} = \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos\theta)\left(\frac{e^{ikr - i\frac{\pi l}{2} + i\eta_l}}{2ikr} - \frac{e^{-ikr + \frac{i\pi l}{2} - i\eta_l}}{2ikr}\right). \tag{80.8}$$

Теперь следует выбрать C_l так, чтобы (80.8) совпало с (80.5). Для этого разложим плоскую волну $e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta}$ по полиномам Лежандра. Это разложение имеет вид [2])

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{i\frac{\pi l}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\, J_{l+1/2}(kr) P_l(\cos\theta), \tag{80.9}$$

где $J_{l+1/2}(kr)$ есть функция Бесселя порядка $l+1/2$. Физически это разложение означает представление плоской волны в виде суперпозиции стоячих, сферических волн, т. е. разложение по состояниям с различным моментом импульса относительно начала координат

[1]) См. (25.16).

[2]) См., например, В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. III, ч. II, «Наука», 1969, стр. 558.

(точка $r=0$). Каждый член суммы (80.9) есть сам по себе решение уравнения (80.1) при $V(r)=0$, т. е. для свободного движения, принадлежащее заданному моменту импульса (число l). При больших r имеем

$$J_{l+1/2}(kr)_{r\to\infty}=\sqrt{\frac{2}{\pi kr}}\sin\left(kr-\frac{\pi l}{2}\right). \tag{80.10}$$

Полагая еще

$$A(\theta)=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{A_l}{2ik}P_l(\cos\theta), \tag{80.11}$$

мы можем представить асимптотическое выражение для $\psi(r,\theta)$ (80.5) в виде

$$\psi(r,\theta)_{r\to\infty}=$$
$$=\sum_{l=0}^{\infty}P_l(\cos\theta)\left[(2l+1)\,e^{i\frac{\pi l}{2}}\left(\frac{e^{ikr-i\frac{\pi l}{2}}}{2ikr}-\frac{e^{-ikr+i\frac{\pi l}{2}}}{2ikr}\right)+\frac{A_l e^{ikr}}{2ikr}\right]. \tag{80.12}$$

Сравнивая (80.12) почленно с (80.8), находим

$$C_l e^{-i\eta_l}=(2l+1)\,e^{i\frac{\pi l}{2}}, \tag{80.13}$$

$$C_l e^{-i\frac{\pi l}{2}+i\eta_l}=(2l+1)+A_l, \tag{80.13'}$$

откуда

$$A_l=(2l+1)\left(e^{2i\eta_l}-1\right). \tag{80.14}$$

Стало быть, амплитуда рассеянной волны $A(\theta)$ равна

$$A(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left(e^{2i\eta_l}-1\right)P_l(\cos\theta). \tag{80.15}$$

Искомое эффективное сечение, согласно (78.10), есть попросту $|A(\theta)|^2$:

$$\sigma(\theta)=\frac{1}{4k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left(e^{2i\eta_l}-1\right)P_l(\cos\theta)\right|^2. \tag{80.16}$$

Полное эффективное сечение для упругого рассеяния будет равно [1])

$$\sigma=\int\sigma(\theta)\,d\Omega=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\eta_l. \tag{80.17}$$

---

[1]) Так как $\int\limits_{4\pi}P_l^2(\cos\theta)\,d\Omega=\frac{4\pi}{(2l+1)}$,

$$\int\limits_{4\pi}P_l(\cos\theta)\,P_{l'}(\cos\theta)\,d\Omega=0\qquad(l\neq l').$$

Отсюда мы видим, что как дифференциальное, так и полное сечение вполне определяются фазами рассеянных волн η_l. Часть полного сечения

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\eta_l \tag{80.18}$$

есть эффективное сечение для частиц, обладающих квадратом момента импульса $M^2 = \hbar^2 l(l+1)$ относительно центра сил. Эффективное сечение σ_l часто называют «парциальным». На рассеяние можно распространить систематику термов, принятую для дискретных состояний. Тогда говорят об «s»-рассеянии ($l=0$), «p»-рассеянии ($l=1$) и т. д. «s»-рассеяние сферически симметрично, «p»-рассеяние обладает симметрией диполя. Проводя параллель с классической механикой, можно сказать, что рассеяние l-го порядка соответствует частицам, проходящим на расстоянии ρ_l от центра сил (ρ_l — параметр удара), причем

$$\rho_l = \frac{\hbar\sqrt{l(l+1)}}{p} = \frac{\lambda}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}, \tag{80.19}$$

где p — импульс частицы, λ — длина волны [1]).

В квантовой механике состояние с определенным моментом не соответствует какому-либо определенному параметру удара ρ. Однако радиальные волновые функции $R_l(r)$ имеют максимум около $r=\rho_l$. На рис. 65 заштрихованы области, где $R_l^2(r)$ заметно отлично от нуля.

Как следует из (80.16) и (80.17), для определения рассеяния достаточно знать фазы рассеянных волн η. Для нахождения их требуется найти решение уравнения (80.3) с асимптотическим поведением (80.7). Задача эта не является простой. В общем случае необходимо численное интегрирование [2]).

Если число существенных фаз невелико, то разумно представить экспериментально определяемое сечение $\sigma(\theta)$ через эти фазы. Такой способ анализа опытных данных называется фазовым анализом.

Как видно из формулы (80.18), *максимальное парциальное* сечение равно $\frac{4\pi}{k^2}(2l+1) = \frac{\lambda^2}{\pi}(2l+1)$. Если фаза η_l мала, то $\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\eta_l^2$. В том случае, когда все фазы $\eta_l \ll \frac{\pi}{2}$, целесообразно применять метод Борна и вычислять (или определять из опыта) непосредственно $A(\theta)$.

Рассмотрим теперь парциальные волны, принадлежащие орбитальному моменту l, на больших расстояниях от рассеивающего

---

[1]) По классической механике $M = p\rho$, $\rho = M/p$.

[2]) Только для кулоновского поля ряд (80.15) суммируется в конечном виде и ведет к формуле Резерфорда.

центра. Из (80.8) видно, что такую парциальную волну можно представить в виде суперпозиции первичной, сходящейся волны $\frac{e^{-i\left(kr-\frac{\pi l}{2}\right)}}{r}$ и рассеянной, расходящейся волны $\frac{e^{+i\left(kr-\frac{\pi l}{2}\right)}}{r}$:

$$\psi_l(r,\ \theta)_{r\to\infty}=\frac{i\,(2l+1)\,P_l(\cos\theta)}{2k}\,e^{i\frac{\pi l}{2}}\left[\frac{e^{-i\left(kr-\frac{\pi l}{2}\right)}}{r}-S_l\frac{e^{+i\left(kr-\frac{\pi l}{2}\right)}}{r}\right], \tag{80.20}$$

причем

$$S_l=e^{2i\eta_l}. \tag{80.21}$$

Очевидно, что величина S_l определяет отношение амплитуды расходящейся волны к амплитуде сходящихся, первичных волн,

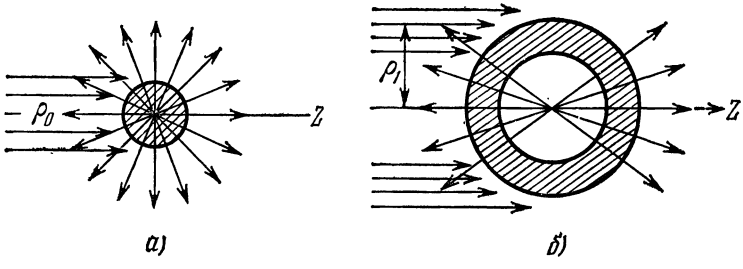


Рис. 65. Радиальные волновые функции.

а) «*s*»-рассеяние, $\rho_0=0$, *б*) «*p*»-рассеяние. Заштрихованы области, где $R_l^2(r)$ заметно отлично от нуля.

имеющих заданный орбитальный момент l и заданную энергию $E=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$. Иначе говоря, она преобразует волны, приходящие из $-\infty$ в волны, уходящие в $+\infty$, и поэтому является частным видом матрицы рассеяния для парциальных волн, общее определение которой было дано в § 44. В рассматриваемом теперь случае она имеет диагональный вид

$$S_{l,m;l',m'}=e^{2i\eta_l(E)}\delta_{ll'}\cdot\delta_{mm'} \tag{80.22}$$

и, в отличие от определения, данного в § 44, не содержит явно моментов времени t, t_0 по той причине, что в этом параграфе мы пользуемся стационарным методом решения уравнения Шредингера, считая волновую функцию пропорциональной множителю $e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)}$.

В. Гайзенберг (1942) высказал интересное предположение о том, что в релятивистской квантовой механике волновая функция на

малых расстояниях между частицами может быть вообще лишена физического смысла. Физический смысл сохраняется лишь за волновыми функциями на бесконечности. Так как оператор $\hat{S} = e^{i\hat{\eta}}$ ($\hat{\eta}$ — оператор фазы) как раз определяет поведение волновой функции на бесконечности, то Гайзенберг предположил, что оператор фазы $\hat{\eta}$ является более фундаментальной величиной, нежели оператор Гамильтониана $\hat{H}$. Казалось бы, что без модификации самой теории относительности для малых пространственно-временных масштабов вообще нет необходимости заменять чем-либо теорию, основанную на гамильтоновом методе. Тем не менее идея Гайзенберга об особом значении матрицы рассеяния оказалась исключительно полезной в теории элементарных частиц, так как именно аппарат матрицы рассеяния позволяет обойти некоторые принципиальные трудности в этой теории.

Рассмотрим теперь простейшие аналитические свойства матрицы рассеяния, в которых отражаются важные физические особенности квантовых систем.

Матрица рассеяния как функция волнового вектора k может быть аналитически продолжена в комплексную плоскость k при действительных значениях углового момента l или в комплексную плоскость l при действительном k.

А. Полюсы матрицы рассеяния в комплексной плоскости k

Рассмотрим сначала первую возможность, полагая

$$k = k_0 + i\varkappa, \quad k_0 = \operatorname{Re} k, \quad \varkappa = \operatorname{Im} k > 0.$$

Для чисто мнимых значений k (следовательно, для отрицательных значений энергии $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$) волновая функция $\psi_l(r, \theta)$ при $r \to \infty$, согласно (80.8), приобретает вид

$$\psi_l(r, \theta) \underset{r\to\infty}{=} -\frac{C_l P_l(\cos\theta)}{2\varkappa r}\left(e^{-\varkappa r - i\frac{\pi l}{2} + i\eta_l} - e^{\varkappa r + i\frac{\pi l}{2} - i\eta_l}\right). \quad (80.23)$$

Допустим, что рассматриваемая система имеет связанные состояния при отрицательных значениях энергии $E = E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ Такие состояния, как мы знаем, описываются экспоненциально убывающими волновыми функциями $e^{-\varkappa r}$. Поэтому для связанного состояния второй член в (80.23) должен равняться нулю. Отсюда следует, что для связанных состояний $e^{-i\eta_l} = 0$ или

$$S_l(k) = e^{2i\eta_l(k)} = \infty. \quad (80.24)$$

Иными словами, матрица рассеяния как функция комплексной переменной $k=k_0+i\varkappa$ должна иметь полюсы на мнимой оси в верхней полуплоскости при $k_n=i\varkappa_n$, $\varkappa_n>0$.

Эти полюсы соответствуют возможным связанным состояниям — дискретным уровням энергии. Они изображены на рис. 66. Наряду с полюсами, соответствующими связанным состояниям, матрица рассеяния может иметь полюсы и при положительной энергии. Такие состояния называются резонансными. Резонансные состояния нестабильны и распадаются с течением времени. Поэтому зависимость от времени волновой функции резонансного состояния ψ_r, если это состояние возникло в момент времени $t=0$, имеет вид

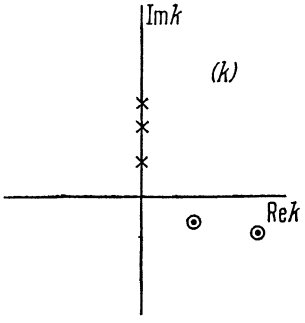


Рис. 66. Полюсы матрицы рассеяния S в комплексной плоскости переменной k.

Полюсы, соответствующие связанным состояниям, отмечены крестиками, соответствующие резонансам, — отмечены кружками.

$$\psi(r,\ t)\approx\psi_r^0(r)\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(E_r-i\frac{\Gamma_r}{2}\right)t\right], \tag{80.25}$$

так что энергия этих состояний имеет малую, отрицательную, мнимую добавку:

$$E=E_r-i\frac{\Gamma_r}{2}. \tag{80.26}$$

Соответственно этому, в комплексной плоскости k возникают полюсы матрицы рассеяния в точках

$$k=k_r-i\varkappa_r,\qquad \varkappa_r>0. \tag{80.27}$$

При малой скорости распада Γ_r и $\varkappa_r$ малы, поэтому $\Gamma_r\approx\frac{2\hbar^2}{\mu}k_r\varkappa_r$.

Условия, при которых возникают резонансные состояния, будут рассмотрены в § 81. Частным случаем резонансных состояний являются «квазистационарные» состояния (см. § 99).

Б. Полюсы и траектории Редже

Обратимся теперь к рассмотрению комплексной плоскости углового момента l. Будем исходить из разложения амплитуды рассеяния по парциальным волнам (80.15). Заменим в этой формуле сумму по дискретным значениям l контурным интегралом (преобразование Зоммерфельда — Ватсона). Для этого необходимо найти такие аналитические функции $S(l,\ k)$ комплексной переменной l, которые бы совпадали в целочисленных точках $l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots$ с $S_l(k)$. Не останавливаясь на математических деталях этой проблемы[1]), будем считать, что такое аналитическое продолже-

[1]) Эти вопросы рассмотрены, например, в книге В. де Альфаро, Т. Редже, Потенциальное рассеяние, «Мир», 1966.

ние для парциальных амплитуд $S_l(k)$, а также для полиномов Лежандра $P_l(\cos\theta)$ найдено. Тогда амплитуду рассеяния (80.15) можно представить в следующем виде:

$$A(k,\ \theta)=\frac{1}{4k}\int\limits_C \frac{2l+1}{\sin \pi l}\left(e^{2i\eta_l}-1\right)P_l(-\cos\theta)\,dl. \qquad (80.28)$$

Контур интегрирования C показан на рис. 67. Функция $(\sin \pi l)^{-1}$ имеет полюсы при целочисленных l с вычетами, равными $\frac{(-1)^l}{\pi}$. Поэтому вычисление контурного интеграла, в соответствии с теоремой Коши о вычетах, приводит к исходной сумме (80.15), если $(e^{2i\eta_l}-1)$ не имеет полюсов на действительной оси [1]).

Допустим теперь, что матрица рассеяния $S(k,\ l)=e^{2i\eta_l(k)}$ как функция комплексной переменной l имеет полюс при некотором значении $l=\alpha(k)=\alpha_1(k)+i\alpha_2(k)$, в общем случае зависящем от k.

Впервые такие полюсы были рассмотрены Т. Редже (1959). Поэтому их называют полюсами Редже. Функции $\alpha(k)$, описывающие движение полюса в комплексной плоскости l в зависимости от действительной переменной k, называются траекториями Редже.

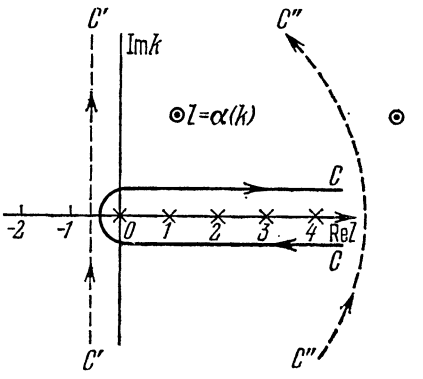


Рис. 67. Комплексная плоскость переменной l.

Полюсы функции $(\sin \pi l)^{-1}$ отмечены крестиками. C — исходный контур интегрирования, деформированный контур состоит из прямой C' и удаленного полукруга C''. Полюсы $l=\alpha(k)$ отмечены кружками.

Деформируем контур интегрирования C в контур, состоящий из прямой C' и бесконечно большего полукруга C''. Предполагая, что подынтегральное выражение в (80.28) исчезает на полукруге C'' и что в правой полуплоскости $S(k,\ l)$ имеет лишь один полюс в точке $l=\alpha(k)$ с вычетом, равным $\beta(k)$, мы получим из (80.28) [2])

$$A(k,\ \theta)=\frac{1}{4k}\int\limits_{C'} \frac{2l+1}{\sin \pi l}\left[S(l,\ k)-1\right]P_l(-\cos\theta)\,dl+$$
$$+\frac{i\pi}{2k}\,\frac{2\alpha(k)+1}{\sin \pi\alpha(k)}\,\beta(k)\,P_{\alpha(k)}(-\cos\theta). \qquad (80.29)$$

[1]) Доказательство этого предположения для широкого класса потенциалов, так же как и доказательство исчезновения интеграла (80.28) на бесконечном полукруге, было дано Редже (1959).

[2]) Предположение об одном полюсе необязательно. Оно сделано лишь ради упрощения формул.

В этом выражении второй член имеет резонансный характер около точки $\alpha(k_0)=n$, где n — целое число. Поэтому в окрестности этой точки можно отбросить интеграл по линии C'. Далее, $\sin\pi\alpha(k)$ в окрестности этой же точки можно заменить его разложением в ряд

$$\sin[\pi\alpha(k)]=(-1)^n\pi[\alpha_1'(k_0)(k-k_0)+\ldots+i\alpha_2(k_0)+\ldots], \qquad (80.30)$$

где $\alpha_1=\operatorname{Re}\alpha$, $\alpha_2=\operatorname{Im}\alpha$, $\alpha_1'(k_0)=\left(\frac{d\alpha_1(k)}{dk}\right)_{k=k_0}$ и мнимая часть α_2 переменной α считается малой величиной. Замечая далее, что $k-k_0=\frac{\mu}{\hbar^2k_0}(E-E_0)$, мы можем представить амплитуду $A(k,\theta)$ около точки $E=E_0$ в виде

$$A(k,\theta)\approx\frac{i\hbar^2}{2\mu}\frac{2n+1}{\alpha_1'(k_0)}\beta(k_0)\frac{P_n(\cos\theta)}{E-E_0+i\frac{\Gamma}{2}}, \qquad (80.31)$$

где $\Gamma=\frac{2\hbar^2k_0}{\mu}\alpha_2(k_0)/\alpha_1'(k_0)$. Если $\alpha_2=0$, то амплитуда $A(k,\theta)$ имеет полюс при $E=E_0$, отвечающий связанному состоянию. При $\alpha_2(k_0)\neq0$ амплитуда $A(k,\theta)$ описывает резонансное состояние с $E_r=E_0$ и шириной Γ. Описание рассеяния с помощью полюсов Редже в нерелятивистской квантовой механике совершенно эквивалентно описанию, вытекающему из решения уравнения Шредингера. Полюсы Редже, описывающие связанные или резонансные состояния, описывают те же связанные состояния и те же резонансные состояния, которые можно найти, решая уравнение Шредингера. В качестве простого примера полюсов Редже можно привести полюсы матрицы рассеяния $S(k,l)$ в кулоновском поле притяжения, описанной в § 82. Парциальные амплитуды рассеяния в этом случае имеют вид (см. формулу (82.12))

$$S(k,l)=\frac{\Gamma(l+1-i\xi)}{\Gamma(l+1+i\xi)}, \qquad (80.32)$$

где $\xi=\frac{Z_1Z_2e^2\mu}{\hbar^2k}$, Γ — гамма-функция.

Гамма-функция имеет полюсы в тех точках, где ее аргумент равен целому отрицательному числу или нулю. Поэтому парциальная амплитуда (80.32) имеет полюсы в комплексной плоскости l при

$$l=\alpha(k)=-1+i\xi-n_r, \qquad (80.33)$$

где $n_r=0,\ 1,\ 2,\ \ldots$

Следовательно, для каждого значения числа n_r имеется своя траектория Редже. Полюсы, соответствующие реальным физическим состояниям, суть полюсы с целыми положительными значениями $l=0,\ 1,\ 2\ \ldots$ Из (88.33) имеем для этих значений l

$$k=i\frac{e^2Z_1Z_2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{(n_r+l+1)}. \qquad (80.34)$$

Так как энергия E определена формулой $E=\frac{\hbar^2}{2\mu}k^2$, то мы получаем терм Бальмера

$$E_n=-\frac{e^4Z_1^2Z_2^2\mu}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{Z_1^2Z_2^2E_0}{n^2}, \qquad (80.35)$$

где $n=n_r+l+1$, а E_0 — энергия основного состояния атома водорода. Таким образом, зная матрицу рассеяния, по ее полюсам можно определить энергию связанных состояний [1]).

Траектории Редже принято изображать так, что по оси ординат откладывается $\mathrm{Re}\,l$, а по оси абсцисс — полная масса (или ее квадрат) частицы. В частности, для атома водорода, в соответствии с (80.35), будем иметь

$$M=\frac{E}{c^2}=M_0-\frac{E_0}{n^2c^2}, \qquad (80.36)$$

где M_0 — суммарная масса невзаимодействующих ядра и электрона. На рис. 68 приведены эти траектории.

Теория полюсов и траекторий Редже оказалась очень плодотворной в физике элементарных частиц [2]).

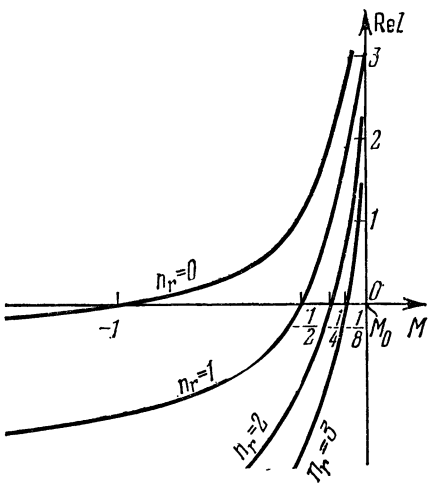


Рис. 68. Траектории Редже для атома водорода.

По оси абсцисс отложена масса атома $M=M_0-\frac{E_0}{n^2c^2}$ в единицах $\frac{E_0}{c^2}$, по оси ординат — орбитальное квантовое число $\mathrm{Re}\,l$. Каждая траектория соответствует определенному значению радиального квантового числа $n_r=0, 1, 2, 3, \ldots$

§ 81. Общий случай рассеяния. Дисперсионные соотношения

С помощью понятия матрицы рассеяния мы можем обобщать полученные в предыдущем разделе результаты и на случай неупругого рассеяния частиц. При этом неупругое рассеяние мы будем сейчас рассматривать феноменологически как поглощение пучка первичных частиц в рассеивающем центре; именно, каждое неупругое взаимодействие частицы с мишенью выводит частицу из числа упруго рассеянных. Стало быть, в этом случае амплитуда волны, упруго рассеянной центром, меньше амплитуды волны, падающей на центр. То есть $|S_l|<1$, и, следовательно,

[1]) Приведенный результат был получен автором книги (1946).

[2]) См., например, П. Коллинз, Ю. Сквайрс, Полюсы Редже в физике частиц, «Мир», 1971.

фазы η_l в этом случае являются комплексными:

$$\eta_l = \alpha_l + i\beta_l, \tag{81.1}$$

где $\beta_l(E)$ описывает «поглощение» частиц центром.

Нетрудно видеть, что теперь парциальное сечение упругого рассеяния напишется по-прежнему в форме

$$\sigma_l^{el} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)\,|\,1 - S_l\,|^2 \tag{81.2}$$

и совпадает с (80.18) при $\beta_l = 0$. Вычислим теперь парциальное сечение неупругих процессов σ_l^{in}.

Для этого заметим, что полное число частиц, поглощаемых центром (или претерпевающих там реакцию) в единицу времени, равно, очевидно, полному потоку, втекающему в этот центр. Этот поток равен

$$I = \frac{i\hbar}{2\mu}\int\left(\psi_l\frac{\partial\psi_l^*}{\partial r} - \frac{\partial\psi_l}{\partial r}\psi_l^*\right)ds, \tag{81.3}$$

где интеграл взят по поверхности, окружающей центр ($ds = r^2\,d\Omega$), и под ψ_l подразумевается парциальная волна (80.20). Подставляя эту волну в (81.3), получим после интегрирования

$$I = \frac{\pi\hbar}{\mu k}(2l+1)\,(1 - |\,S_l\,|^2). \tag{81.4}$$

Парциальное неупругое сечение σ_l^{in} будет равно $\frac{I}{I_0}$, где I_0 есть поток в падающей плоской волне вида e^{ikz}, равный $\frac{\hbar k}{\mu}$. Следовательно,

$$\sigma_l^{in} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)\,(1 - |\,S_l\,|^2). \tag{81.5}$$

Соответствующие полные сечения получаются суммированием по l:

$$\sigma^{el} = \frac{\pi}{k^2}\sum(2l+1)\,|\,1 - S_l\,|^2, \tag{81.6}$$

$$\sigma^{in} = \frac{\pi}{k^2}\sum(2l+1)\,(1 - |\,S_l\,|^2) \tag{81.7}$$

и, наконец, полное сечение всех процессов (упругих и неупругих) равно

$$\sigma^t = \sigma^{el} + \sigma^{in} = \frac{2\pi}{k^2}\sum(2l+1)\,(1 - \mathrm{Re}\,S_l). \tag{81.8}$$

Здесь $\mathrm{Re}\,S_l$ означает реальную часть S_l.

Таким образом, неупругое рассеяние может быть описано с помощью введения комплексных фаз.

Формально это можно рассматривать как введение комплексного потенциала $U(r) = U_1(r) + iU_2(r)$, так что показатель пре-

ломления среды $n(r)=\sqrt{1-\frac{U}{E}}$ становится также комплексным.

В этой связи полезно привести обобщение уравнения непрерывности на случай комплексного потенциала. Выписывая нестационарное уравнение Шредингера для $U(r)=U_1(r)+iU_2(r)$ и повторяя выкладки § 29, легко получить уравнение непрерывности в следующем виде:

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\operatorname{div}\mathbf{j}=\frac{2U_2}{\hbar}w.$$

Плотность частиц w и плотность потока вероятности $\mathbf{j}$ по-прежнему определяются формулами (29.4) и (29.5), а член в правой части возникает за счет того, что $\operatorname{Im}U(r)\neq 0$. Если $U_2<0$, то происходит поглощение частиц с характерным временем $\tau=\frac{\hbar}{U_2}$. Если же $U_2>0$, то имеет место рождение частиц.

Рассмотрение сложных систем, например, атомного ядра, с помощью комплексного потенциала называется оптической моделью.

Докажем важную теорему, устанавливающую связь между мнимой частью амплитуды рассеяния вперед ($\theta=0$) и полным сечением. Из (80.15) и (80.21) следует, что

$$\operatorname{Im}A(0)=\frac{1}{2k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(1-\operatorname{Re}S_l), \tag{81.9}$$

где $\operatorname{Im}A$ означает, как обычно, мнимую часть. Сравнивая это с (81.8), получим

$$\operatorname{Im}A(0)=\frac{k}{4\pi}\sigma^t. \tag{81.10}$$

Это и есть так называемая оптическая теорема. Она позволяет определить мнимую часть амплитуды рассеяния для $\theta=0$ из полного сечения.

Важные соотношения между мнимой и действительной частью амплитуды $A(k,\theta)$ могут быть получены из аналитических свойств этой амплитуды, частично уже рассмотренных выше. Эти соотношения называются дисперсионными. Они основываются на принципе причинности.

Принцип причинности предполагает, что состояние квантовой системы в момент времени t зависит только от ее состояния в предшествующие моменты времени $t'<t$. В квантовой механике этот принцип содержится в уравнении Шредингера, согласно которому приращение волновой функции за время dt определяется значением функции в момент времени t (ср. § 28) [1]. Прямым

[1]) О причинности в квантовой механике см. подробнее § 140 и дополнение XII.

следствием принципа причинности является возможность аналитического продолжения амплитуды рассеяния в комплексную плоскость энергии E. В дополнении XII на простом примере показана связь причинности с аналитическими свойствами рассеянной волны по комплексной переменной $\omega = \frac{E}{\hbar}$.

Наряду с комплексными значениями энергии E можно рассматривать комплексную плоскость волнового вектора $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. Наиболее простыми аналитическими свойствами в k плоскости обладает амплитуда рассеяния вперед $A(k, 0) = A(k)$. Эта амплитуда может быть аналитически продолжена на все комплексные значения переменной k, за исключением отдельных точек на мнимой оси, в которых она имеет полюсы [1]). Как было показано в § 80, эти полюса соответствуют или связанным состояниям, если $\operatorname{Im} k > 0$, или резонансным состояниям при $\operatorname{Im} k < 0$.

Предположим для простоты, что в рассматриваемой системе нет связанных состояний и что амплитуда рассеяния $A(k)$ исчезает на бесконечно удаленном полукруге в верхней полуплоскости $\operatorname{Im} k > 0$ [2]).

Для аналитической функции $A(z)$ можно написать формулу Коши

$$A(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{A(z')\, dz'}{z' - z}, \tag{81.11}$$

где C — замкнутый контур, содержащий точку z. Пусть точка z расположена в верхней полуплоскости. Тогда в качестве контура возьмем всю действительную ось $-\infty < z < +\infty$ и полукруг бесконечно большого радиуса в верхней полуплоскости. Устремим теперь точку z на действительную положительную ось. Так как, по предположению, $A(z)$ исчезает при $|z| \to \infty$, то в результате получим

$$A(z) = \frac{1}{i\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A(z')\, dz'}{z' - z}. \tag{81.12}$$

Интеграл в формуле (81.12) вычисляется в смысле главного значения. Для реальной части $A(z)$ из (81.12) получаем следующее выражение:

$$\operatorname{Re} A(z) = \frac{1}{\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} A(z')\, dz'}{z' - z}. \tag{81.13}$$

---

[1]) См., например, А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов, Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике, «Наука», 1971, гл. 3.

[2]) Эти предположения необязательны. Они приводят к наиболее простым дисперсионным соотношениям.

Мнимая часть амплитуды рассеяния является нечетной функцией переменной $k' = z'$ (см. литературу в сноске на стр. 348). Это позволяет преобразовать формулу (81.13) так, чтобы интегрирование велось только по положительным значениям k':

$$\operatorname{Re} A(k) = \frac{2}{\pi} \mathscr{P} \int_0^\infty \frac{k' \operatorname{Im} A(k')\, dk'}{k'^2 - k^2}. \tag{81.14}$$

Воспользуемся теперь оптической теоремой (81.10) и заменим $\operatorname{Im} A(k)$ величиной $\frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{tot}}(k)$. В результате получим

$$\operatorname{Re} A(k) = \frac{1}{2\pi^2} \mathscr{P} \int_0^\infty \frac{k'^2 \sigma_{\text{tot}}(k')\, dk'}{k'^2 - k^2}. \tag{81.15}$$

Формула (81.15) и есть дисперсионное соотношение в его простейшей форме, выражающее действительную часть амплитуды рассеяния через полное сечение σ_{tot}.

Дисперсионные соотношения имеют широкое применение в современной теории рассеяния частиц, особенно в релятивистской области [1]).

А. Дифракционное рассеяние

Допустим, что взаимодействие между рассеивающим центром и частицей сосредоточено в области радиуса R, так что R есть радиус сферы взаимодействия.

Предположим, что длина волны падающей частицы $\lambda \ll R$. Тогда в рассеянии будет участвовать много парциальных волн с орбитальными числами от $l = 0$ до $l = \frac{R}{\lambda} \gg 1$. В этом случае сумму по парциальным волнам в (80.15) можно заменить на интеграл по dl. Далее, для небольших углов рассеяния θ полином Лежандра $P_l(\cos\theta)$ можно аппроксимировать функцией Бесселя $J_0(l\theta)$ [2]). Таким образом, вместо (80.15) будем иметь

$$A(\theta) = \frac{1}{2ik} \int_0^\infty (2l+1)\left(e^{2i\eta_l} - 1\right) J_0(\theta l)\, dl \approx$$

$$\approx \frac{1}{ik} \int_0^\infty \left(e^{2i\eta_l} - 1\right) J_0(\theta l)\, l\, dl. \tag{81.16}$$

---

[1]) Впервые дисперсионные соотношения были получены Кронигом (1926) в оптике. В теории рассеяния частиц они стали применяться со времени работы М. Л. Голдбергера (1955). Строгое доказательство дисперсионных соотношений было дано Н. Н. Боголюбовым (1956).

[2]) Доказательство этого равенства см. Э. Т. Уиттекер и Дж. Н. Ватсон, Курс современного анализа, т. II, Физматгиз, 1963, стр. 206.

Рассмотрим случай, когда рассеяние частиц вызвано их поглощением. Тогда фазы рассеянных волн η_l чисто мнимые, так что $\eta_l = i\beta_l$ (см. (81.1)). Чисто мнимой является и амплитуда $A(\theta)$:

$$A(\theta) = \frac{i}{k}\int_0^\infty (1 - e^{-2\beta_l}) J_0(\theta l)\, l\, dl.$$

Такое рассеяние называют дифракционным. Особенно простой случай реализуется, когда поглощение внутри сферы взаимодействия полное, т. е. рассеяние происходит на черном, абсолютно поглощающем шарике радиуса R. В этом случае $\beta_l = \infty$ для $l < R/\lambda$ и $\beta_l = 0$ для $l > R/\lambda$. Интегрирование в (81.16) теперь выполняется в конечном виде

$$A(\theta) = \frac{i}{k}\int_0^{Rk} J_0(\theta l)\, l\, dl = \frac{iR}{\theta} J_1(Rk\theta), \qquad (81.17)$$

где $J_1(z)$ — функция Бесселя первого порядка. Стало быть, сечение рассеяния равно

$$\sigma(\theta) = \frac{R^2}{\theta^2} J_1^2(kR\theta). \qquad (81.18)$$

В функции от угла θ оно имеет вид кривой с резким максимумом при $\theta = 0$ и слабыми минимумами и максимумами вдали от 0.

В более общем случае дифракционного рассеяния, зная из опыта сечение $\sigma(\theta)$, можно получить информацию о распределении коэффициента поглощения $\gamma(r)$ в окрестности поглощающего центра. Действительно, поскольку амплитуда $A(\theta)$ теперь чисто мнимая величина, то $A(0) = i\sqrt{\sigma(\theta)}$ и она может быть найдена из измерений рассеяния. Формула (81.16), на основании известного свойства ортогональности функций Бесселя нулевого порядка

$$\int_0^\infty J_0(ax) J_0(bx)\, x\, dx = \delta(a - b), \qquad (81.19)$$

допускает обращение. Умножим равенство (81.16) на $J_0(\theta l')$, где l' — некоторое фиксированное значение числа l, и проинтегрируем результат по $\theta\, d\theta$ от 0 до ∞ (это допустимо, поскольку в возникающем интеграле существенны лишь малые углы θ). Воспользуемся далее формулой (81.19), положив в ней $x = \theta$, $a = l$, $b = l'$. Тогда получим (опуская в результате штрих у числа l):

$$1 - e^{-2\beta_l} = \frac{k}{i}\int_0^\infty A(\theta) J_0(\theta l)\, \theta\, d\theta = k\int_0^\infty \sqrt{\sigma(\theta)}\, J_0(\theta l)\, \theta\, d\theta. \qquad (81.20)$$

На рис. 69 показан путь частицы внутри сферы взаимодействия. Если коэффициент поглощения частиц в функции расстояния r

от центра есть $\gamma(r)$, то

$$2\beta_l = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(r)\, dx, \tag{81.21}$$

где интеграл взят по прямолинейному пути при заданном l, т. е. при заданном параметре удара $\rho = l\lambda$ [1]). Интеграл (81.21) легко преобразуется к виду

$$\beta_l = \int_{\rho}^{\infty} \gamma(r)\, \frac{r\, dr}{\sqrt{r^2 - \rho^2}}, \qquad \rho = l\lambda. \tag{81.22}$$

Зная из опыта β_l, можно численными методами найти коэффициент поглощения частиц $\gamma(r)$.

Дифракционное рассеяние наблюдается в случаях, когда имеется сильное неупругое взаимодействие, а длина волны рассеивающихся частиц мала в сравнении с радиусом взаимодействия.

Дифракционное рассеяние наблюдается, например, при рассеянии нейтронов на ядрах атомов при условии $\lambda \ll R$, где R — радиус ядра ($R = r_0 \cdot A^{1/3}$, $r_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ *см*, A — атомный вес ядра). При параметре удара $\rho < R$ нейтрон «запутывается» в ядре, которое является, таким образом, для него черным телом.

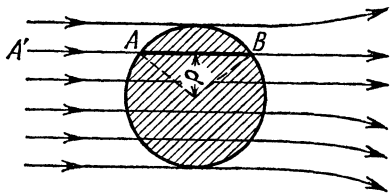


Рис 69. Пионные лучи внутри нуклона.

При вычислении изменения фазы луча $A'B'$ интегрирование идет вдоль AB при заданном параметре удара ρ.

Дифракционная картина имеет место также при рассеянии пионов на нуклонах (ср. рис. 13). При достаточно большой энергии пионов преобладает неупругое рассеяние, при котором пионы теряют свою энергию, порождая новые пионы. Картина упругого рассеяния в этом случае близка к картине дифракции на черном шарике. К лучшему согласию с опытными данными приводит чисто мнимый гауссовский потенциал

$$U(r) = i\alpha E e^{-\frac{r^2}{a^2}}. \tag{81.23}$$

Здесь E — энергия пиона, α — некоторый численный коэффициент, a — радиус нуклона ($a \sim 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ *см*) [2]).

---

[1]) Прямолинейный путь можно использовать, поскольку дифракционное рассеяние сосредоточено в области малых углов.

[2]) Д. Блохинцев (1961). Опыты, произведенные в последние годы на ускорителе в Серпухове, показывают медленный (логарифмический) рост радиуса a с ростом энергии пиона. Теория упругого рассеяния получила существенное развитие в работе А. А. Логунова и А. Н. Тавхелидзе, которые ввели понятие «квазипотенциала», пригодного в релятивистской области (1963).

Б. Эйкональное приближение

До сих пор мы ограничивались рассеянием, которое вызвано поглощением рассеиваемых частиц. Более общий случай рассеяния можно описать с помощью комплексного потенциала

$$U(r) = U_1(r) + iU_2(r),$$

где U_1, U_2 — действительные функции переменной r. В соответствии с формулой (36.20) это означает, что мы рассматриваем частицу, вызывающую рассеяние, как оптическую среду с комплексным показателем преломления $n(r) = n_1(r) + in_2(r)$, где n_1 есть его действительная часть, а n_2 — мнимая. Коэффициент поглощения среды, как нетрудно вывести, равняется $\gamma(r) = k_0 n_2(r)$.

При достаточно короткой длине волны λ мы можем рассчитать фазу η_l, пользуясь эйкональным приближением, т. е. формулой (36.22), если интегрирование вдоль луча (x_1, x_2) производить при заданном параметре удара $\rho = l\lambda$.

Воспользовавшись опять сферической симметрией задачи, нетрудно преобразовать (36.22) к виду

$$\eta_l = k_0 \int_{\rho}^{\infty} [n(r) - 1] \frac{r\,dr}{\sqrt{r^2 - \rho^2}}. \tag{81.24}$$

Таким образом, эйкональное приближение (§ 36) может быть применено для вычисления фаз парциальных волн в оптической модели частицы.

В. Резонансное рассеяние

При взаимодействии сложных систем с частицами могут наблюдаться резонансные явления, т. е. при определенной энергии частицы $E \approx E_r$ наблюдается иногда огромный рост сечения.

Подобное положение является, например, весьма типичным для взаимодействия нейтронов с ядрами (ср. рис. 4).

Рассмотрим в качестве важного примера резонанс в s-состоянии. В этом случае волновая функция может быть написана в виде

$$\psi_0(r) = \frac{e^{-ikr}}{r} - S_0 \frac{e^{ikr}}{r}, \tag{81.25}$$

где S_0 — элемент матрицы рассеяния для $l = 0$. Ясно, что в случае резонанса S_0 сильно меняется в зависимости от k (от энергии частицы). Оказывается, что можно выразить S_0 через величины, мало меняющиеся вблизи резонанса. Для этого выразим S_0 через логарифмическую производную от волновой функции на поверхности системы (например, ядра), т. е. при $r = R$. Предполагается, что для $r > R$ взаимодействие уже практически отсут-

ствует. Поэтому производная может быть вычислена с помощью асимптотической функции $\psi_0(r)$, с другой стороны, она определяется внутренними свойствами системы. Поэтому

$$\left[\frac{\frac{d}{dr}[r\psi_0(r)]}{r\psi_0(r)}\right]_{r=R} \cdot R = -ix\frac{1+S_0e^{2ix}}{1-S_0e^{2ix}} = f(E), \tag{81.26}$$

где слева написана логарифмическая производная от функции $r\psi_0(r)$, $x=kR$, а $f(E)$ — значение этой производной как функции энергии, выраженное через внутренние параметры системы (например, атомного ядра). Отсюда

$$S_0 = -e^{-2ix}\frac{(x-h)-if_0}{(x+h)+if_0}, \tag{81.27}$$

где положено $f(E)=f_0(E)-ih(E)$. Если при некотором значении $E=E_r$, $f_0(E_r)=0$, то наступает *резонанс*. Действительно, в этой области значений мы можем положить

$$f_0(E)=\left(\frac{df_0}{dE}\right)_{E=E_r}(E-E_r), \quad h(E)=h(E_r). \tag{81.28}$$

Вводя обозначения

$$\left.\begin{aligned}\Gamma^e &= -\frac{2kR}{\left(\frac{df_0}{dE}\right)_{E=E_r}},\\ \Gamma^r &= -\frac{2h(E_r)}{\left(\frac{df_0}{dE}\right)_{E=E_r}},\end{aligned}\right\} \tag{81.29}$$

найдем, что S_0 равно

$$S_0 = -e^{2ikR}\cdot\frac{\frac{1}{2}(-\Gamma^e+\Gamma^r)-i(E-E_r)}{-\frac{1}{2}(\Gamma^e+\Gamma^r)+i(E-E_r)}. \tag{81.30}$$

Подставляя в формулы для упругого сечения $\sigma^{el}=\sigma_0^{el}=\frac{\pi}{k^2}|1-S_0|^2$ и неупругого $\sigma^{in}=\sigma_0^{in}=\frac{\pi}{k^2}\{1-|S_0|^2\}$, получаем

$$\sigma^{in}=\frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma^r\Gamma^e}{(E-E_r)^2+\Gamma^2/4}, \tag{81.31}$$

$$\sigma^{el}=\frac{\pi}{k^2}\left|\frac{\Gamma^e}{E-E_r+\frac{i\Gamma}{2}}+2e^{ikR}\sin kR\right|^2. \tag{81.32}$$

В этих формулах $\Gamma=\Gamma^e+\Gamma^r$ есть полная полуширина резо-

нанса (при $|E-E_r|=\Gamma/2$ сечение падает в два раза). Величину Γ^e называют частичной полушириной упругого рассеяния, Γ^r — частичной полушириной реакции (неупругого рассеяния). Амплитуда упругого рассеяния складывается из двух членов: резонансного рассеяния $\left(\text{член, обратно пропорциональный } \left(E-E_r+\frac{i\Gamma}{2}\right)\right)$ и потенциального рассеяния (член, пропорциональный $\sin kR$). Эта часть рассеяния не зависит от внутренних параметров ядра, а только от его размеров R и от энергии частицы.

Формулы (81.31) и (81.32) были выведены впервые Брейтом и Вигнером и описывают рассеяние вблизи *резонанса*. Они аналогичны известным из оптики формулам для рассеяния вблизи резонансной спектральной линии.

На рис. 4 были приведены резонансы в сечении для взаимодействия нейтронов с ядром кислорода. Каждый из показанных там максимумов, если вблизи нет соседних, может быть удовлетворительно описан формулами Брейта — Вигнера.

Заметим, что резонанс является типично квантовым явлением. Как видно из формул, при $E=E_r$ полное сечение

$$\sigma^t=\sigma^{el}+\sigma^{in}=\frac{4\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e}{\Gamma}=\frac{1}{\pi}\frac{\Gamma_e}{\Gamma}\lambda^2$$

может принимать огромные значения $\sim\lambda^2$ ($\Gamma_e\sim\Gamma$), во много раз превосходящие размеры сферы действия ядерных сил ($\sim\pi R^2$).

Например, резонанс в поглощении Xe_{54}^{135} тепловых нейтронов имеет сечение, площадь которого в 100 000 раз превосходит площадь геометрического сечения ядра Xe_{54}^{135}. Этот резонанс имеет большое практическое значение в эксплуатации ядерных реакторов.

§ 82. Рассеяние заряженной частицы в кулоновском поле

В § 50 было изучено движение заряженной частицы в кулоновском поле. Однако тогда мы интересовались связанными состояниями ($E<0$) и не рассматривали случая ($E>0$), который осуществляется при рассеянии частиц.

Следуя методике § 50, мы могли бы также найти радиальные функции $R_l(\rho)$ $\left(\rho=\frac{r}{a},\ l-\text{орбитальное число}\right)$ и для случая $E>0$.

Однако в случае рассеяния нам пришлось бы искать сложную линейную комбинацию этих функций, чтобы получить асимптотическое решение типа (80.5). Поэтому в задаче рассеяния более целесообразно избрать более прямой и более адекватный задаче метод.

Для этого мы будем исходить из уравнения (49.2) с неразделенными переменными и положим там $U(r)=\frac{e^2Z_1Z_2}{r}$, где eZ_1 и eZ_2 — заряды частиц, а r — расстояние между ними.

Обозначим теперь $k^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}$, $\beta=\frac{2\mu e^2Z_1Z_2}{\hbar^2}$, перепишем уравнение (49.2) в виде

$$\nabla^2\psi+\left(k^2-\frac{\beta}{r}\right)\psi=0. \tag{82.1}$$

Будем искать решение ψ в виде

$$\psi=e^{ikz}F(r-z). \tag{82.2}$$

Тогда легко убедиться, что для функции F получится уравнение

$$\zeta\frac{d^2F}{d\zeta^2}+\frac{dF}{d\zeta}(1-ik\zeta)-\frac{1}{2}\beta F=0, \tag{82.3}$$

где $\zeta=r-z$. Представляя $F(\zeta)$ в виде ряда

$$F(\zeta)=\zeta^{\nu}(1+a_1\zeta+a_2\zeta^2+\ldots), \tag{82.4}$$

мы убедимся, обычным путем, что $\nu^2=0$ и, следовательно, $F(\zeta)$ регулярна в нуле.

Далее, можно с помощью рекуррентных формул вычислить коэффициенты ряда (82.4). Оказывается, что $F(\zeta)={}_1F_1(-i\xi,\ 1,\ ik\zeta)$ ($\xi=\beta/2k$) есть функция, связанная с так называемой конфлюэнтной гипергеометрической функцией Уиттекера [1]).

Асимптотическое разложение этой функции известно [2]) и имеет вид

$${}_1F_1(-i\xi,\ 1,\ ik\zeta)=\frac{e^{\frac{1}{2}\pi\xi}}{\Gamma(1+i\xi)}\left(1-\frac{\xi^2}{ik\zeta}\right)e^{i\xi\ln k\zeta}-$$

$$-\frac{ie^{\frac{1}{2}\pi\xi}}{\Gamma(1-i\xi)}\frac{e^{ik\zeta}}{k\zeta}e^{-i\xi\ln k\zeta}+\ldots \tag{82.5}$$

Здесь $\Gamma(z)$ есть гамма-функция. Выбирая теперь $\psi(r,\ \theta)$ в виде

$$\psi(r,\ \theta)=e^{-\frac{1}{2}\pi\xi}\Gamma(1+i\xi)\,e^{ikz}{}_1F_1(-i\xi,\ 1,\ ik\zeta), \tag{82.6}$$

где

$$\xi=\frac{e^2Z_1Z_2}{\hbar v},\quad \zeta=r-z=r(1-\cos\theta) \tag{82.7}$$

---

[1]) См. Э. Т. Уиттекер и Дж. Н. Ватсон, Курс современного анализа Физматгиз, 1963, т. II, гл. 16.

[2]) Н. Мотт, Г. Месси, Теория атомных столкновений, «Мир», 1969, стр. 59.

и $v = p/\mu$ — скорость частицы, получим из (82.6) с помощью (82.5) для $r,\ \zeta \to \infty$:

$$\psi(r, \theta)_{r,\ \zeta\to\infty} = I + A(\theta)\, S, \tag{82.8}$$

где

$$I = \left(1 - \frac{\xi^2}{ik(r-z)} + \ldots\right) e^{ikz + i\xi \ln k(r-z)}, \tag{82.9}$$

$$S = \frac{1}{r} e^{ikr - i\xi \ln kr} \tag{82.9'}$$

и

$$A(\theta) = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{2\mu v^2} \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2}\, e^{-i[\xi \ln(1-\cos\theta) - \pi - 2\eta_0]}, \tag{82.9''}$$

где $e^{2i\eta_0} = \dfrac{\Gamma(1+i\xi)}{\Gamma(1-i\xi)}$. Сравнение этих формул с обычными формулами теории рассеяния показывает, что и падающая волна e^{ikz} и рассеянная волна $\dfrac{e^{ikr}}{r}$ искажены логарифмическими множителями $e^{i\xi \ln k(r-z)}$ и $e^{-i\xi \ln kr}$. Это особенность кулоновского поля, которое медленно убывает с расстоянием, и поэтому при сколь угодно больших расстояниях искажает волны. Поэтому решений в виде плоских или обыкновенных сферических волн в кулоновском поле вообще не существует. Эффективное дифференциальное сечение $\sigma(\theta)$ на угол θ равно $|A(\theta)|^2$:

$$\sigma(\theta) = \frac{e^4 Z_1^2 Z_2^2}{4\mu^2 v^4} \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2} \tag{82.10}$$

совпадает с ранее вычисленным методом Борна (ср. (79.19)). Однако амплитуды $A(\theta)$ (79.12) и (82.9'') отличаются фазой. Отличие будет невелико, если $\xi = \dfrac{e^2 Z_1 Z_2}{\hbar v} \ll 1$. Это есть условие применимости метода Борна в рассматриваемой задаче.

Таким образом, мы доказали, что классическая формула Резерфорда для рассеяния частиц в кулоновском поле строго следует из квантовой механики, без каких-либо поправок.

Однако следует отметить, что для рассеяния тождественных частиц, например, α-частиц на ядрах гелия или протонов на ядре водорода и т. п., наступают существенные отклонения от классической формулы Резерфорда, связанные с особыми квантовомеханическими требованиями к симметрии волновой функции для тождественных частиц. Теория рассеяния тождественных частиц изложена в § 134. В заключение этого раздела приведем выражение для матрицы рассеяния $S(k, l)$ в случае кулоновского рассеяния. Для этого нужно представить $A(\theta)$ (82.9'') в виде

ряда по полиномам Лежандра (80.15). Пользуясь ортогональностью этих полиномов, будем иметь

$$e^{2i\eta_l(k)} - 1 = ik \int_0^{\pi} A(\theta) P_l(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta. \tag{82.11}$$

Весьма громоздкое вычисление, которое мы опускаем, приводит к результату

$$S(k, l) \equiv e^{2i\eta_l(k)} = \frac{\Gamma(l+1+i\xi)}{\Gamma(l+1-i\xi)}, \tag{82.12}$$

где Γ — гамма-функция.

Чтобы перейти к случаю притяжения $U(r) = -\frac{e^2 Z_1 Z_2}{r}$, во всех полученных выше формулах следует заменить ξ на $-\xi$.

Глава XIV

ТЕОРИЯ КВАНТОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

§ 83. Постановка вопроса

Одной из важнейших задач квантовой механики является вычисление вероятности перехода из одного квантового состояния в другое. Эта задача может быть обрисована следующим образом. Пусть в момент времени $t=0$ мы имеем чистый ансамбль систем, характеризуемый тем, что какая-либо механическая величина L имеет определенное значение $L=L_n$. Такой ансамбль будет описываться волновой функцией $\psi_n(x)$, являющейся собственной функцией оператора $\hat{L}$ и принадлежащей собственному значению $L=L_n$[1]). Про системы такого ансамбля говорят, что они находятся в квантовом состоянии n.

С течением времени, благодаря действию внешних полей или в силу внутренних причин, состояние систем может измениться. В результате к моменту времени t наш ансамбль будет описываться уже некоторой новой волновой функцией, которую мы обозначим через $\psi_n(x, t)$. Этот новый ансамбль, возникший из прежнего, вообще говоря, будет ансамблем с неопределенным значением величины L[2]).

Если теперь подвергнуть системы, принадлежащие этому ансамблю сортировке по величине L, т. е. выполнить спектральное разложение по признаку L, то получится новый ансамбль (смешанный, ср. § 17). При этом часть систем будет иметь $L=L_m$ и образовывать чистый ансамбль, описываемый волновой функцией $\psi_m(x)$ $\left[\hat{L}\psi_m(x)=L_m\psi_m(x)\right]$, другая часть систем будет иметь $L=L_{m'}$ и будет образовывать чистый ансамбль $\psi_{m'}(x)$ и т. д.

---

[1]) В общем случае состояние может характеризоваться не одной, а несколькими механическими величинами L, M, N, ... Соответственно этому число индексов у волновой функции будет больше $\psi_{n,r,s}\ldots$

[2]) Исключение представляет случай, когда L есть интеграл движения. Тогда $\psi_n(x, t)=\psi_n(x)\,e^{-i\frac{Ent}{\hbar}}$ и в состоянии $\psi_n(x, t)$ опять имеется единственное значение $L=L_n$.

О системах, которые оказались принадлежащими ансамблю с $L = L_m$ ($m \neq n$), говорят, что они совершили *квантовый переход из квантового состояния n в квантовое состояние m*.

Сказанное может быть иллюстрировано схемой:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & t & \\ \psi = \psi_n(x) \to \psi' = \psi_n(x,\ t) = \sum_m c_{mn}(t)\,\psi_m(x) & \left\{\begin{array}{l} \cdots\cdots\to \psi_m(x),\ L = L_m \\ \cdots\cdots\to \psi_{m'}(x),\ L = L_{m'} \\ \cdots\cdots\to \psi_{m''}(x),\ L = L_{m''} \\ \cdots\cdots\to \ldots\ldots\ldots \end{array}\right. \\ L = L_n & L \text{ неопределенно} & \end{array}$$

На этой схеме сплошной стрелкой показано изменение ансамбля, происходящее само по себе, без вмешательства измерения, т. е. без осуществления спектрального разложения по признаку L. Это изменение ансамбля может быть найдено из уравнения Шредингера. На схеме показано, что это новое состояние ансамбля представляет собой суперпозицию состояний с различными значениями L (сумма по m). Пунктирными стрелками показаны изменения ансамбля, возникающие при реализации спектрального разложения ансамбля в момент t. Как мы знаем (ср. § 17) такое разложение происходит, в частности, при измерении. Иными словами, пунктирной стрелкой изображена «редукция пакета» (ср. § 17), при которой суперпозиция $\psi_n(x, t)$ превращается в одно из частных состояний $\psi_m(x)$. Только после этой редукции и можно говорить о квантовом переходе из состояния $L = L_n$ в состояние, скажем, $L = L_m$.

Таким образом *понятие о квантовом* переходе обязательно предполагает помимо фиксирования начального состояния (n) также фиксирование и *окончательного состояния* (m). Мы подчеркиваем последнее обстоятельство по той причине, что это фиксирование *меняет* состояние систем ансамбля. Такое фиксирование будет происходить при всех взаимодействиях, селективных по отношению к признаку L, т. е. производящих спектральное разложение ансамбля $\psi_n(x, t)$ по $\psi_m(x)$, в частности, при измерениях величины L.

Обращаемся теперь к разъяснению понятия *вероятности перехода* из состояния n в состояние m. Согласно общей теории (§ 22) величина $P_{mn}(t) = |c_{mn}(t)|^2$ есть вероятность найти $L = L_m$ в состоянии $\psi_n(x, t)$ (см. схему) [1]). Так как при $t = 0$ $P_{mn}(0)$ равно нулю, если $m \neq n$ (для $m = n$, $P_{mn}(0) = 1$), то вероятность $P_{mn}(t)$ ($m \neq n$) называют вероятностью перехода из состояния $\psi_n(x)$ с $L = L_n$ в состояние $\psi_m(x)$ с $L = L_m$ за время t. Действительно, при $m \neq n$ $P_{mn}(t)$ дает вероятность найти в момент t значение $L = L_m$, которого при $t = 0$ в нашем ансамбле не существовало, ибо $P_{mn}(0) = 0$. Наиболее

[1]) Дополнительный значок n у c_{mn} указывает на начальное состояние. В § 22 такого указания не давалось.

важными задачами из теории квантовых переходов являются задачи на вычисление вероятности перехода из состояния с одной энергией E_n в состояние с другой энергией E_m или, как говорят, *вероятности перехода с одного квантового уровня на другой*. В связи с этим заметим, что если частица (или в общем случае система) находится под действием зависящего от времени внешнего поля, то понятие потенциальной энергии, а вместе с тем и полной энергии лишено смысла (это не относится к кинетической энергии). Поэтому в общем случае вопрос о переходе частицы с одного квантового уровня на другой получает смысл лишь тогда, когда причина, вызывающая переход, действует в течение конечного промежутка времени, скажем, от $t=0$ до $t=T$. Вне этого промежутка полная энергия является интегралом движения и может быть определена путем надлежащих измерений (см. §§ 111 и 112). Решение уравнения Шредингера, определяющего $\psi(x, t)$ по $\psi(x, 0)$, представляет большие трудности. Результаты, имеющие общее значение, могут быть получены лишь в тех случаях, когда переходы с одного уровня на другой вызываются слабыми воздействиями, так что эти воздействия можно рассматривать как возмущение.

При этом условии уравнение Шредингера может быть написано в виде

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}^0(x)\psi+\hat{W}(x, t)\psi, \tag{83.1}$$

где $\hat{H}^0(x)$ есть оператор полной энергии системы в отсутствие возмущения, а $\hat{W}(x, t)$ — возмущение. При малом возмущении оператор $\hat{H}^0(x)$ можно рассматривать как оператор полной энергии, и поэтому в этом специальном случае включение и выключение $\hat{W}(x, t)$ имеют второстепенное значение.

Для нахождения вероятности перехода $P_{mn}(t)$ с уровня E_n на уровень E_m обратимся к представлению взаимодействия (см. § 45). В этом представлении решение уравнения (83.1) ищется, согласно (45.6), в виде

$$\psi(x, t)=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\Phi(x, t). \tag{83.2}$$

В дальнейшем удобно перейти от «x»-представления к энергетическому «E»-представлению. Для этого разложим искомую функцию $\Phi(x, t)$ в ряд по собственным функциям $\psi_k(x)$ оператора $\hat{H}_0$:

$$\Phi(x, t)=\sum_k c_k(t)\psi_k(x).$$

Подставим это разложение и формулу (83.2) в уравнение (83.1). Умножая результат слева на $\psi_m^*(x)$ и интегрируя по x, получим уравнение Шредингера в представлении взаимодействия,

записанное в энергетической переменной

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\, e^{i\omega_{mk}t} c_k(t). \tag{83.3}$$

Здесь принято во внимание, что $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\psi_k(x) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}\psi_k(x)$. Величина

$$V_{mk} = W_{mk}(t)\, e^{i\omega_{mk}t} = e^{i\omega_{mk}t}\int \psi_m^*(x)\, \hat{W}(x,\ t)\, \psi_k(x)\, dx \tag{83.4}$$

есть матричный элемент энергии возмущения $\hat{W}(x,\ t)$ в представлении взаимодействия, а $\omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar}$ — боровская частота перехода $E_m \to E_k$. В начальный момент предполагается, что система находится в состоянии $E = E_n$. Следовательно, при $t = 0$

$$c_k(0) = 1, \text{ если } k = n, \text{ и } c_k(0) = 0, \text{ если } k \neq n. \tag{83.5}$$

Вероятность найти систему в состоянии $E = E_m$ в момент времени [1]) t равна $|c_m(t)|^2$. Поэтому вероятность перехода из E_n в E_m к моменту t равна

$$P_{mn}(t) = |c_m(t)|^2. \tag{83.6}$$

Таким образом, дело сводится к определению величин $c_k(t)$ из уравнений (83.3) с начальными данными (83.5).

Мы будем рассматривать $\hat{W}(x,\ t)$ как малое возмущение. Для решения уравнения (83.3) заметим, что если совсем игнорировать $\hat{W}$, то величины $c_k(t)$ будут постоянными. Поэтому в качестве нулевого приближения для $c_k^0(t)$ можно взять их начальное значение (83.5)

$$c_k^0(t) = \delta_{nk}. \tag{83.7}$$

Подставляя эти значения в правую часть (83.3), мы найдем уравнение для первого приближения $c_m^{(1)}(t)$:

$$i\hbar \frac{dc_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\, e^{i\omega_{mk}t} c_k^0 = W_{mn}(t)\, e^{i\omega_{mn}t}. \tag{83.8}$$

Отсюда

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t W_{mn}(\tau)\, e^{i\omega_{mn}\tau}\, d\tau + \delta_{mn}. \tag{83.9}$$

Подставляя это первое приближение для $c_m^{(1)}(t)$ в правую часть (83.3), мы найдем уравнение для второго приближения:

$$i\hbar \frac{dc_m^{(2)}(t)}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\, e^{i\omega_{mk}t} c_k^{(1)}(t). \tag{83.10}$$

[1]) См. § 22.

Так как $c_k^{(1)}(t)$ суть опять известные функции времени (83.9), то, интегрируя (83.10) по времени, мы найдем $c_m^{(2)}(t)$, т. е. второе приближение. Эту процедуру можно продолжать и дальше, и она ведет к точному решению для $c_m(t)$. Однако, вообще говоря, придется брать много приближений или ограничиваться малыми отрезками времени t. Если же $\hat{W}(x, t)$ мало, то достаточно ограничиться первым или вторым приближением.

В дальнейшем мы рассмотрим различные специальные случаи возмущений и систем.

§ 84. Вероятности переходов под влиянием возмущения, зависящего от времени

Определим теперь вероятность перехода системы из квантового уровня E_n в E_m под действием возмущения $W(x, t)$, зависящего от времени. Допустим, что возмущение равно нулю для $t<0$ и для $t>T$. Считая, что $W_{mn}(t)$ столь малы, что первое приближение пригодно и для $t=T$, мы получаем из (83.9) амплитуду $c_m^{(1)}(t)$ для $t\geqslant T$ в виде

$$c_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^T W_{mn}(\tau)\, e^{i\omega_{mn}\tau}\, d\tau = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} W_{mn}(\tau)\, e^{i\omega_{mn}\tau}\, d\tau, \quad m\neq n. \tag{84.1}$$

(Заметим, что $c_m^{(1)}$ для $t>T$ от времени не зависят, так как энергия есть интеграл движения.)

Полученное выражение для $c_m^{(1)}(t)$ имеет простое значение. В самом деле, возмущение $W(x, t)$ может быть разложено в интеграл Фурье

$$W(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x, \omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega. \tag{84.2}$$

Отсюда по теореме Фурье получаем

$$W(x, \omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} W(x, t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{84.3}$$

Матричный элемент возмущения (83.4) на основании (84.2) может быть написан в виде

$$W_{mn}(t) = \int \psi_m^*(x)\, W(x, t)\, \psi_n(x)\, dx =$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\, d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^*(x)\, W(x, \omega)\, \psi_n(x)\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} W_{mn}(\omega)\, d\omega, \tag{84.4}$$

где $W_{mn}(\omega)$ есть матричный элемент компоненты Фурье частоты ω. Применяя к (84.4) теорему Фурье, находим

$$W_{mn}(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} W_{mn}(t)\,e^{i\omega t}\,dt. \tag{84.5}$$

Сравнивая это с интегралом в (84.1), мы видим, что

$$c_m^{(1)}=\frac{2\pi}{ih}\,W_{mn}(\omega_{mn}). \tag{84.6}$$

При этом наше приближение законно, если $c_m^{(1)}$ мало (это — необходимое условие, так как $c_m^{(0)}(0)=0$). Согласно (83.6) и (84.6) вероятность перехода из состояния E_n в состояние E_m будет равна

$$P_{mn}=\frac{4\pi^2}{\hbar^2}\,|\,W_{mn}(\omega_{mn})\,|^2. \tag{84.7}$$

Эта формула содержит важный результат. Как мы видим, $P_{mn}\neq 0$ только тогда, когда $W_{mn}(\omega_{mn})\neq 0$, т. е. переход из уровня E_n в уровень E_m возможен лишь в том случае, когда в спектре возмущения содержится частота $\omega_{mn}=\frac{E_m-E_n}{\hbar}$. *Иными словами, переход носит резонансный характер. Положение выглядит так, как если бы квантовая система являлась совокупностью осцилляторов с собственными частотами, равными частотам Бора* ω_{mn}. При действии внешнего переменного воздействия возбуждаются только те осцилляторы, частоты которых совпадают с частотами, присутствующими во внешнем воздействии. Ниже мы приведем важные приложения формулы (84.7) к оптическим вопросам.

Формула (84.7) выведена для переходов в дискретном спектре. Для переходов в непрерывном спектре она должна быть несколько видоизменена. Рассмотрим необходимые видоизменения для переходов из дискретного спектра в непрерывный, считая, что система имеет и тот и другой спектр (таков, например, спектр атомов).

Состояния непрерывного спектра характеризуются непрерывными параметрами. Мы обозначим их через α, β, γ. (В качестве таковых могут быть, например, три компоненты импульса частицы p_x, p_y, p_z.) Пока будем явно писать лишь один из этих параметров и обозначим его через α. Энергия будет функцией этих параметров $E=E(\alpha)$. Соответствующей волновой функцией будет $\psi_\alpha(x)$. Тогда в (83.2) наряду с суммой по состояниям дискретного спектра появится еще интеграл по состояниям непрерывного спектра (интеграл по α)

$$\psi(x,\ t)=\sum_k c_k(t)\,\psi_k(x)\,e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}+\int c_\alpha(t)\,\psi_\alpha(x)\,e^{-i\frac{E(\alpha)}{\hbar}t}\,d\alpha. \tag{84.8}$$

Считая, что функции $\psi_\alpha(x)$ нормированы к $\delta(\alpha-\alpha')$ и повторяя выкладки, ведущие от (83.1) к (83.8), мы найдем, что

$$c_\alpha^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t W_{\alpha n}(\tau)\, e^{i\frac{E(\alpha)-E_n}{\hbar}\tau}\, d\tau, \tag{84.9}$$

если система первоначально находилась в состоянии E_n, причем

$$W_{\alpha n}(t) = \int \psi_\alpha^*(x)\, W(x,\ t)\, \psi_n(x)\, dx. \tag{84.10}$$

Дальнейшие расчеты зависят от предположений о характере зависимости $W(x,\ t)$ от времени. Мы предположим, что оно монохроматично (при переходах в дискретном спектре обязательно нужно учитывать немонохроматичность реальных возмущений, в случае же переходов в непрерывный спектр это не обязательно и реальное возмущение можно считать монохроматическим). Итак, будем считать, что

$$W(x,\ t) = W(x)\, e^{i\omega t} + W^*(x)\, e^{-i\omega t}. \tag{84.11}$$

Тогда

$$W_{\alpha n}(t) = W_{\alpha n} e^{i\omega t} + W^*_{\alpha n} e^{-i\omega t}, \tag{84.12}$$

где $W_{\alpha n}$ и $W^*_{\alpha n}$ суть матричные элементы компонент Фурье от $W(x,\ t)$. Подставляя (84.12) в (84.9) и интегрируя по времени, мы находим

$$c_\alpha^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} W_{\alpha n} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n+\hbar\omega]t} - 1}{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n+\hbar\omega]} + \frac{1}{i\hbar} W^*_{\alpha n} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n-\hbar\omega]t} - 1}{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n-\hbar\omega]}.$$

Так как $\omega > 0$, $E(\alpha) > 0$, $E_n < 0$, то первый член мал; второй член велик для $E(\alpha) = E_n + \hbar\omega$. Поэтому мы ограничиваемся вторым членом и получаем для вероятности перехода из E_n в интервал α, $\alpha + d\alpha$ к моменту времени t:

$$|c_\alpha|^2\, d\alpha = \frac{|W_{\alpha n}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n-\hbar\omega]t} - 1}{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n-\hbar\omega]} \right|^2 d\alpha. \tag{84.13}$$

Вероятность же перехода из E_n в α, $\alpha + d\alpha$ в 1 *сек* равна

$$P_{\alpha n}\, d\alpha = \frac{d|c_\alpha|^2}{dt} d\alpha = \frac{2}{\hbar} |W_{\alpha n}|^2 \frac{\sin\frac{[E(\alpha)-E_n-\hbar\omega]t}{\hbar}}{E(\alpha)-E_n-\hbar\omega} d\alpha. \tag{84.14}$$

Последний множитель в (84.14) для больших t отличается от δ-функции только множителем π. Поэтому вероятность $P_{\alpha n}\, d\alpha$

можно написать в виде

$$P_n(\alpha)\,d\alpha = \frac{2\pi}{\hbar}\,|W_{\alpha n}|^2\,\delta[E(\alpha) - E_n - \hbar\omega]\,d\alpha. \qquad (84.15)$$

Если состояние непрерывного спектра характеризуется несколькими параметрами α, β, γ, то подобным же образом получим для вероятности перехода из состояния E_n в область α, $\alpha+d\alpha$; β, $\beta+d\beta$; γ, $\gamma+d\gamma$ в 1 *сек*:

$$P_n(\alpha,\ \beta,\ \gamma)\,d\alpha\,d\beta\,d\gamma = \\ = \frac{2\pi}{\hbar}\,|W_{\alpha\beta\gamma,\,n}|^2\,\delta[E(\alpha,\ \beta,\ \gamma) - E_n - \hbar\omega]\,d\alpha\,d\beta\,d\gamma. \qquad (84.16)$$

Нетрудно также получить вероятность переходов в непрерывном спектре. Именно, беря начальное состояние $\psi_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}$ [т. е. $c_{\alpha\beta\gamma}(0) = \delta(\alpha-\alpha_0)\,\delta(\beta-\beta_0)\,\delta(\gamma-\gamma_0)$], аналогичным путем получим для вероятности перехода в 1 *сек* из α_0, β_0, γ_0 в интервал α, $\alpha+d\alpha$; β, $\beta+d\beta$; γ, $\gamma+d\gamma$:

$$P_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)\,d\alpha\,d\beta\,d\gamma = \\ = \frac{2\pi}{\hbar}\,|W_{\alpha\beta\gamma,\,\alpha_0\beta_0\gamma_0}|^2\,\delta[E(\alpha,\ \beta,\ \gamma) - E(\alpha_0,\ \beta_0,\ \gamma_0) - \hbar\omega]\,d\alpha\,d\beta\,d\gamma. \qquad (84.17)$$

Эти формулы показывают опять-таки резонансный характер перехода, так как найденные вероятности отличны от нуля лишь для переходов, для которых

$$\hbar\omega = E(\alpha,\ \beta,\ \gamma) - E_n = \hbar\omega_{\alpha\beta\gamma,\,n} \qquad (84.18)$$

или

$$\hbar\omega = E(\alpha,\ \beta,\ \gamma) - E(\alpha_0,\ \beta_0,\ \gamma_0) = \hbar\omega_{\alpha\beta\gamma,\,\alpha_0\beta_0\gamma_0}, \qquad (84.18')$$

т. е. *частота внешнего воздействия равна частоте Бора для возможного перехода.*

В точке резонанса вычисленные вероятности обращаются в бесконечность. Однако по соседству с этой точкой они равны нулю [1]). Поэтому вероятность перехода в сколь угодно малый интервал энергий, содержащий точку резонанса, получается конечной. Чтобы в этом убедиться, достаточно взять вместо параметров α, β, γ, нумерующих состояния непрерывного спектра, какие-либо новые параметры, в число которых входит энергия. Пусть это будут параметры E, a, b. Они суть функции α, β, γ. Имеем

$$d\alpha\,d\beta\,d\gamma = \rho(E,\ a,\ b)\,dE\,da\,db. \qquad (84.19)$$

$\rho(E,\ a,\ b)$ называют плотностью состояний *на интервал энергии, на интервал a, на интервал b.*

---

[1]) Это не совсем точно, так как, согласно (84.14), мы имеем дело лишь с приближением к δ-функции, а не с самой δ-функцией. См. § 112.

Подставляя это значение $d\alpha\, d\beta\, d\gamma$ в выражение для вероятностей (84.16) или (84.17) и интегрируя по E, мы получим нуль, если интервал интегрирования не содержит точки резонанса, и конечное число, если содержит эту точку. Именно, из (84.16) и (84.17) получаем

$$P_n(E,\ a,\ b)\, da\, db = \frac{2\pi}{\hbar} |\, W_{Eab,\, n}|^2 \rho(E,\ a,\ b)\, da\, db, \quad (84.20)$$

$$P_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}(E,\ a,\ b)\, da\, db = \frac{2\pi}{\hbar} |\, W_{Eab,\, \alpha_0\beta_0\gamma_0}|^2 \rho(E,\ a,\ b)\, da\, db, \quad (84.21)$$

причем здесь подразумевается то значение E, которое следует из условий резонанса (84.18), или (84.18′) соответственно.

В частном случае, когда за параметры α, β, γ взяты три компоненты импульса частицы p_x, p_y, p_z, целесообразно рассматривать импульс конечного состояния в сферической системе координат p, θ, φ. Тогда имеем

$$dp_x\, dp_y\, dp_z = p^2\, dp\, d\Omega, \quad d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \quad (84.22)$$

Энергия частицы есть $E = \frac{p^2}{2\mu}$, так что $p^2\, dp = p^2 \frac{dp}{dE}\, dE = \mu p\, dE$. Внося это в (84.22) и сравнивая с (84.19), находим

$$\rho(E,\ \theta,\ \varphi) = \rho(E) \sin\theta, \quad \rho(E) = \mu p = \frac{1}{2}(2\mu)^{3/2} E^{1/2}. \quad (84.23)$$

Подставляя это в (84.20) и (84.21), находим

$$P_n(E,\ \theta,\ \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} |\, W_{E\theta\varphi,\, n}|^2 \rho(E)\, d\Omega, \quad (84.24)$$

$$P_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}(E,\ \theta,\ \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} |\, W_{E\theta\varphi,\, \alpha_0\beta_0\gamma_0}|^2 \rho(E)\, d\Omega. \quad (84.25)$$

Эти формулы дают вероятность перехода в 1 *сек* из состояния n или α_0, β_0, γ_0 в состояние с энергией E, причем импульс частицы попадает в телесный угол $d\Omega$.

§ 85. Переходы под влиянием возмущения, не зависящего от времени

Если возмущение не зависит от времени, то мы можем искать стационарные решения $\psi(x)\, e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$ уравнения Шредингера и, следовательно, свести задачу к решению уравнения

$$\hat{H}^0 \psi(x) + \hat{W}(x)\, \psi(x) = E\psi(x),$$

методы приближенного решения которого были уже рассмотрены. Однако можно ставить вопрос и в духе теории квантовых пере-

ходов. Обе постановки вопроса эквивалентно ведут к одним и тем же результатам [1]).

Чтобы получить вероятность перехода под влиянием возмущения, не зависящего от времени, достаточно в формулах (84.16) и (84.17) положить $\omega = 0$. Тогда условия (84.18) и (84.18′) будут иметь вид

$$E(\alpha, \beta, \gamma) = E_n \quad \text{или} \quad E(\alpha, \beta, \gamma) = E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0), \qquad (85.1)$$

т. е. переходы возможны лишь без изменения энергии. Это следует из общей теории, так как энергия в рассматриваемом случае есть интеграл движения. Следовательно, переходы под влиянием возмущения, не зависящего от времени, могут быть лишь такого рода, что происходит перераспределение энергии между частями системы или изменяются какие-либо другие механические величины (например, направление импульса частицы).

В непрерывном спектре формула для вероятности перехода в 1 *сек* из состояния $E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ в состояние E_0, a, $a+da$, b, $b+db$ на основании сказанного получается прямо из (84.21)

$$P_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}(E_0, a, b)\, da\, db = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{E_0 ab, \alpha_0\beta_0\gamma_0}|^2 \rho(E_0, a, b)\, da\, db, \qquad (85.2)$$

и если взять за α, β, γ импульсы, то

$$P_{p_x^0, p_y^0, p_z^0}(E_0, \theta, \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} \left| W_{E_0, \theta, \varphi, p_x^0, p_y^0, p_z^0} \right|^2 \rho(E_0)\, d\Omega. \qquad (85.3)$$

Эти формулы совпадают по виду с (84.21) и (84.25) и отличаются от них лишь резонансным условием (85.1), выражающим *закон сохранения энергии*.

Заметим, что в случае не зависящего от времени возмущения не имеет большого смысла рассматривать переходы только между дискретными состояниями, так как условие равенства энергий начального и конечного состояний в этом случае может соблюдаться лишь в исключительных случаях.

---

[1]) Ср. § 112, где рассмотрено столкновение методом переходов, с § 78, где та же задача решена методом стационарных состояний.

Глава XV

ИЗЛУЧЕНИЕ, ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА АТОМНЫМИ СИСТЕМАМИ

§ 86. Вводные замечания

Вопросы, связанные с проблемами взаимодействия света и микрочастиц в их полном объеме выходят за рамки квантовой механики. Они не могут быть рассмотрены без привлечения дополнительных принципов, касающихся законов возникновения и исчезновения электромагнитного поля. Однако мы можем продвинуться довольно далеко, опираясь на полуфеноменологическую теорию излучения Эйнштейна, существенно базирующуюся на законах сохранения энергии и импульса при взаимодействии между квантовыми системами и полем электромагнитного излучения. В самом деле, поведение квантовой системы в заданном электромагнитном поле вполне входит в круг механических задач. Поэтому мы можем, пользуясь теорией квантовых переходов, вычислить вероятность того, что под влиянием падающего света атом перейдет в возбужденное состояние или, напротив, из возбужденного в более низкое. В первом случае энергия атома увеличится на величину $E_m - E_n$, если E_n — энергия исходного состояния, а E_m — энергия возбужденного, во втором — на эту же величину уменьшится. Рассмотрим сначала первый процесс.

Если мы будем считать, что добавочная энергия атома $E_m - E_n$ заимствована от электромагнитного поля, то тем самым вероятность перехода атома из состояния E_n в E_m мы отождествляем с вероятностью поглощения порции энергии света, равной $E_m - E_n$, т. е. как раз с той величиной, которая встречается в теории Эйнштейна (вероятность поглощения кванта света). Чтобы это отождествление было возможно (не противоречило квантовой механике), необходимо, чтобы переход атома из E_n в E_m был возможен лишь в том случае, когда разность энергий $E_m - E_n$ равна энергии кванта действующего света $\hbar\omega$, т. е. когда соблю-

дено условие частот Бора:

$$\hbar\omega = E_m - E_n. \tag{86.1}$$

Из теории квантовых переходов мы знаем, что это как раз имеет место, так как переход $E_n \to E_m$ возможен лишь тогда, когда в спектре внешнего воздействия присутствует частота $\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_{mn}$. В нашем случае это означает, что в спектре падающего света должна содержаться эта частота, иными словами, должны иметься кванты света с энергией

$$\varepsilon = \hbar\omega = E_m - E_n. \tag{86.2}$$

Более того, мы знаем, что переход $E_n \to E_m$ целиком осуществляется той частью возмущения, которая гармонически зависит от времени с частотой ω_{mn}. Таким образом, если мы представим себе, что падающий свет разложен на совокупность монохроматических волн, то переход $E_n \to E_m$ полностью реализуется за счет той волны, которая имеет частоту ω_{mn} и соответствующие кванты $\varepsilon = \hbar\omega_{mn}$.

Переход атома под влиянием света из возбужденного состояния E_m в низшее E_n, если опять применять закон сохранения энергии, нужно будет рассматривать как излучение кванта света $\varepsilon = E_m - E_n$. Вероятность этого перехода мы также можем вычислить. Она будет совпадать с вероятностью вынужденного излучения в теории Эйнштейна (вероятность излучения под влиянием излучения).

Мы не можем, однако, в рамках механики рассматривать третий процесс — спонтанное излучение атома, происходящее и в отсутствие внешнего действия — в отсутствие, следовательно, падающего света. Если атом находится в возбужденном состоянии в отсутствие внешнего воздействия, то квантовая механика утверждает, что он будет сколь угодно долго находиться в этом состоянии. Состояния с определенной энергией, как мы знаем (§ 30), стационарны, а энергия есть интеграл движения. Между тем опыт показывает, что атом сам собой будет переходить в нормальное состояние, излучая свет.

Это противоречие не должно вызывать удивления. Мы с самого начала рассматриваем чисто механическую проблему: движение электрона в заданном внешнем поле (например, в электростатическом поле ядра), и не учитываем того, что движущийся электрон создает электромагнитное поле, которое действует и на него самого. Короче говоря, мы игнорируем обратное действие поля электрона на самый электрон.

С такого же рода положением мы встречаемся и в классической механике. Если мы рассматриваем движение заряженной частицы, например, под влиянием квазиупругой силы, то мы

получим ответ, что частица, имевшая вначале энергию E, будет сохранять это значение энергии и в дальнейшем. Если же мы учтем, что заряженная движущаяся частица создает электромагнитное поле, которое действует на нее, то мы обнаружим, что частица на самом деле будет терять свою энергию — излучать свет. Классическая теория дает, как известно, следующую формулу для энергии $\frac{dE}{dt}$, излучаемой в 1 *сек* частицей, гармонически колеблющейся с частотой ω_0 и обладающей электрическим моментом [1]) $\mathbf{D}_{\text{кл}}$:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2\omega_0^4}{3c^3}\overline{(\mathbf{D}_{\text{кл}})^2}, \tag{86.3}$$

где $\overline{(\mathbf{D}_{\text{кл}})^2}$ означает среднее по времени от $(\mathbf{D}_{\text{кл}})^2$. Обратное действие этого излучения тормозит частицу, так что она постепенно останавливается.

Эта задача об излучении с учетом обратного действия выходит по существу за рамки квантовой механики; она относится к квантовой электродинамике. В этой книге мы не предполагаем касаться проблем квантовой электродинамики, далеких еще от полного решения [2]). Мы обойдем этот пункт, постулируя в соответствии с теорией Эйнштейна, что такое спонтанное излучение существует.

Имея возможность на основе квантовой механики вычислить вероятность поглощения света, мы, опираясь на устанавливаемое в теории Эйнштейна универсальное соотношение (5.11) между вероятностью поглощения и вероятностью спонтанного излучения, сможем вычислить и эту последнюю величину.

§ 87. Поглощение и излучение света

Для решения задачи о поглощении или излучении света, согласно изложенному в предыдущем параграфе, нам следует подсчитать вероятность перехода атома с одного квантового уровня на другой под действием падающего света. Для этого следует прежде всего определить взаимодействие оптического электрона в атоме со световой волной.

Предположим, что мы имеем дело с поляризованным светом, электрический вектор которого есть $\mathscr{E}(x, t)$. Помимо электрического поля имеется еще и магнитное $\mathscr{H}(x, t)$; однако действием последнего на электрон в сравнении с действием электрического

---

[1]) См., например, И. Е. Тамм, Основы теории электричества, «Наука», 1976.

[2]) Квантовая теория излучения дает возможность обосновать теорию Эйнштейна. См. по этому поводу книги: П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, Физматгиз, 1960, и В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.

поля можно пренебречь[1]). Действие электрического поля существенно различно, смотря по тому, меняется заметным образом поле $\mathscr{E}(x, t)$ на протяжении атома или нет. Легко дать критерий, по которому можно различить эти два случая. Пусть падающий свет монохроматичен (или почти монохроматичен), и имеем длину волны, равную λ. Тогда

$$\mathscr{E}(x, t) = \mathscr{E}_0 \cos\left(\omega_0 t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right) \tag{87.1}$$

(здесь $\omega_0 = 2\pi c/\lambda$). Нас, разумеется, интересует поле не во всем пространстве, а только внутри атома. Пусть размеры атома равны[2]) a. Возьмем начало координат в центре атома. Тогда в пределах атома фаза волны $2\pi x/\lambda$ меняется на величину порядка $\pm 2\pi a/\lambda$, и если размеры атома гораздо меньше длины волны падающего света, то изменением фазы внутри атома можно пренебречь, так что в каждый момент времени поле внутри атома может быть описано выражением

$$\mathscr{E}(x, t) = \mathscr{E}_0 \cos(\omega_0 t) \tag{87.1'}$$

и, следовательно, одинаково во всех точках пространства внутри атома. Условие малости размеров атома в сравнении с длиной волны соблюдается в широких пределах (при $\lambda \gg 10^{-8}$ *см*) ($a \approx$ $\approx 10^{-8}$ *см*). Ультрафиолетовый и видимый свет имеют длины волн, в тысячи раз бо́льше 10^{-8} *см*, так что условие $\lambda \gg a$ для такого света вполне соблюдено. Иначе обстоит дело в области рентгеновских лучей, так как в этой области длина волны далеко не всегда превосходит размеры атома[3]). Задача о действии таких лучей в этом случае сложнее. Мы начнем с рассмотрения первого случая, когда длина волны гораздо больше размеров атома. При этом мы освободимся от частного предположения о монохроматичности света, считая все же, что встречающиеся в спектре длины волн велики в сравнении с размерами атома. Внутри атома будет тогда действовать электрическое поле света, одинаковое на всем протяжении атома, но зависящее от времени, обозначим его через

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}(t). \tag{87.2}$$

---

[1]) Сила, действующая на электрон со стороны магнитного поля, есть сила Лоренца $\mathbf{F} = \frac{e}{c}[\mathbf{v}\mathscr{H}]$, где $\mathbf{v}$ — скорость электрона, c — скорость света. Сила действия электрического поля есть $e\mathscr{E}$. В световой волне $\mathscr{E}$ и $\mathscr{H}$ одинаковы, поэтому действие магнитного поля в v/c раз меньше. Скорости электрона в атоме в 100 раз меньше c, поэтому магнитное действие в 100 раз слабее.

[2]) a есть радиус области, где волновые функции заметно отличаются от 0.

[3]) Часто интересуются действием рентгеновских лучей на внутренние электроны (K-оболочка). Размеры K-оболочки для элементов с большим атомным номером гораздо меньше оболочки, образуемой внешними электронами. Это позволяет расширить область длин волн, для которых можно пренебречь изменением фазы поля.

При сделанных нами предположениях легко, не прибегая к общему гамильтониану для электрона во внешнем электромагнитном поле, определить вид взаимодействия электрона с электрическим полем света (87.2). Поле (87.2) выводится из скалярного потенциала $\varphi(\mathbf{r}, t) = -\mathscr{E}\mathbf{r} = -(\mathscr{E}_x x + \mathscr{E}_y y + \mathscr{E}_z z)$, так что силовая функция для электрона, находящегося в точке $\mathbf{r}$, в этом поле будет равна

$$W(\mathbf{r}, t) = -e\varphi = +e(\mathscr{E}\mathbf{r}) = -\mathscr{E}\mathbf{D}, \tag{87.3}$$

где $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$ есть электрический момент электрона, если $\mathbf{r}$ есть радиус-вектор, проведенный от ядра к электрону [1]). Вводя еще единичный вектор $\mathbf{l}$, параллельный направлению поля $\mathscr{E}(t) = \mathbf{l} \cdot \mathscr{E}(t)$, мы можем написать (87.3) в виде

$$W(\mathbf{r}, t) = -\mathscr{E}(t) \cdot (\mathbf{lD}). \tag{87.4}$$

Если через $\hat{H}^0$ обозначить оператор полной энергии электрона, то уравнение Шредингера для волновой функции $\psi(\mathbf{r}, t)$ будет

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}^0 \psi + W(\mathbf{r}, t)\psi. \tag{87.5}$$

Величину $W(\mathbf{r}, t)$ будем рассматривать как возмущение, что оказывается возможным при всех практически достижимых интенсивностях света [2]).

Мы поставим теперь задачу вычислить вероятность перехода атома под влиянием светового поля с квантового уровня E_n ($\psi = \psi_n$) на квантовый уровень E_m ($\psi = \psi_m$). Для того чтобы можно было полностью применить к этой задаче теорию квантовых переходов, развитую в § 84, мы сделаем предположение, что поток света начал действовать в момент времени $t = 0$ и был прекращен в момент времени $t = T$. Если T гораздо больше периода колебаний световых волн, то такое включение и выключение не повлияет на спектральный состав падающего света.

Согласно (84.7) вероятность перехода P_{mn} из состояния E_n в состояние E_m к моменту времени t, равному или большему T, выражается в виде

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |W_{mn}(\omega_{mn})|^2, \tag{87.6}$$

где $W_{mn}(\omega_{mn})$ есть коэффициент Фурье для частоты ω_{mn} от матричного элемента энергии возмущения $W(\mathbf{r}, t)$. Согласно (87.4)

---

[1]) Направление электрического момента считают от отрицательного заряда к положительному, а вектор $\mathbf{r}$ направлен обратно: от положительного ядра к отрицательному электрону.

[2]) Так, поле солнечного света равно $\sim 0{,}1$ ед. СГСЭ в то время как атомное поле $\mathscr{E}$ равно $\frac{e}{a^2} \approx 10^7$ ед. СГСЭ.

имеем

$$W_{mn}(t) = \int \psi_m^* W(\mathbf{r}, t)\,\psi_n\,dv = \\ = -\mathscr{E}(t)\cdot\int \psi_m^*(\mathbf{ID})\,\psi_n\,dv = -\mathscr{E}(t)\,(\mathbf{ID}_{mn}), \tag{87.7}$$

где $\mathbf{D}_{mn}$ есть матричный элемент вектора электрического момента, имеющий компоненты

$$\left.\begin{aligned} D^x_{mn} &= -e\int \psi_m^* x\psi_n\,dv,\\ D^y_{mn} &= -e\int \psi_m^* y\psi_n\,dv,\\ D^z_{mn} &= -e\int \psi_m^* z\psi_n\,dv. \end{aligned}\right\} \tag{87.8}$$

Из (87.7) следует, что компонента Фурье от $W_{mn}(t)$ равна компоненте Фурье от $\mathscr{E}(t)$, умноженной на $-(\mathbf{ID}_{mn})$ (так как $\mathbf{D}_{mn}$ не зависит от времени). Таким образом, мы получаем, что

$$W_{mn}(\omega_{mn}) = -\mathscr{E}(\omega_{mn})\cdot(\mathbf{ID}_{mn}), \tag{87.9}$$

где через $\mathscr{E}(\omega_{mn})$ обозначена компонента Фурье от $\mathscr{E}(t)$, принадлежащая частоте ω_{mn}, т. е. величина

$$\mathscr{E}(\omega_{mn}) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\mathscr{E}(t)\,e^{-i\omega_{mn}t}\,dt = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{0}^{T}\mathscr{E}(t)\,e^{-i\omega_{mn}t}\,dt. \tag{87.10}$$

Следовательно, вероятность перехода из E_n в E_m, согласно (87.6), равна

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\,|\,\mathscr{E}(\omega_{mn})\,|^2\cdot|\,\mathbf{ID}_{mn}\,|^2. \tag{87.11}$$

Квадрат компоненты Фурье электрического поля $|\,\mathscr{E}(\omega_{mn})\,|^2$ мы можем выразить через количество протекшей за время T энергии. В самом деле, плотность электромагнитной энергии равна $\frac{\mathscr{E}^2(t)}{4\pi}$ (знаменатель 4π, а не 8π, так как имеется еще равная электрической магнитная энергия). Поток энергии равен $\frac{c\mathscr{E}^2(t)}{4\pi}$ (где c — скорость света). Отсюда вся протекшая через 1 $см^2$ энергия равна

$$E = \frac{c}{4\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\mathscr{E}^2(t)\,dt = \frac{c}{4\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dt\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\mathscr{E}(\omega)\,e^{+i\omega t}\,d\omega\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\mathscr{E}^*(\omega')^{-i\omega' t}\,d\omega'. \tag{87.12}$$

Интегрируя сначала по t и замечая, что

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega-\omega')}\,dt = 2\pi\delta(\omega-\omega'),$$

найдем, что

$$E = \frac{c}{4\pi} 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty}\int \mathscr{E}(\omega)\,\mathscr{E}^*(\omega')\,\delta(\omega-\omega')\,d\omega\,d\omega' =$$

$$= \frac{c}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} |\mathscr{E}(\omega)|^2\,d\omega = c\int_0^{\infty} |\mathscr{E}(\omega)|^2\,d\omega$$

(так как $\mathscr{E}(\omega) = \mathscr{E}^*(-\omega)$ ввиду действительности $\mathscr{E}(t)$). Если через $E(\omega)$ обозначить протекшую энергию на интервал частоты $d\omega$, то

$$E = \int_0^{\infty} E(\omega)\,d\omega;$$

сравнение с предыдущей формулой дает:

$$E(\omega) = c\,|\mathscr{E}(\omega)|^2. \tag{87.13}$$

Таким образом,

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\,|\mathbf{l}\mathbf{D}_{mn}|^2\,\frac{E(\omega_{mn})}{c}. \tag{87.14}$$

Количество протекшей энергии $E(\omega)$ равно, очевидно, плотности лучистой энергии $\rho(\omega)$ на единичный интервал частоты ω, умноженной на скорость света и время протекания энергии T, т. е.

$$E(\omega) = \rho(\omega)\,cT. \tag{87.15}$$

На основании (87.14) и (87.15) мы можем определить вероятность p_{mn} перехода из состояния E_n в E_m в единицу времени. Для этого нужно разделить P_{mn} на время, в течение которого действует свет, т. е. на T:

$$p_{mn} = \frac{P_{mn}}{T}.$$

С помощью (87.15) находим, что вероятность перехода в единицу времени будет равна

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\,|\mathbf{l}\mathbf{D}_{mn}|^2\,\rho(\omega_{mn}). \tag{87.16}$$

Обозначив еще угол между вектором электрического момента $\mathbf{D}_{mn}$ и направлением поляризации светового поля $\mathbf{l}$ через Θ_{mn}, мы получим окончательную формулу для p_{mn} в таком виде:

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\,|\mathbf{D}_{mn}|^2\cos^2\Theta_{mn}\rho(\omega_{mn}). \tag{87.16'}$$

Из этой формулы мы видим, что для вычисления вероятности перехода *достаточно знать матрицу электрического момента* $\mathbf{D}_{mn}$,

целиком определяющуюся свойствами рассматриваемой атомной системы. К этому важнейшему обстоятельству мы еще вернемся в дальнейшем, а теперь установим связь вычисленной нами вероятности p_{mn} с коэффициентами Эйнштейна, рассмотренными в § 5.

§ 88. Коэффициенты излучения и поглощения

Согласно теории Эйнштейна вероятность поглощения кванта света $\hbar\omega = E_m - E_n$, имеющего поляризацию α и распространяющегося в телесном угле $d\Omega$ в 1 *сек* (см. (5.2)), равна

$$dW_a = b^m_{na}\rho_\alpha(\omega,\ \Omega)\,d\Omega. \tag{88.1}$$

Мы же получили вероятность p_{mn} в предположении, что волна плоская, распространяющаяся в некотором вполне определенном направлении. Соответственно этому у нас в формулу для вероятности входит лишь спектральное распределение, а не распределение по углам. Общая связь между $\rho_\alpha(\omega)$ и $\rho_\alpha(\omega,\ \Omega)$ есть

$$\rho_\alpha(\omega) = \int \rho_\alpha(\omega,\ \Omega)\,d\Omega. \tag{88.2}$$

Так как $\rho_\alpha(\omega)$ конечно, а $\rho_\alpha(\omega,\ \Omega)$ в нашем случае отлично от нуля лишь для одного вполне определенного направления, то плотность $\rho_\alpha(\omega,\ \Omega)$ должна в отношении угла Ω носить характер δ-функции:

$$\rho_\alpha(\omega,\ \Omega) = \rho_\alpha(\omega)\,\delta(\Omega). \tag{88.3}$$

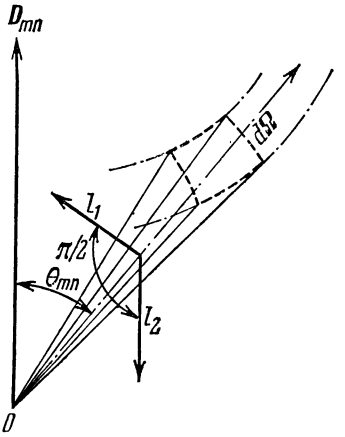


Рис. 70. Выбор независимых поляризаций $\mathbf{l}_1$, $\mathbf{l}_2$.

Интегрируя (88.3) по $d\Omega$ и пользуясь (88.1), находим вероятность поглощения в 1 *сек* для волны, распространяющейся в определенном направлении (без раствора лучей):

$$W_\alpha = b^m_{n\alpha}\rho_\alpha(\omega). \tag{88.4}$$

На основании закона сохранения энергии вероятность поглощения кванта света $\hbar\omega_{mn}$ должна быть равна вероятности перехода атома из состояния E_n в E_m, т. е. $W_\alpha = p_{mn}$. Сравнивая (87.16′) и (88.4), находим, что коэффициент Эйнштейна $b^m_{n\alpha}$ для абсорбции света равен

$$b^m_{n\alpha} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}|\,\mathbf{D}_{mn}\,|^2\cos^2\Theta_{mn}. \tag{88.5}$$

Нам нужно теперь подробнее разобраться в значении той или иной поляризации света. Формула для вероятности перехода p_{mn}

(87.16′) получена в предположении, что свет поляризован в направлении $\mathbf{l}$, образующем угол Θ_{mn} с направлением электрического момента $\mathbf{D}_{mn}$. В коэффициентах же Эйнштейна $b^m_{n\alpha}$ индекс α ($\alpha=1,2$) указывает на принадлежность поляризации к одной из выбранных за независимые $\mathbf{l}_1$ или $\mathbf{l}_2$. Мы можем без всяких ограничений выбрать в качестве первого направления $\mathbf{l}_1$ ($\alpha=1$) направление, перпендикулярное к лучу и лежащее в плоскости луча и вектора $\mathbf{D}_{mn}$, а в качестве второго $\mathbf{l}_2$ ($\alpha=2$) — направление, перпендикулярное к этой плоскости (рис. 70).

Полагая $\mathbf{l}=\mathbf{l}_1$, получаем

$$\Theta_{mn}=\frac{\pi}{2}-\theta_{mn},$$

где θ_{mn} есть угол между вектором поляризации $\mathbf{D}_{mn}$ и направлением распространения поглощаемого излучения. Из (88.5) тогда получаем

$$b^m_{n1}=\frac{4\pi^2}{\hbar^2}\,|\,\mathbf{D}_{mn}\,|^2\sin^2\theta_{mn}. \tag{88.5′}$$

Полагая $\mathbf{l}=\mathbf{l}_2$, получаем $\Theta_{mn}=\frac{\pi}{2}$, т. е.

$$b^m_{n2}=0. \tag{88.5″}$$

Пользуясь формулой (5.11), определяющей отношение коэффициента спонтанного излучения $a^n_{m\alpha}$ к коэффициенту индуцированного излучения $b^n_{m\alpha}=b^m_{n\alpha}$ (см. (5.7)), мы можем написать вероятность dW'_r спонтанного излучения кванта света $\hbar\omega=E_m-E_n$ поляризации α в телесный угол $d\Omega$ в виде

$$dW'_r=a^n_{m\alpha}\,d\Omega=\frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3c^3}\,b^n_{m\alpha}\,d\Omega=\frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3c^3}\,b^m_{n\alpha}\,d\Omega, \tag{88.6}$$

где $\omega=\frac{E_m-E_n}{\hbar}=\omega_{mn}$. На основании (88.6) и (88.5′) получаем

$$dW'_{r1}=\frac{\omega^3_{mn}}{2\pi c^3\hbar}\,|\,\mathbf{D}_{mn}\,|^2\sin^2\theta_{mn}\,d\Omega \tag{88.7}$$

для света, поляризованного параллельно $\mathbf{l}_1$, и

$$dW'_{r2}=0 \tag{88.7′}$$

для света, поляризованного параллельно $\mathbf{l}_2$.

Чтобы получить полную вероятность спонтанного излучения при переходе из состояния E_m в состояние E_n, нужно проинтегрировать dW'_{r1} по всем направлениям распространения. Производя это интегрирование, получаем

$$W'_{r1}=\frac{4\omega^3_{mn}}{3\hbar c^3}\,|\,\mathbf{D}_{mn}\,|^2. \tag{88.8}$$

Если уровни E_m и E_n вырождены, то одна и та же частота ω_{mn} может излучаться путем различных переходов из E_m в E_n. Суммируя (88.8) по всем этим переходам, мы получим полную вероятность излучения частоты ω_{mn} в 1 *сек*. Мы ее обозначим через

$$A_m^n = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} \sum |\mathbf{D}_{mn}|^2. \tag{88.9}$$

Величину A_m^n называют также коэффициентом Эйнштейна *для спонтанного излучения частоты* ω_{mn}. Наряду с A_m^n вводят соответствующий коэффициент для поглощения изотропного, неполяризованного излучения частоты ω_{mn}:

$$B_n^m = \frac{1}{8\pi f_n} \sum \int_{4\pi} b_{n\alpha}^m \, d\Omega, \tag{88.10}$$

где сумма взята по обеим поляризациям ($\alpha = 1, 2$) и по всем переходам из уровня E_n в уровень E_m. Величина f_n означает степень вырождения уровня E_n. Интеграл взят по всем направлениям распространения света. Подобным же образом можно ввести коэффициент B_m^n для индуцированного излучения

$$B_m^n = \frac{1}{8\pi f_m} \sum \int_{4\pi} b_{m\alpha}^n \, d\Omega, \tag{88.10'}$$

где f_m — степень вырождения уровня E_m. Пользуясь свойствами $b_{m\alpha}^n$, $b_{n\alpha}^m$ и $a_{m\alpha}^n$, легко доказать, что

$$f_m B_m^n = f_n B_n^m, \quad A_m^n = \frac{\hbar\omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3} B_m^n. \tag{88.11}$$

Величина A_m^n определяет продолжительность жизни атома в возбужденном состоянии.

Если к моменту времени t мы имеем N_m атомов, находящихся в возбужденном состоянии E_m, то среднее число атомов, спонтанно переходящих в нижнее состояние E_n, будет за время dt равно

$$dN_m = -A_m^n N_m \, dt,$$

откуда

$$N_m = N_m^0 e^{-A_m^n t} = N_m^0 e^{-\frac{t}{\tau_{mn}}}, \tag{88.12}$$

где

$$\tau_{mn} = \frac{1}{A_m^n}. \tag{88.13}$$

Из этих формул следует, что τ_{mn} есть средняя продолжительность жизни атома в возбужденном состоянии E_m.

Из (88.9) получаем

$$\tau_{mn} = \frac{3c^3 h}{4\omega_{mn}^3 \sum |\mathbf{D}_{mn}|^2}. \tag{88.14}$$

Оценим эту величину для видимого света $\omega_{mn} \approx 4 \cdot 10^{15}$; $\mathbf{D}_{mn}$ по порядку величины равно $-ea$, где a — размеры атома, так что $|\mathbf{D}_{mn}| \approx 2 \cdot 10^{-18}$. Отсюда находим $\tau_{mn} \approx 10^{8}$ *сек*, т. е. $\tau_{mn} \gg T_{mn} = \frac{2\pi}{\omega_{mn}} \approx 10^{-15}$ *сек* [1]).

Вычислим теперь среднюю энергию, излучаемую в 1 *сек* в элемент телесного угла $d\Omega$ при переходе $m \to n$. Так как при каждом переходе излучается энергия $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$, то средняя энергия, излучаемая в угол $d\Omega$, будет за 1 *сек* (обозначим ее через $d\left(\frac{dE}{dt}\right)$)

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = dW'_r \hbar\omega_{mn} = \frac{\omega_{mn}^4}{2\pi c^3} |\mathbf{D}_{mn}|^2 \sin^2\theta_{mn}\, d\Omega, \qquad (88.15)$$

а полное излучение за 1 *сек* получим, интегрируя по всем углам Ω:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} |\mathbf{D}_{mn}|^2. \qquad (88.16)$$

Как распределение излучаемой энергии по углам (88.15), так и полная энергия, излучаемая в 1 *сек*, совпадают с соответствующими формулами для классического осциллятора, обладающего собственной частотой $\omega_0 = \omega_{mn}$ и средним электрическим моментом:

$$\overline{(\mathbf{D}_{кл})^2} = 2 |\mathbf{D}_{mn}|^2. \qquad (88.17)$$

Кроме того, и поляризация света такая же, как у классического осциллятора (именно, излучается свет лишь с поляризацией $\mathbf{l}_1$, см. рис. 66).

Формула (88.12) для числа переходов в нижнее состояние должна быть изменена в том случае, когда возбужденный атом находится в поле излучения, когерентного с его спонтанным излучением. Действительно, согласно теории квантового излучения Эйнштейна (см. § 5), в этом случае будет иметь место дополнительное, индуцированное излучение. В соответствии с формулой (5.3) следует написать вместо (88.12)

$$dN_m = -\left[A_m^n + B_m^n \rho(\omega)\right] N_m\, dt, \qquad (88.18)$$

где $\rho(\omega)$ есть плотность внешнего излучения частоты $\omega = \omega_{nm}$. Пользуясь (88.11), получим

$$dN_m = -A_m^n N_m \left[1 + \frac{\rho(\omega)}{\rho_0(\omega)}\right] dt, \qquad (88.19)$$

где $\rho_0(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$. Из (88.19) видно, что число излучений существенно возрастает, если $\rho(\omega) \gg \rho_0(\omega)$. Этот эффект усиления света используется в современных лазерах.

---

[1]) Именно это обстоятельство позволяет рассматривать возбужденные состояния атома как стационарные (по крайней мере приближенно). Ср. § 113.

§ 89. Принцип соответствия

Рассмотрим излучение заряженной частицы (заряд $-e$), движущейся согласно законам классической механики. Для простоты ограничимся случаем одного измерения. Период движения пусть будет $\tau_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$. Обозначая координату частицы через $x(t)$, мы разложим ее в ряд Фурье

$$x(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x_k e^{i\omega_k t}, \tag{89.1}$$

$$\omega_k = \omega_0 k, \quad k = \pm 1, \pm 2, \ldots, \quad x_k = x^*_{-k};$$

ω_0 будет основной частотой, а ω_k — частотами обертонов. Полагая

$$x_k = |x_k| e^{i\varphi_k}, \tag{89.2}$$

мы можем записать (89.1) в форме

$$x(t) = \sum_{k=1}^{\infty} 2|x_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k). \tag{89.1'}$$

Электрический момент частицы D равен $ex(t)$, т. е.

$$D(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} D_k e^{i\omega_k t} = \sum_{k=1}^{\infty} 2|D_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k), \tag{89.3}$$

где

$$D_k = ex_k.$$

Интенсивность излучения частоты ω_k, его распределение в пространстве и его поляризация определяются членом

$$D_{\text{кл}} = 2|D_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k). \tag{89.4}$$

Средняя энергия, излучаемая таким диполем в телесный угол $d\Omega$, равна

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_k^4}{c^3} \overline{(D_{\text{кл}})^2} \sin^2\theta \, d\Omega, \tag{89.5}$$

а полное излучение равно

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2\omega_k^4}{3c^3} \overline{(D_{\text{кл}})^2}, \tag{89.6}$$

где

$$\overline{(D_{\text{кл}})^2} = 4|D_k|^2 \overline{[\cos(\omega_k t + \varphi_k)]^2} = 2|D_k|^2. \tag{89.7}$$

Таким образом, мы получаем вместо (89.5) и (89.6)

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = \frac{\omega_k^4}{2\pi c^3} |D_k|^2 \sin^2\theta \, d\Omega, \tag{89.5'}$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4\omega_k^4}{3c^3} |D_k|^2. \tag{89.6'}$$

Из сопоставления этих формул с (88.15) и (88.16) следует, что матричный элемент электрического момента $\mathbf{D}_{mn}$ является полным аналогом классических компонент Фурье. Эту аналогию мы можем продолжить, если рассмотрим изменение по времени электрических моментов $\mathbf{D}_{mn}$, взяв их в гайзенберговском представлении. Мы считали $\mathbf{D}_{mn}$ не зависящим от времени и зависимость от времени переносили на волновые функции. Напротив, можно считать волновые функции не зависящими от времени, а зависимость от времени перенести на операторы (матрицы), как это было в общем виде для любой механической величины пояснено в § 42. Тогда мы имеем

$$\mathbf{D}_{mn}(t) = \mathbf{D}_{mn}(0)\, e^{i\omega_{mn}t} = \mathbf{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}. \tag{89.8}$$

Соответствующее представление в классической теории означает, что временные множители $e^{i\omega_k t}$ в (89.3) мы включаем в D_k:

$$D_k(t) = D_k(0)\, e^{i\omega_k t} = D_k e^{i\omega_k t}. \tag{89.8'}$$

Таким образом, классически движущаяся частица в отношении излучаемого ею поля может быть характеризована однорядной последовательностью гармонически колеблющихся диполей (89.8'):

$$D_1 e^{i\omega_1 t}, \quad D_2 e^{i\omega_2 t}, \quad \ldots, \quad D_n e^{i\omega_n t}, \quad \ldots \tag{89.9}$$

с частотами

$$\omega_1 = \omega_0, \quad \omega_2 = 2\omega_0, \quad \ldots, \quad \omega_n = n\omega_0, \quad \ldots, \tag{89.9'}$$

представляющими основной тон и обертоны системы.

Квантовая же система характеризуется в отношении излучения также совокупностью гармонически колеблющихся диполей, но образующих гораздо более богатое многообразие. Именно, всю совокупность этих осцилляторов можно представить матрицей электрического момента

$$\mathbf{D}(t) = \begin{vmatrix} \mathbf{D}_{11} & \mathbf{D}_{12}e^{i\omega_{12}t} & \ldots & \mathbf{D}_{1n}e^{i\omega_{1n}t} & \ldots \\ \mathbf{D}_{21}e^{i\omega_{21}t} & \mathbf{D}_{22} & \ldots & \mathbf{D}_{2n}e^{i\omega_{2n}t} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \mathbf{D}_{m1}e^{i\omega_{m1}t} & \mathbf{D}_{m2}e^{i\omega_{m2}t} & \ldots & \mathbf{D}_{mn}e^{i\omega_{mn}t} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} \tag{89.10}$$

с частотами

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}, \tag{89.10'}$$

также образующими матрицу

$$\omega = \begin{vmatrix} 0 & \omega_{12} & \ldots & \omega_{1n} & \ldots \\ \omega_{21} & 0 & \ldots & \omega_{2n} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \omega_{m1} & \omega_{m2} & \ldots & \omega_{mn} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}. \tag{89.10''}$$

Диагональные элементы $\mathbf{D}_{nn}(t)$ матрицы $\mathbf{D}(t)$ не зависят от времени, так как $\omega_{nn}=0$, и представляют собой средний электрический момент атома в n-м квантовом состоянии. Недиагональные элементы определяют излучение атома и колеблются с боровскими частотами.

Таким образом, мы приходим к комбинационному принципу Ритца, выраженному в (89.10″), согласно которому частоты атомов выражаются как разности термов $\frac{E_m}{\hbar}$, в противоположность выводу классической теории о кратности всех частот ω_k некоторой основной частоте ω_0.

Еще задолго до квантовой механики Н. Бор высказал предположение, согласно которому амплитуды классических осцилляторов $\mathbf{D}_n$ могут служить для определения интенсивностей и поляризации излучения квантовых систем. Это предположение носило название принципа соответствия. Однако до создания квантовой механики применение этого принципа было весьма неоднозначно и, по меньшей мере, двусмысленно. В самом деле, в теории Бора квантовые движения представлялись как движения по квантованным орбитам. Классические амплитуды $\mathbf{D}_n$ относятся к движению по какой-либо одной определенной орбите. Они будут получены, если мы разложим в ряд Фурье радиус-вектор $\mathbf{r}(t)$ частицы, движущейся по n-й орбите. Излучение же происходит при переходе из одного квантового состояния в другое, говоря на языке старой боровской теории, при переходе с одной орбиты (n) на другую (m). Какое из двух движений следует разложить в ряд Фурье, чтобы получить коэффициенты Фурье $\mathbf{D}_k$, определяющие излучение, — на это нельзя было дать ответа.

Однако применение принципа соответствия к переходам между уровнями с большими квантовыми числами ($n \gg 1$), сопровождающимися малыми изменениями квантового числа ($|n-m|=|k| \ll n$), было вполне рационально. При больших квантовых числах n квантовые орбиты лежат очень близко друг к другу, образуя практически почти непрерывную последовательность классических неквантованных орбит. Для переходов между такими орбитами, поскольку изменение числа n мало́, можно было однозначно пользоваться принципом соответствия, считая, что интенсивность излучения определяется классическими компонентами Фурье $\mathbf{D}_k$, поскольку ввиду малого различия в n-й и m-й орбите безразлично, какое из этих двух движений подвергнуть разложению на гармонические составляющие для определения амплитуд отдельных тонов и обертонов, т. е. величин $\mathbf{D}_k$.

Существенным затруднением для теории Бора являлась невозможность вычислить интенсивность излучения для малых квантовых чисел и для больших их изменений. В этой типично квантовой области переходов принцип соответствия отказывался служить, и попытки распространить его и на малые значения n вели к двусмысленным результатам, в лучшем случае позволявшим сделать не количественные, а лишь качественные высказывания о характере излучения.

Ранее мы, исходя из теории Эйнштейна, пришли к заключению, что квантовая система поглощает и излучает, как совокупность классических гармонических осцилляторов с компонентами Фурье электрического момента, равными $\mathbf{D}_{mn}e^{i\omega_{mn}t}$. Следовательно, для вычисления поглощения или излучения света квантовой системой нужно вычислить поглощение или излучение классических

осцилляторов с моментами $\mathbf{D}_{mn}e^{i\omega_{mn}t}$. Вычислив энергию, поглощаемую или излучаемую в 1 *сек*, и разделив ее на величину поглощаемого или излучаемого кванта света $\hbar\omega = E_m - E_n$, мы получим вероятность соответствующего квантового перехода в 1 *сек*.

Это утверждение может рассматриваться как современная форма принципа соответствия между квантовой и классической теорией излучения.

§ 90. Правила отбора для дипольного излучения

Может оказаться, что некоторые из электрических моментов $\mathbf{D}_{mn}$ равны нулю. Тогда переход $m \to n$ под действием света не реализуется и соответствующая частота ω_{mn} не поглощается и не излучается, несмотря на то, что уровни E_m и E_n существуют. В таком случае говорят о правиле отбора, т. е. о правиле, которое как бы отбирает из числа всех мыслимых переходов $E_m \rightleftarrows E_n$ только некоторые, в действительности реализующиеся. Следует иметь в виду, что переход невозможен лишь под действием таких возмущений W, матричные элементы которых пропорциональны $\mathbf{D}_{mn}$. Так, например, какой-нибудь переход $m \rightleftarrows n$, невозможный под действием света, вполне может быть реализован в результате столкновения с электроном.

Сейчас мы рассмотрим свойства матриц $\mathbf{D}_{mn}$ для важнейших случаев и выведем правила отбора для поглощения и излучения света.

А. Правила отбора для осциллятора

Пусть мы имеем осциллятор с массой μ, собственной частотой ω_0 и зарядом e. Квантовые уровни E_n такого осциллятора определяются формулой

$$E_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{90.1}$$

Элементы матрицы электрического момента должны равняться

$$D_{mn} = ex_{mn}e^{i\omega_{mn}t} = ex_{mn}e^{i\omega_0(m-n)t}, \tag{90.2}$$

где x_{mn} суть элементы матрицы координаты. В § 48 мы вычислили матрицу координаты и нашли, что элементы ее отличны от нуля лишь для $m = n \pm 1$. Поэтому мы получаем правило отбора

$$D_{mn} \neq 0 \text{ лишь при } m = n \pm 1, \tag{90.3}$$

а соответствующие частоты будут равны $\omega_{mn} = \omega_0(m-n) = \pm\omega_0$, т. е. собственной частоте осциллятора.

Пользуясь (48.9) и обозначая $D_0 = ex_0 = e\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}$, мы можем написать матрицу $D(t)$ в гайзенберговском представлении в виде

$$D(t) = \begin{vmatrix} 0 & D_0 e^{i\omega_0 t}\sqrt{1/2} & 0 & 0 \dots \\ D_0 e^{-i\omega_0 t}\sqrt{1/2} & 0 & D_0 e^{i\omega_0 t}\sqrt{2/2} & 0 \dots \\ 0 & D_0 e^{-i\omega_0 t}\sqrt{2/2} & 0 & D_0 e^{i\omega_0 t}\sqrt{3/2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (90.4)$$

Таким образом, *осциллятор может поглощать и излучать только собственную частоту* ω_0 (так же, как и в классической механике).

Установленное правило отбора справедливо не всегда. Мы должны вспомнить, что наши расчеты взаимодействия со светом базировались на предположении, что длина волны света λ гораздо больше размеров системы a. Только при этом условии взаимодействие со светом выражается через матрицу электрического момента. Размеры осциллятора определяются его амплитудой. По порядку величины они равны $\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}\sqrt{n+\frac{1}{2}}$. Поэтому правило отбора (90.3) применимо лишь при условии

$$\lambda \gg \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}} \cdot \sqrt{n+\frac{1}{2}}, \quad (90.5)$$

т. е. для не слишком больших амплитуд колебания.

Следует заметить, что реальные осцилляторы при больших амплитудах колебания (большие n) становятся ангармоническими, и это уже само по себе может служить причиной нарушения простого правила отбора.

Б. Правила отбора для оптического электрона атома

Рассмотрим матрицу электрического момента для электрона, движущегося в поле центральных сил. В этом случае волновые функции стационарных состояний имеют вид

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}. \quad (90.6)$$

Нам нужно вычислить матрицу электрического момента относительно этой системы функций. Так как матрицы компонент электрического момента отличаются от матриц координат электрона только множителем $-e$, то мы будем вычислять эти последние. Кроме того, оказывается удобным вычислять матрицы не от x, y, z, а от комбинаций

$$\xi = x + iy = r\sin\theta \cdot e^{i\varphi}, \quad \eta = x - iy = r\sin\theta \cdot e^{-i\varphi}, \quad \zeta = z. \quad (90.7)$$

Пользуясь функциями (90.6), получаем

$$\left.\begin{aligned}
\xi_{nlm,\,n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl}R_{n'l'}r^3\,dr\int_0^\pi P_l^m\cdot P_{l'}^{m'}\sin^2\theta\,d\theta\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi+i\varphi}\,d\varphi,\\
\eta_{nlm,\,n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl}R_{n'l'}r^3\,dr\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'}\sin^2\theta\,d\theta\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi-i\varphi}\,d\varphi,\\
z_{nlm,\,n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl}R_{n'l'}r^3\,dr\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'}\sin\theta\cos\theta\,d\theta\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi}\,d\varphi.
\end{aligned}\right\} \tag{90.8}$$

Интегралы по φ берутся, очевидно, сразу:

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi\pm i\varphi}\,d\varphi = 2\pi\delta_{m'\mp1,\,m},\qquad \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi}\,d\varphi = 2\pi\delta_{m',\,m}. \tag{90.9}$$

Вводя обозначения

$$\int_0^\infty R_{nl}R_{n'l'}r^3\,dr = I_{nl,\,n'l'}, \tag{90.10}$$

$$\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'}\sin^2\theta\,d\theta = S_{ll'}^{mm'}, \tag{90.11}$$

$$\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'}\sin\theta\cos\theta\,d\theta = C_{ll'}^{mm'}, \tag{90.12}$$

мы можем переписать матричные элементы (90.8) в виде

$$\xi_{nlm,\,n'l'm'} = 2\pi I_{nl,\,n'l'}\cdot S_{ll'}^{mm'}\cdot\delta_{m,\,m'-1}, \tag{90.13}$$

$$\eta_{nlm,\,n'l'm'} = 2\pi I_{nl,\,n'l'}\cdot S_{ll'}^{mm'}\cdot\delta_{m,\,m'+1}, \tag{90.14}$$

$$z_{nlm,\,n'l'm'} = 2\pi I_{nl,\,n'l'}\cdot C_{ll'}^{mm'}\cdot\delta_{m,\,m'}. \tag{90.15}$$

Эти формулы дают нам сразу правила отбора для изменения магнитного числа m. Матричные элементы ξ отличны от нуля лишь для $m'=m+1$, элементы η для $m'=m-1$ и элементы z для $m'=m$. Таким образом, возможны лишь переходы, при которых магнитное число изменяется по правилу

$$m'-m=\pm1 \text{ или } 0.$$

Исследуя интегралы $S_{ll'}^{mm'}$ и $C_{ll'}^{mm'}$, мы можем установить еще правило отбора для орбитального квантового числа l. Для этого следует установить условия, при которых эти интегралы не обращаются в нуль. Рассмотрим сначала интеграл $C_{ll'}^{mm'}$. Нас интересует

лишь тот случай, когда $m' = m$:

$$C_{ll'}^{mm} = \int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^m \cos\theta \sin\theta \, d\theta. \tag{90.16}$$

Вводя переменную $x = \cos\theta$, получим

$$C_{ll'}^{mm} = \int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x) \, x \, dx. \tag{90.16'}$$

На основании свойств сферических функций имеем

$$xP_l^m(x) = a_{lm} P_{l+1}^m(x) + b_{lm} P_{l-1}^m(x), \tag{90.17}$$

где a_{lm} и b_{lm} — некоторые коэффициенты [1]).

Имея в виду, что функции P_l^m ортогональны между собой, и подставляя (90.17) в (90.16'), найдем, что $C_{ll'}^{mm}$ имеет вид

$$C_{ll'}^{mm} = a_{lm}\delta_{l', l+1} + b_{lm}\delta_{l', l-1}, \tag{90.18}$$

и, следовательно, $C_{ll'}^{mm}$ не равны нулю при $l' = l \pm 1$.

Подобным же образом для интегралов $S_{ll'}^{mm'}$ (90.11) получаем (при $m' = m \pm 1$)

$$S_{l, l'}^{m, m\pm 1} = \int_{-1}^{+1} P_{l'}^{m\pm 1}(x) \sqrt{1-x^2} \, P_l^m(x) \, dx. \tag{90.16''}$$

Пользуясь формулой для сферических функций [2])

$$(1-x^2)^{1/2} P_l^m(x) = \alpha_{lm} P_{l-1}^{m-1}(x) + \beta_{lm} P_{l+1}^{m-1}(x), \tag{90.17'}$$

получим, что

$$S_{l, l'}^{m, m+1} = \alpha_{lm}\delta_{l-1, l'} + \beta_{lm}\delta_{l+1, l'}. \tag{90.19}$$

Применяя предыдущую формулу для $(1-x^2)^{1/2} P_{l'}^{m-1}(x)$, подобным же образом найдем

$$S_{l, l'}^{m, m-1} = \alpha_{l, m-1}\delta_{l, l'-1} + \beta_{l, m-1}\delta_{l, l'+1}. \tag{90.19'}$$

Эти формулы показывают, что $S_{ll'}^{mm'} \neq 0$ лишь для $l' = l \pm 1$.

Таким образом, мы получаем правило отбора для орбитального квантового числа

$$l' - l = \pm 1. \tag{90.20}$$

Правил отбора для радиального числа $n_r = n - l - 1$ не существует. Последнее найденное нами правило отбора показывает, что оптические переходы (для $\lambda \gg a$, т. е. для дипольного

[1]) См. дополнение V, формулу (30).
[2]) См. дополнение V, формулу (31).

излучения) возможны лишь между состояниями, являющимися соседними в отношении изменения вращательного момента $M^2 = \hbar^2 l(l+1)$.

Мы объяснили, что в спектроскопии состояние с $l=0$ называют s-термом, состояние с $l=1$ — p-термом, состояние с $l=2$ — d-термом и т. д. Спектроскопистам было давно известно, что оптические переходы совершаются лишь между s- и p-, p- и d-, d- и f-термами. Как мы видим, квантовая механика дает объяснение этому факту: только для таких переходов электрические моменты (диполи) $\mathbf{D}_{mn}$ отличны от нуля.

Рассмотрим подробнее правило отбора для магнитного числа m в применении к простому эффекту Зеемана. В § 62 нами было установлено, что квантовые уровни атомов в магнитном поле расщепляются, причем если поле $\mathcal{H}$ направлено по оси OZ, то a priori возможные частоты излучения определяются из формулы (62.15)

$$\omega_{nlm,\ n'l'm'} = \omega_0 + O_L(m'-m), \tag{90.21}$$

где ω_0 — частота в отсутствие поля $\mathcal{H}$. Соответствующие состояниям E_{nlm} функции равны ψ_{nlm} (90.6) (атом в магнитном поле в первом приближении не деформируется). Поэтому и матричные элементы $\mathbf{D}_{nlm,\ n'l'm'}$ останутся такими же, как и в отсутствие внешнего поля $\mathcal{H}$. Поэтому мы можем применить к оптическим переходам, при наличии магнитного поля, правила отбора, выведенные нами в предположении отсутствия какого-либо внешнего поля. На основании этих правил следует, что возможно излучение и поглощение не всех частот, предписываемых формулой (90.21), а только трех:

$$\omega = \omega_0 \pm O_L, \text{ если } m'-m = \pm 1, \text{ и } \omega = \omega_0, \text{ если } m' = m, \tag{90.22}$$

Это — как раз то расщепление (нормальный триплет Зеемана), которое мы уже обсуждали в § 62. Установим теперь поляризацию соответствующих спектральных линий.

Для несмещенной линии ($m'=m$) отличен от нуля лишь электрический момент по оси OZ. Следовательно, излучение несмещенной частоты обусловлено диполем, направленным вдоль магнитного поля $\mathcal{H}$. Электрический вектор излучения диполя лежит в одной плоскости с самим диполем. Поэтому излучение частоты будет поляризовано так, что плоскость поляризации будет проходить через направление магнитного поля. Для $m'=m+1$ матричные элементы z и η равны нулю (см. (90.13), (90.14) и (90.15)). На основании (90.7) тогда получаем

$$y_{nlm,\ n'l',\ m+1} = x_{nlm,\ n'l',\ m+1} \cdot e^{-i\frac{\pi}{2}}. \tag{90.23}$$

Подобным же образом для $m'=m-1$ получим

$$y_{nlm,\ n'l',\ m-1} = x_{nlm,\ n'l',\ m-1} \cdot e^{+i\frac{\pi}{2}}. \tag{90.23'}$$

Эти формулы показывают, что фаза диполя по оси OY смещена на $\pm\frac{\pi}{2}$ по сравнению с фазой диполя по оси OX. Поэтому переход $m \to m+1$ соответствует возбуждению колебаний, поляризованных по правому, а переход $m \to m-1$ — по левому кругу. Соответственно этому излучение с частотой $\omega = \omega_0 + O_L$ поляризовано по правому кругу, а с $\omega = \omega_0 - O_L$ — по левому.

Таким образом, и частоты, и поляризации для простого эффекта Зеемана согласно квантовой теории таковы же, как и по классической теории Лоренца. Преимущество квантовой теории в этом вопросе заключается в том, что она позволяет помимо этих выводов дать относительную (а если сформулированы условия возбуждения, то и абсолютную) величину интенсивностей для всех компонент зеемановского триплета: $\omega = \omega_0$, $\omega_0 \pm O_L$.

§ 91. Интенсивности в спектре излучения

Если атом находится в возбужденном состоянии (m), то возможен спонтанный переход атома на нижний уровень (n) с излучением кванта света $\hbar\omega_{mn}$. В § 88 мы получили выражение для энергии $\frac{dE}{dt}$, излучаемой возбужденным атомом в единицу времени (88.16). Чтобы получить полную наблюдаемую интенсивность излучения, следует умножить эту величину на число атомов N_m, находящихся в возбужденном состоянии (m). Это число зависит от условий возбуждения. Если, например, возбуждение тепловое и светящееся вещество находится в тепловом равновесии при температуре T, то

$$N_m = C(T)\, e^{-\frac{E_m}{kT}}, \tag{91.1}$$

где C — некоторая функция температуры, зависящая от рода излучателей. Если возбуждение производится ударами электронов и реализовано равновесие, то число N_m найдется из условий этого равновесия: число переходов в 1 *сек* в возбужденные состояния под влиянием ударов электронов должно равняться числу переходов в 1 *сек* в низшие состояния, происходящих благодаря спонтанному излучению и отчасти благодаря столкновениям с электронами.

В общем случае, не уточняя вида N_m, можно написать для интенсивности I_{mn} излучения частоты ω_{mn}, вызванного переходом из состояния (m) в состояние (n):

$$I_{mn} = N_m \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} |\mathbf{D}_{mn}|^2. \tag{91.2}$$

§ 92. Дисперсия

Задачей теории дисперсии является расчет рассеяния света. При взаимодействии со средой свет не только поглощается, но и рассеивается, меняя направление своего распространения, а в общем случае — и частоту.

Одной из наиболее простых задач теории дисперсии является вычисление показателя преломления для газа. Согласно классической теории поля, по известному соотношению Максвелла, показатель преломления среды n равен $\sqrt{\varepsilon}$, где ε — диэлектри-

ческая постоянная. Диэлектрическая постоянная в свою очередь связана с поляризуемостью среды α соотношением $\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$ так, что

$$n^2 - 1 = 4\pi\alpha. \tag{92.1}$$

Если N — число атомов в 1 $см^3$, а β — коэффициент поляризуемости отдельного атома, то $\alpha = \beta N$ и, следовательно,

$$n^2 - 1 = 4\pi N\beta. \tag{92.2}$$

Коэффициент атомной поляризуемости β определяется из формулы

$$\mathbf{p} = \beta\mathscr{E}, \tag{92.3}$$

где $\mathbf{p}$ есть электрический момент атома, а $\mathscr{E}$ — переменное электрическое поле световой волны. Задача сводится к вычислению β.

В классической теории оптический электрон рассматривался как частица, движущаяся под влиянием квазиупругой силы. Соответственно этому предположению для коэффициента поляризуемости β получалось выражение

$$\beta = \frac{e^2}{\mu}\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}, \tag{92.4}$$

где e — заряд электрона, μ — его масса, ω_0 — собственная частота оптического электрона, а ω — частота внешнего поля [1]). Если в атоме имеются электроны, обладающие различными собственными частотами $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_k, \ldots$, и число электронов с частотой ω_k есть f_k, то вместо (92.4) следует иметь в виду более общую формулу

$$\beta = \frac{e^2}{\mu}\sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \tag{92.5}$$

Число f_k можно также рассматривать как число осцилляторов в атоме, обладающих собственной частотой ω_k. Формула правильно описывает дисперсию в смысле зависимости β (а стало быть, и показателя преломления) от частоты падающего света ω. Однако удивительным образом опыт приводил к тому, что числа f_k оказывались меньшими единицы.

Мы перейдем теперь к изложению квантовой теории дисперсии, которая приводит для когерентного рассеяния к той же формуле (92.5), что и классическая теория. Но при этом величины f_k уже не являются числами электронов k-го сорта, а имеют совсем другой смысл. Поэтому мы будем называть f_k иначе, а именно, согласно установившейся терминологии, — силой осциллятора.

---

[1]) См. Г. С. Ландсберг, Оптика, «Наука», 1976.

Квантовая теория позволяет вычислить силы осцилляторов f_k в полном согласии с опытными данными.

Задача о дисперсии света в квантовой теории может быть поставлена в полную параллель с квантовой теорией излучения и поглощения света. Подобно тому, как в этих последних случаях разыскивается вероятность поглощения или излучения кванта света, так и в случае дисперсии можно искать вероятность того, что первоначальный квант света (падающий пучок) изменит в результате взаимодействия с атомом направление своего импульса, а в общем случае и свою энергию.

Мы, однако, базируясь на принципе соответствия, пойдем более простым и более близким классической теории путем. Именно, мы найдем электрический момент $\mathbf{p}(t)$, который возникает в атоме, находящемся в переменном поле световой волны. Свет мы будем предполагать монохроматическим, частоты ω. Ограничиваясь опять случаем, когда длина волны λ много больше размеров квантовой системы a, мы можем написать электрическое поле световой волны $\mathscr{E}(t)$ внутри системы (атома или молекулы) в виде

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 \cos \omega t. \tag{92.6}$$

Пусть атом до включения светового поля находился на одном из своих квантовых уровней E_n, собственная функция, соответствующая этому состоянию, пусть будет $\psi_n^0(\mathbf{r}, t)$.

При наличии светового поля состояние атома будет иным (в нем будут возникать вынужденные колебания). Пусть это состояние описывается функцией $\psi_n(\mathbf{r}, t)$. Эта функция должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \hat{H}^0 \psi_n + \hat{W} \psi_n, \tag{92.7}$$

где $\hat{H}^0$ есть оператор полной энергии системы (в отсутствие светового поля), а $\hat{W}$ — возмущение, вызываемое световой волной. Согласно (92.6) $\hat{W}$ равняется

$$\hat{W} = e(\mathscr{E}_0 \mathbf{r}) \cos \omega t. \tag{92.8}$$

Для решения уравнения (92.7) представим ψ_n в виде

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n^0(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} + u_n(\mathbf{r}) e^{-i(\omega_n - \omega)t} + v_n(\mathbf{r}) e^{-i(\omega_n + \omega)t}, \tag{92.9}$$

где $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$, а u_n и v_n суть искомые поправки к ψ_n^0. Функция ψ_n^0 есть функция стационарного состояния невозмущенной системы

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n \psi_n^0. \tag{92.10}$$

Подставим (92.9) в уравнение (92.7) и в первом приближении пренебрежем произведениями Wu_n, Wv_n (так как эти члены будут пропорциональны $\mathscr{E}^2$ и уже относятся ко второму приближению). Тогда мы получим

$$\hbar(\omega_n-\omega)u_ne^{i\omega t}+\hbar(\omega_n+\omega)v_ne^{-i\omega t}=\hat{H}^0u_ne^{i\omega t}+\hat{H}^0v_ne^{-i\omega t}+ \\ +e(\mathscr{E}_0\mathbf{r})\frac{e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}}{2}\psi_n^0. \qquad (92.11)$$

Приравнивая здесь коэффициенты при компонентах Фурье, мы получим уравнения для u_n и v_n:

$$\hbar(\omega_n-\omega)u_n=\hat{H}^0u_n+\frac{e(\mathscr{E}_0\mathbf{r})}{2}\psi_n^0, \qquad (92.12)$$

$$\hbar(\omega_n+\omega)v_n=\hat{H}^0v_n+\frac{e(\mathscr{E}_0\mathbf{r})}{2}\psi_n^0. \qquad (92.12')$$

Для решения этих уравнений разложим u и v в ряды по ортогональным функциям ψ_n^0:

$$u_n=\sum_l A_{nl}\psi_l^0, \qquad (92.13)$$

$$v_n=\sum_l B_{nl}\psi_l^0. \qquad (92.13')$$

Подставляя эти выражения для u_n и v_n в (92.12) и (92.12') и имея в виду, что функции ψ_l^0 удовлетворяют уравнению $\hat{H}^0\psi_l^0=E_l\psi_l^0$, мы находим

$$\hbar\sum A_{nl}(\omega_n-\omega_l-\omega)\psi_l^0=e\frac{(\mathscr{E}_0\mathbf{r})}{2}\psi_n^0, \qquad (92.14)$$

$$\hbar\sum_l B_{nl}(\omega_n-\omega_l+\omega)\psi_l^0=e\frac{(\mathscr{E}_0\mathbf{r})}{2}\psi_n^0. \qquad (92.14')$$

Умножим эти уравнения на ψ_k^{0*} и проинтегрируем по всему пространству. Тогда в силу ортогональности функций ψ_l^0, ψ_k^{0*} получим

$$\hbar(\omega_n-\omega_k-\omega)A_{nk}=\frac{e}{2}\int\psi_k^{0*}(\mathscr{E}_0\mathbf{r})\psi_n^0\,dv, \qquad (92.15)$$

$$\hbar(\omega_n-\omega_k+\omega)B_{nk}=\frac{e}{2}\int\psi_k^{0*}(\mathscr{E}_0\mathbf{r})\psi_n^0\,dv. \qquad (92.15')$$

Отсюда находим A_{nk} и B_{nk}:

$$A_{nk}=-\frac{\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}}{2\hbar(\omega_{nk}-\omega)}, \qquad (92.16)$$

$$B_{nk}=-\frac{\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}}{2\hbar(\omega_{nk}+\omega)}, \qquad (92.16')$$

где

$$\omega_{nk}=\omega_n-\omega_k=\frac{E_n-E_k}{\hbar}$$

суть собственные частоты атома, а $\mathbf{D}_{kn}$ есть матричный элемент вектора электрического момента.

Из (92.16) и (92.16′) следует, что примененный нами метод решения уравнений (92.14) и (92.14′) пригоден лишь тогда, когда частота падающего света ω не совпадает ни с одним из собственных частот атома ω_{nk}, т. е. вдали от резонанса. Необходимая степень удаления от $\omega=\omega_{nk}$ определяется условием

$$|\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}| \ll 2\hbar\,|\,\omega_{nk} \pm \omega\,|.$$

Только при этом условии A_{nk} и $B_{nk} \ll 1$. Чтобы получить и область резонанса, необходимо учитывать затухание осцилляторов $\mathbf{D}_{kn}e^{i\omega_{kn}t}$.

Подставляя найденные значения A_{nk} и B_{nk} в (92.13) и (92.13′), а u_n и v_n в (92.9), мы получаем приближенное выражение для $\psi_n(\mathbf{r}, t)$:

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n^0(\mathbf{r})\,e^{-i\omega_n t} - \frac{e^{-i(\omega_n-\omega)t}}{2\hbar}\sum_k \frac{\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}-\omega}\psi_k^0(\mathbf{r}) - \\ - \frac{e^{-i(\omega_n+\omega)t}}{2\hbar}\sum_k \frac{\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}+\omega}\psi_k^0(\mathbf{r}). \qquad (92.17)$$

Вычислим теперь в первом приближении электрический момент $\mathbf{p}_{nn}(t)$, который индуцируется полем $\mathscr{E}(t)$ в состоянии ψ_n^0. Это состояние при наложении поля переходит в $\psi_n(\mathbf{r}, t)$. Средний электрический момент в этом состоянии равен

$$\mathbf{p}_{nn} = -e\int \psi_n^*(\mathbf{r}, t)\,\mathbf{r}\,\psi_n(\mathbf{r}, t)\,dv = -e\int |\psi_n(\mathbf{r}, t)|^2\,\mathbf{r}\,dv. \qquad (92.18)$$

Согласно (92.17) $|\psi_n(\mathbf{r}, t)|^2$, с точностью до членов первого порядка по $\mathscr{E}_0$, равно

$$|\psi_n(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi_n^0|^2 - \frac{e^{i\omega t}}{2\hbar}\sum_k \frac{\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}-\omega}\psi_n^{0*}\psi_k^0 - \\ - \frac{e^{-i\omega t}}{2\hbar}\sum_k \frac{\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}+\omega}\psi_n^{0*}\psi_k^0 - \frac{e^{-i\omega t}}{2\hbar}\sum_k \frac{\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}^*}{\omega_{nk}-\omega}\psi_k^{0*}\psi_n^0 - \\ - \frac{e^{i\omega t}}{2\hbar}\sum_k \frac{\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}^*}{\omega_{nk}+\omega}\psi_k^{0*}\psi_n^0.$$

Подставляя это в (92.18) и замечая, что

$$-e\int \psi_k^{0*}\mathbf{r}\psi_n^0\,dv = \mathbf{D}_{kn},$$

получим

$$\mathbf{p}_{nn}(t) = \mathbf{D}_{nn} - \frac{e^{i\omega t}}{2\hbar}\sum_k\left(\frac{(\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn})\,\mathbf{D}_{kn}^*}{\omega_{nk}-\omega} + \frac{(\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}^*)\,\mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}+\omega}\right) - \\ - \frac{e^{-i\omega t}}{2\hbar}\sum_k\left(\frac{(\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn})\,\mathbf{D}_{kn}^*}{\omega_{nk}+\omega} + \frac{(\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn}^*)\,\mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}-\omega}\right). \qquad (92.19)$$

Мы видим, что электрический момент $\mathbf{p}_{nn}(t)$ складывается из двух частей: из *не зависящего от времени момента* $\mathbf{D}_{nn}$ и из *индуцированного дополнительного момента, линейно зависящего от поля.* $\mathbf{D}_{nn}$ есть не что иное, как средний электрический момент атома (или молекулы) в состоянии n. Так как он не зависит от времени, то в дисперсии света он никакого участия не принимает. Индуцированный момент меняется периодически во времени, и притом с частотой, равной частоте падающего света ω. Более того, фаза колебаний этого последнего момента находится в определенной связи с фазой электрического вектора падающего света. Этот добавочный момент и ответствен за когерентное рассеяние — дисперсию. Обозначим его через $\mathbf{p}'_{nn}(t)$:

$$\mathbf{p}'_{nn} = \mathbf{p}_{nn} - \mathbf{D}_{nn}.$$

Согласно (92.19) этот индуцированный момент может быть написан (по компонентам) в виде

$$\left.\begin{aligned}
(\mathbf{p}'_{nn})_x &= \Re\,(\beta_{xx}\mathscr{E}_{0x}e^{i\omega t} + \beta_{xy}\mathscr{E}_{0y}e^{i\omega t} + \beta_{xz}\mathscr{E}_{0z}e^{i\omega t}),\\
(\mathbf{p}'_{nn})_y &= \Re\,(\beta_{yx}\mathscr{E}_{0x}e^{i\omega t} + \beta_{yy}\mathscr{E}_{0y}e^{i\omega t} + \beta_{yz}\mathscr{E}_{0z}e^{i\omega t}),\\
(\mathbf{p}'_{nn})_z &= \Re\,(\beta_{zx}\mathscr{E}_{0x}e^{i\omega t} + \beta_{zy}\mathscr{E}_{0y}e^{i\omega t} + \beta_{zz}\mathscr{E}_{0z}e^{i\omega t}),
\end{aligned}\right\} \qquad (92.20)$$

где через $\Re$ обозначена действительная часть от стоящего за этим знаком выражения.

Совокупность величины β_{xy} образует тензор атомной поляризуемости

$$\beta = \begin{vmatrix} \beta_{xx} & \beta_{xy} & \beta_{xz} \\ \beta_{yx} & \beta_{yy} & \beta_{yz} \\ \beta_{zx} & \beta_{zy} & \beta_{zz} \end{vmatrix}, \qquad (92.21)$$

имеющий типичные компоненты вида

$$\beta_{xy} = -\frac{1}{\hbar}\sum_k \left(\frac{(\mathbf{D}_{kn})_y\,(\mathbf{D}_{nk})_x}{\omega_{nk} - \omega} + \frac{(\mathbf{D}_{nk})_y\,(\mathbf{D}_{kn})_x}{\omega_{nk} + \omega} \right), \qquad (92.22)$$

причем $(\mathbf{D}_{nk})_x$, $(\mathbf{D}^*_{kn})_y$ и т. п. суть проекции векторов $\mathbf{D}_{nk}$, $\mathbf{D}^*_{kn}$ на оси OX и OY. Остальные компоненты тензора β получаются из (92.22) заменой значков x, y на все возможные пары из x, y, z. Так как $\mathbf{D}_{kn} = \mathbf{D}^*_{nk}$, то тензор (92.22) является эрмитовским:

$$\beta_{xy} = \beta^*_{yx}, \qquad (92.23)$$

и, следовательно, диагональные члены β_{xx}, β_{yy}, β_{zz} действительны.

В общем случае, при комплексных β_{xy}, β_{xz}, β_{yz} фаза индуцированного момента $\mathbf{p}'_{nn}$ и его направление не совпадают с фазой и направлением электрического поля световой волны $\mathscr{E}(t)$. Если все компоненты тензора β действительны, то направление $\mathbf{p}'_{nn}$ не совпадает с направлением поля, но фазы их одинаковы.

Для сравнения с классической теорией рассмотрим частный, но весьма важный случай, когда тензор β сводится к одному скаляру, т. е. когда $\beta_{xy}=\beta_{xz}=\beta_{yz}=0$, $\beta_{xx}=\beta_{yy}=\beta_{zz}=\beta$. При этих условиях и фаза индуцированного момента, и его направление совпадают с фазой и направлением поля световой волны.

В этом специальном случае проще всего выяснить основное различие с классической теорией дисперсии. Из (92.22), при сделанном допущении, имея в виду, что $\omega_{kn}=-\omega_{nk}$, получаем

$$\beta=\beta_{xx}=\beta_{yy}=\beta_{zz}=\frac{2}{\hbar}\sum_k\frac{\omega_{kn}\,|\,(\mathbf{D}_{nk})_x\,|^2}{\omega_{nk}^2-\omega^2}, \tag{92.24}$$

где

$$(\mathbf{D}_{nk})_x=-e\int\psi_n^{0*}x\psi_k^0\,dv$$

и предположено (изотропность системы), что

$$|\,(\mathbf{D}_{nk})_x\,|^2=|\,(\mathbf{D}_{nk})_y\,|^2=|\,(\mathbf{D}_{nk})_z\,|^2.$$

Полученную формулу (92.24) для поляризуемости β мы можем написать в виде, совершенно аналогичном классической формуле (92.5), именно,

$$\beta=\frac{e^2}{\mu}\sum_k\frac{f_{nk}}{\omega_{nk}^2-\omega^2}, \tag{92.5'}$$

где

$$f_{nk}=\frac{2\mu\,|\,x_{nk}\,|^2\,\omega_{kn}}{\hbar}=\frac{2\mu\,|\,\mathbf{D}_{nk}\,|^2\,\omega_{kn}}{e^2\hbar}. \tag{92.25}$$

Величину f_{nk} в квантовой теории принято называть *силой осциллятора*. Она просто связана с вероятностью спонтанного перехода A_n^k. Именно, на основании (88.9) имеем

$$f_{nk}=\frac{3\mu c^3}{2e^2\omega_{kn}^2}A_n^k.$$

Таким образом, сила осциллятора f_{nk} определяет интенсивность спонтанного излучения.

Величины f_{nk} могут быть вычислены, если известны волновые функции системы [1]).

Мы видим, что величины f_{nk} имеют в квантовой теории совсем иное значение, нежели в классической, где соответствующая величина f_k имела смысл числа электронов k-го сорта и поэтому была целым числом. Силы осцилляторов f_{nk} в согласии с опытом не являются целыми числами. Можно, кроме того, доказать, что их сумма равна 1 [2]). Согласно квантовой теории, как следует

[1]) Г. Бете, Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960, §§ 59, 60.

[2]) См. Г. Бете, Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960, §§ 61, 69.

из (92.5'), сумма дисперсионных членов вида $\frac{1}{\omega_{nk}^2-\omega^2}$ имеется налицо уже для одного электрона, находящегося в состоянии ψ_n^0. Это находится в прямой связи с тем обстоятельством, что квантовая система в отношении взаимодействия со светом ведет себя как совокупность осцилляторов с моментами $\mathbf{D}_{mn}e^{i\omega_{mn}t}$, хотя бы даже речь шла лишь об одной частице.

Если атом может находиться не только в состоянии ψ_n^0, но и в других (смешанный ансамбль), то, чтобы получить полную поляризуемость β, нужно поляризуемость, обусловленную атомами, находящимися в состоянии ψ_n^0, умножить на вероятность нахождения атома в состоянии ψ_n^0 и сложить полученные выражения. Обозначая через w_n вероятность того, что атом находится в состоянии ψ_n^0, причем $\sum_n w_n = 1$, мы получим для поляризуемости α 1 $см^3$ газа выражение

$$\alpha = \frac{e^2N}{\mu}\sum_n\sum_k w_n\frac{f_{nk}}{\omega_{nk}^2-\omega^2} = N\beta, \qquad (92.26)$$

где N — число атомов в 1 $см^3$. Показатель преломления в функции частоты падающего света, согласно (92.2) и (92.26), равен

$$n^2(\omega) = 1+\frac{4\pi e^2N}{\mu}\sum_n\sum_k w_n\frac{f_{nk}}{\omega_{nk}^2-\omega^2}. \qquad (92.27)$$

Часто среди всех членов суммы, входящей в (92.27), один или несколько преобладают над всеми остальными. Это реализуется в тех случаях, когда частота ω не слишком удалена от резонансной частоты ω_{nk}.

Сила осциллятора f_{nk} может принимать и отрицательное значение. Если атом находится в возбужденном состоянии (n), то среди состояний k будут и такие, для которых $\omega_{kn}<0$ (т. е. $E_k<E_n$). В этом случае дисперсионная кривая имеет необычный ход — получается *отрицательная* дисперсия. На рис. 71 слева изображен ход дисперсионной кривой в области аномальной дисперсии для классического случая ($f_{nk}>0$). Эта дисперсия была изучена в ряде работ, среди которых особенно обстоятельны работы Д. С. Рождественского[1]). На том же русунке справа изображена кривая для отрицательной дисперсии ($f_{nk}<0$): случай, не предусмотренный классической теорией. Явление отрицательной дисперсии было обнаружено Ладенбургом[2]).

---

[1]) Д. С. Рождественский применил особый метод «крюков». См. Д. С. Рождественский, К исследованию аномальной дисперсии в парах натрия, ЖРФХО, часть физич. **42** (1910).

[2]) R. Ladenburg, Zs. f. Phys. **65**, 167 (1930).

Что касается численного значения сил осцилляторов, то экспериментальное их определение не является простой задачей.

Для иллюстрации согласия теории с экспериментом приведем данные Ладенбурга и Карста[1]) для отношения сил осцилляторов

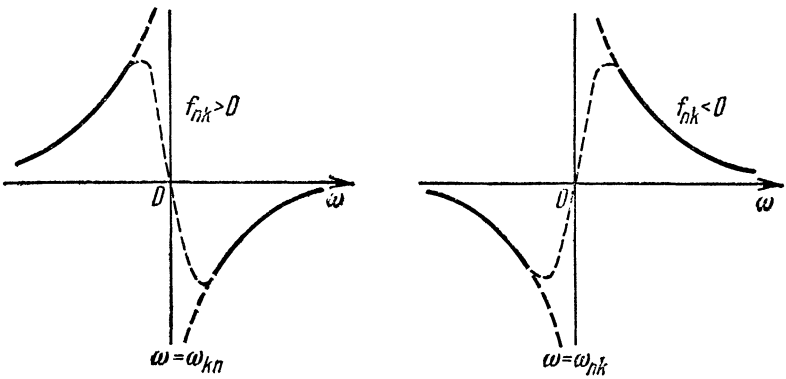


Рис. 71. Дисперсионные кривые для положительной и отрицательной дисперсии.

водородных линий серии Бальмера H_α и H_β. Эти авторы нашли, что $5{,}9:1 > f_\alpha : f_\beta > 4{,}66:1$. Теоретически получается $f_\alpha : f_\beta = 5{,}37:1$.

§ 93. Комбинационное рассеяние. Нелинейная оптика

Мы вычислили в предыдущем параграфе электрический момент $\mathbf{p}'_{nn}$, индуцируемый светом в n-м состоянии атома. Рассмотрим теперь, какой добавочный электрический момент $\mathbf{p}_{mn}$ индуцируется светом в квантовой системе при переходе ее из одного состояния m в другое n. Эта задача легко может быть решена на основе результатов предыдущего параграфа. Формула (92.17) дает состояние $\psi_n(\mathbf{r}, t)$, возникающее из $\psi_n^0(\mathbf{r})\, e^{-i\omega_n t}$ под действием света. Совершенно такую же формулу мы можем написать для состояния $\psi_m(\mathbf{r}, t)$, возникающего под действием того же света из состояния $\psi_m^0(\mathbf{r})\, e^{-i\omega_m t}$. Вместо (92.18) мы теперь будем иметь для момента $\mathbf{p}_{mn}(t)$, отвечающего переходу из m в n, следующую формулу:

$$\mathbf{p}_{mn}(t) = -\, e \int \psi_m^*(\mathbf{r}, t)\, \mathbf{r}\psi_n(\mathbf{r}, t)\, dv. \qquad (93.1)$$

Подставляя сюда значение функций $\psi_n(\mathbf{r}, t)$ из (92.17) и $\psi_m^*(\mathbf{r}, t)$, которая также получается из (92.17) заменой значка n на m,

[1]) R. Ladenburg и A. Carst, Zs. f. Phys. **48**, 192 (1928).

мы получим

$$\mathbf{p}_{mn}(t) = \mathbf{D}_{mn}e^{i\omega_{mn}t} + e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}\mathbf{D}^{(+)}_{mn} + e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}\mathbf{D}^{(-)}_{mn}, \quad (93.2)$$

где

$$\mathbf{D}^{(+)}_{mn} = -\frac{1}{2\hbar}\sum_k\left[\frac{(\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn})\,\mathbf{D}_{mk}}{\omega_{nk}-\omega} + \frac{(\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{mk})\,\mathbf{D}_{kn}}{\omega_{mk}+\omega}\right], \quad (93.3)$$

$$\mathbf{D}^{(-)}_{mn} = -\frac{1}{2\hbar}\sum_k\left[\frac{(\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{kn})\,\mathbf{D}_{mk}}{\omega_{nk}+\omega} + \frac{(\mathscr{E}_0\mathbf{D}_{mk})\,\mathbf{D}_{kn}}{\omega_{mk}-\omega}\right]. \quad (93.3')$$

Мы видим, таким образом, что помимо уже рассмотренного нами выше электрического момента $\mathbf{D}_{mn}$, зависящего от времени периодически с частотой ω_{mn}, появляются еще два дополнительных, индуцированных светом, электрических момента (93.3) и (93.3'), частоты колебаний которых суть комбинационные частоты $\omega = \omega_{mn} \pm \omega$. Электрический момент $\mathbf{D}_{mn}$, как мы знаем, определяет излучение и поглощения для переходов $E_m \rightleftarrows E_n$. Полученные нами дополнительные моменты $\mathbf{D}^{(+)}_{mn}$ и $\mathbf{D}^{(-)}_{mn}$ обусловливают рассеяние падающего света, но с измененной частотой. Эти измененные частоты представляют собой сумму или разность частоты падающего света ω и одной из собственных частот системы $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$.

Чтобы определить интенсивность этого рассеянного света, мы применим принцип соответствия, согласно которому атом излучает и поглощает свет как совокупность осцилляторов. Согласно (93.2) мы имеем теперь три таких осциллятора. Первый из них нами уже рассмотрен в § 88, а вторые два

$$\mathbf{D}^{(+)}_{mn}e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} \quad \text{и} \quad \mathbf{D}^{(-)}_{mn}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}, \quad (93.4)$$

согласно формуле (88.16) для средней энергии, излучаемой осциллятором в 1 *сек*, дают следующие интенсивности для излучения частоты $\omega' = \omega_{mn} + \omega$ и $\omega'' = \omega_{mn} - \omega$ соответственно:

$$\frac{dE'}{dt} = \frac{4(\omega_{mn}+\omega)^4}{3c^3}\,|\,\mathbf{D}^{(+)}_{mn}\,|^2, \quad (93.5)$$

$$\frac{dE''}{dt} = \frac{4(\omega_{mn}-\omega)^4}{3c^3}\,|\,\mathbf{D}^{(-)}_{mn}\,|^2, \quad (93.5')$$

где $\mathbf{D}^{(+)}_{mn}$ и $\mathbf{D}^{(-)}_{mn}$ определяются выражениями (93.3) и (93.3') и зависят от интенсивности падающего света. Обращаясь к закону сохранения энергии, мы можем истолковывать полученное рассеяние с измененной частотой на основе представления о световых квантах. Пусть атом находится в состоянии n, имея энергию E_n. С атомом «сталкивается» квант света частоты ω (энергия $\varepsilon = \hbar\omega$). В результате столкновения часть энергии кванта может

пойти на возбуждение атома (переход в состояние $E_m > E_n$). Тогда рассеянный квант будет иметь энергию, равную

$$\varepsilon'' = \hbar\omega'' = \hbar\omega - (E_m - E_n)$$

(рис. 72, *а*), и частоту $\omega'' = \omega - \omega_{mn}$, $\omega > \omega_{mn} > 0$. Если атом находится в состоянии $E_m > E_n$, то рассеянный квант может

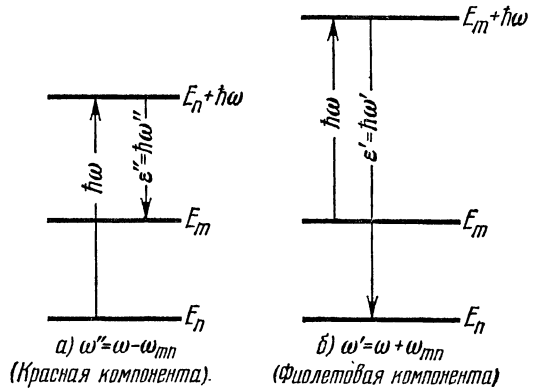


Рис. 72. Схема переходов при комбинационном рассеянии света.

получить энергию от атома, который перейдет в низшее состояние E_n. В этом случае энергия кванта рассеянного света ε' будет равна (рис. 72, *б*)

$$\varepsilon' = \hbar\omega' = \hbar\omega + (E_m - E_n),$$

а частота будет равна $\omega' = \omega + \omega_{mn}$, где $\omega_{mn} > 0$. Интенсивности частоты ω' и ω'' даются формулами (93.5) и (93.5′). Мы видим, что применение законов сохранения энергии между квантовой системой и излучением не допускает рассеяния частот $\omega < \omega_{mn}$. Этот вывод не следует автоматически из формулы (93.5) и является специальным требованием, поскольку мы остаемся в рамках принципа соответствия [1]).

Чтобы определить абсолютные интенсивности рассеяния частот ω' и ω'', следует умножить (93.5) на число N_m атомов, находящихся в состоянии m, и (93.5′) на число N_n атомов в состоянии n. Частоты $\omega' > \omega$; поэтому их часто называют «фиолетовыми» компонентами рассеянного комбинационного излучения, а $\omega'' < \omega$ называются «красными» компонентами. Следовательно, окончательно

[1]) В квантовой теории излучения этот вывод получается сам собой. См., например, И. Брандмюллер, Г. Мозер, Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, «Мир», 1964.

для интенсивностей фиолетовых компонент имеем

$$I' = N_m \frac{4(\omega+\omega_{mn})^4}{3c^3} |\mathbf{D}_{mn}^{(+)}|^2, \tag{93.6}$$

а для интенсивности красных компонент

$$I'' = N_n \frac{4(\omega-\omega_{mn})^4}{3c^3} |\mathbf{D}_{mn}^{(-)}|^2. \tag{93.6'}$$

Отношение этих интенсивностей равно

$$\frac{I'}{I''} = \frac{N_m(\omega+\omega_{mn})^4}{N_n(\omega-\omega_{mn})^4} \frac{|\mathbf{D}_{mn}^{(+)}|^2}{|\mathbf{D}_{mn}^{(-)}|^2}. \tag{93.7}$$

Комбинационное рассеяние было экспериментально установлено Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом на твердых телах, а также Раманом на жидкостях. В обоих случаях частоты ω_{mn} являлись колебательными частотами. В опытах Рамана это были частоты колебаний молекул жидкости. В опытах Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга частоты ω_{mn} являлись частотами молекулярных колебаний кристалла. В применении к этим опытам особо важный вывод из формулы для отношения $\frac{I'}{I''}$ заключается в том, что интенсивность фиолетовых компонент должна расти с температурой. В самом деле, число возбужденных колебательных состояний кристалла N_m растет с температурой T по закону

$$N_m \sim \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{mn}}{kT}} - 1}.$$

Соответственно этому должна возрастать и интенсивность фиолетовых компонент в спектре комбинационного рассеяния. Этот вывод теории вполне подтверждается экспериментально.

Частоты колебаний молекулы определяются ее структурой. Поэтому исследование молекулярных колебаний является мощным средством изучения строения молекул. Частоты эти лежат в инфракрасной области, а многие из колебаний молекул вообще не сопровождаются изменениями электрического момента (оптически неактивные колебания). Обе эти причины крайне затрудняют прямое исследование частот колебаний молекулы. Комбинационное рассеяние в значительной мере облегчает эти трудности. Изучая комбинационное рассеяние, мы можем иметь дело с видимым светом и по изменению его частоты определить частоты молекулярных колебаний, независимо от того, являются ли они оптически активными или нет. Изучение комбинационного рассеяния молекул в настоящее время образует большую область физической науки.

Подробности, относящиеся к этому явлению, читатель может получить, например, из цитированной выше книги И. Брандмюллера и Г. Мозера.

Теперь перейдем к рассмотрению поведения атома в сильном внешнем переменном поле[1]). До этого мы предполагали, что переменное поле (92.6) не оказывает влияния на положение энергетических уровней атома. Воздействие на атом ограничивалось индуцированием небольшого электрического момента, колеблющегося с частотой внешнего поля ω. Однако, как мы знаем, в сильном постоянном электрическом поле возникает расщепление вырожденных уровней атома — эффект Штарка (§ 72). Если к тому же это поле является переменным ($\omega \neq 0$), то уровни атома придут в движение, и картина рассеяния света радикально изменится. Этот эффект относится к новой интересной области оптики — к *нелинейной оптике*.

Расчет этого явления можно провести, обобщая описанный выше метод вычисления дисперсии. Прежде всего следует учесть расщепление вырожденных уровней (ср. §§ 68, 72). Пусть невозмущенному f-кратно вырожденному уровню E_n принадлежат волновые функции $\psi^0_{n\alpha}(x)$. Выберем такую линейную комбинацию этих функций:

$$\varphi^0_{n\beta}(x) = \sum_{\alpha=1}^{f} C_{\beta\alpha}\psi^0_{n\alpha}(x), \tag{93.8}$$

которая является собственной волновой функцией расщепленного полем $\mathscr{E}_0$ уровня $E_{n\beta} = E_n + \varepsilon_{n\beta}$. Тем самым мы учтем Штарк-эффект при $\omega = 0$. Относительно функций $\varphi^0_{n\beta}(x)$ матричные элементы энергии возмущения (92.8) будут диагональными:

$$\langle n\beta' \mid W \mid n\beta\rangle = \varepsilon_{n\beta}\delta_{\beta'\beta}. \tag{93.9}$$

Возмущенную функцию (92.9) построим теперь на основе собственных функций $\varphi^0_{n\beta}(x)$, описывающих стационарные состояния атома в постоянном поле $\mathscr{E}_0$, т. е. с учетом Штарк-эффекта. Собственные частоты этих состояний будут равны $\omega_{n\beta} = \omega_n + \frac{1}{\hbar}\varepsilon_{n\beta}$, так что зависимость волновых функций $\varphi^0_{n\beta}(x)$ описывается множителем $e^{-i\omega_{n\beta}t}$. Для того чтобы учесть теперь еще и зависимость поля от времени (92.6), заменим в (93.9) постоянную величину W на переменную (92.8). Тогда величина расщепления уровней $\varepsilon_{n\beta}$ станет зависящей от времени:

$$\varepsilon_{n\beta}(t) = \varepsilon_{n\beta}\cos\omega t, \tag{93.10}$$

---

[1]) См. оригинальную работу Д. Блохинцев, Phys. Z. d. Sowjetunion **4**, 501 (1933).

Ясно, что при малых ω (93.10) будет хорошо описывать колебание расщепленных полем уровней атома, положение которых будет следовать в фазе за полем (92.6) (адиабатическое приближение).

Мы сделаем следующий шаг в точности описания рассматриваемого явления, если положим

$$\omega_{n\beta}(t) = \omega_{n\beta} + \frac{\varepsilon_{n\beta}}{\hbar}\cos\omega t = \omega_{n\beta} + \Delta\omega_{n\beta}\cos\omega t \qquad (93.11)$$

и согласно этому заменим множитель $e^{-i\omega_n t}$ в (92.9) на

$$\Phi_{n\beta}(t) = \exp\left(-i\omega_{n\beta}t - i\Delta\omega_{n\beta}\int_0^t \cos\omega\tau\, d\tau\right). \qquad (93.12)$$

В соответствии с этими предположениями мы будем искать возмущенную функцию в виде

$$\varphi_{n\beta}(\mathbf{r},\ t) = [\varphi^0_{n\beta}(\mathbf{r}) + u_{n\beta}e^{i\omega t} + v_{n\beta}e^{-i\omega t}]\,\Phi_{n\beta}(t). \qquad (93.13)$$

Далее, обобщая (92.13) и (92.13′), представим $u_{n\beta}$ и $v_{n\beta}$ в виде

$$u_{n\beta} = \sum_{l,\,\alpha} A_{n\beta,\,l\alpha}\varphi^0_{l\alpha}, \qquad (93.14)$$

$$v_{n\beta} = \sum_{l,\,\alpha} B_{n\beta,\,l\alpha}\varphi^0_{l\alpha}. \qquad (93.14')$$

Подставляя теперь функцию (93.13) в уравнение Шредингера (92.7) и учитывая, что

$$i\frac{\partial\Phi_{n\beta}(t)}{\partial t} = (\omega_{n\beta} + \Delta\omega_{n\beta}\cdot\cos\omega t)\,\Phi_{n\beta}(t),$$

а также диагональность элементов энергии возмущения W относительно второго индекса β (93.9), соберем порознь члены с множителями $e^{\pm i\omega t}$.

Дальнейшие выкладки полностью совпадают с выкладками, проведенными при вычислении рассеяния слабых полей с той лишь разницей, что индексы n и l заменяются теперь на пары индексов n, β; l, α, характеризующие расщепление исходных вырожденных уровней атома. Таким путем нетрудно убедиться, что функция (93.13) с точностью до членов порядка $Wu_{n\beta}$, $Wv_{n\beta}$ удовлетворяет уравнению Шредингера (92.7), причем коэффициенты $A_{n\beta}$ и $B_{n\beta}$ даются прежними формулами (92.16), (92.16′) с заменой дипольного момента $\mathbf{D}_{kn}$ на

$$\mathbf{D}_{k\beta,\ n\beta'} = -e\int \varphi^0_{k\beta}\mathbf{r}\varphi^0_{n\beta'}\,dv. \qquad (93.15)$$

При этом частоты ω_{nk} заменяются на

$$\omega_{n\beta',\,k\beta} = \frac{E_{n\beta'} - E_{k\beta}}{\hbar}.$$

Таким образом, все отличие от соответствующих формул § 92 сводится к появлению общего множителя $\Phi_{n\beta}(t)$ в (93.13) и замене одного индекса n на два n, β. В силу этого в дальнейшем удобно прямо пользоваться формулами § 92, подразумевая там под индексом n двойной индекс (n, β). Это соображение позволяет нам сразу написать выражение для электрического момента перехода $(m, \beta) \rightleftarrows (n, \beta')$ в виде (93.1), если там вместо функций $\psi_m^*(\mathbf{r}, t)$, $\psi_n(\mathbf{r}, t)$ использовать функции $\varphi_{m\beta}^*(\mathbf{r}, t)$, $\varphi_{n\beta'}(\mathbf{r}, t)$ (93.13). В результате вместо (93.2) получим

$$\mathbf{p}_{mn}(t) = [\mathbf{D}_{mn} e^{i\omega_{nm} t} + \mathbf{D}_{mn}^{+} e^{i(\omega_{mi}+\omega)t} + \mathbf{D}_{mn}^{-} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}]\,\Phi_{mn}(t), \tag{93.16}$$

где

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{mn}(t) = \Phi_m^*(t)\,\Phi_n(t) = \exp\left(i\Delta\omega_{mn}\int_0^t \cos\omega\tau\, d\tau\right) = \\ = \exp\left(i\frac{\Delta\omega_{mn}}{\omega}\sin\omega t\right), \\ \Delta\omega_{mn} = \Delta\omega_m - \Delta\omega_n \equiv \Delta\omega_{m\beta} - \Delta\omega_{n\beta}. \end{aligned}\right\} \tag{93.17}$$

Здесь $\mathbf{D}_{mn}$, $\mathbf{D}_{mn}^{+}$, $\mathbf{D}_{mn}^{-}$ имеют тот же смысл, что и в формулах (93.3), (93.3′). Таким образом, все отличие от предыдущих вычислений сводится к появлению множителя $\Phi_{mn}(t)$, учитывающего расщепление и движение уровней атома в переменном поле $\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 \cos\omega t$.

Вычислим теперь спектр рассеянного света. Для этого достаточно разложить множитель $\Phi_{mn}(t)$ (93.17) в ряд Фурье

$$\Phi_{mn}(t) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \tilde{\Phi}_{mn}(p)\, e^{ip\omega t}. \tag{93.18}$$

Полагая в (93.18) $\omega t = \frac{\pi}{2} - \varphi$ и пользуясь известной формулой для функций Бесселя порядка p

$$J_p(z) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} e^{iz\cos\varphi - ip\varphi}\, d\varphi,$$

нетрудно убедиться, что

$$\tilde{\Phi}_{mn}(p) = (-1)^p J_p\left(\frac{\Delta\omega_{mn}}{\omega}\right).$$

Таким путем получаем

$$\Phi_{mn}(t) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} (-1)^p J_p\left(\frac{\Delta\omega_{mn}}{\omega}\right) e^{ip\omega t}. \tag{93.19}$$

Обращаясь теперь к формуле (93.16), мы видим, что спектр рассеянного света, который определяется спектром электрического

момента $\mathbf{p}_{mn}(t)$, состоит из линий, имеющих частоту

$$\nu = \omega_{mn} \pm \omega + p\omega,$$

где число p принимает все целые значения, так что основная частота ω_{mn} приобретает бесконечное множество равноотносящих сателлитов. Относительные интенсивности I_p этих сателлитов определяются амплитудами в ряде (93.19) и выражаются формулой

$$I_p = \left[J_p\left(\frac{\Delta\omega_{mn}}{\omega}\right)\right]^2. \qquad (93.20)$$

Заметим, что $J_p(z) \sim \frac{z^p}{2p}$, при $z \ll 1$. Поэтому при $\omega \to \infty$ все сателлиты, связанные с движением уровней, исчезают, и мы приходим к обычной дисперсии света (§ 92). При $\omega = 0$ мы возвращаемся к статической картине расщепления уровней атома. В области промежуточных значений ω имеется большое число сателлитов, интенсивность которых падает с ростом их номера p.

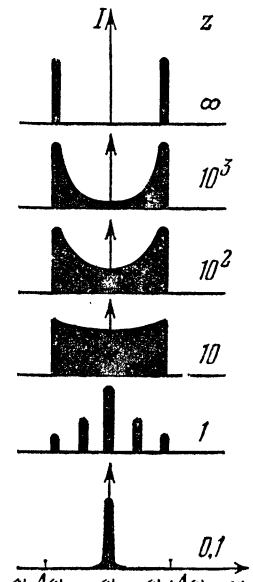


Рис. 73. Распределение интенсивностей в спектре рассеяния атома, находящегося в сильном переменном электрическом поле.

На рис. 73 приведено распределение интенсивности, вычисленной по формуле (93.20), при больших ω ($z = \Delta\omega/\omega = 10^3$), средних ($z \sim 1$) и малых ($z = 0{,}1$).

В рассматриваемом случае спектр рассеянного света зависит от интенсивности падающей волны. Действительно, интенсивность первичной волны $s_0 = \frac{\mathscr{E}_0^2 c}{4\pi}$, где c — скорость света. Величина же расщепления $\Delta\omega_{mn}$ пропорциональна $\mathscr{E}_0$, т. е. пропорциональна $\sqrt{s_0}$.

С другой стороны, зависимость спектра колебаний наведенного электрического момента (93.16) от $\Delta\omega_{mn}$ нелинейна. Поэтому все рассмотренное явление нелинейно относительно интенсивности падающего света.

§ 94. Учет изменения фазы электромагнитного поля волны внутри атома. Квадрупольное излучение

Все наши расчеты в предыдущем предполагали, что мы имеем дело со светом, длина волны λ которого больше размеров системы a.

Нетрудно модифицировать всю теорию взаимодействия атома со светом таким образом, чтобы освободиться от предположения $\lambda \gg a$. Для этого нужно исходить из гамильтониана (27.9), опи-

сывающего поведение электрона в произвольном электромагнитном поле (при этом мы можем пренебречь малым взаимодействием спина электрона с полем световой волны).

Для световой волны вектор-потенциал можно всегда выбрать так, что $\operatorname{div}\mathbf{A}=0$ и скалярный потенциал $V=0$. Таким образом, поле световой волны будет вычисляться по формуле

$$\mathscr{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t},\quad \mathscr{H}=\operatorname{rot}\mathbf{A}. \tag{94.1}$$

Пренебрегая, кроме того, в (27.9) величиной $\mathbf{A}^2$ (как величиной второго порядка малости), мы можем написать гамильтониан (27.9) в виде

$$\hat{H}=\frac{\hat{P}^2}{2\mu}+U+\frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}=\hat{H}^0+\frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}. \tag{94.2}$$

Возмущение (в первом приближении) равно

$$W(\mathbf{r},\ t)=\frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}=-\frac{i\hbar e}{\mu c}\mathbf{A}\nabla. \tag{94.3}$$

Представим вектор-потенциал в виде интеграла Фурье

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},\ t)=\int \mathbf{A}_0(\omega)\,e^{-i(\omega t-\mathbf{kr})}\,d\omega, \tag{94.3'}$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор [1]). Тогда компонента Фурье от матричного элемента возмущения, принадлежащая частоте ω_{mn}, равна

$$W_{mn}(\omega_{mn})=-\frac{i\hbar e}{\mu c}\mathbf{A}_0(\omega_{mn})\int \psi_m^* e^{i\mathbf{kr}}\,\nabla\psi_n\,dv. \tag{94.4}$$

На основании (94.1)

$$\mathbf{A}_0(\omega_{mn})=+\frac{ic}{\omega_{mn}}\mathscr{E}_0(\omega_{mn})\,\mathbf{1},$$

где $\mathscr{E}_0(\omega_{mn})\cdot\mathbf{1}$ есть компонента Фурье от электрического поля. Поэтому

$$|W_{mn}(\omega_{mn})|^2=|\mathscr{E}_0(\omega_{mn})|^2\frac{\hbar^2e^2}{\mu^2\omega_{mn}^2}\left|\mathbf{1}\int \psi_m^* e^{i\mathbf{kr}}\,\nabla\psi_n\,dv\right|^2. \tag{94.5}$$

Внося это выражение в формулу для вероятности перехода (87.6) и переходя от $|\mathscr{E}_0(\omega_{mn})|^2$ к плотности излучения так же, как это делалось в § 89, мы получим вероятность перехода в 1 *сек* в виде

$$p_{mn}=\frac{4\pi^2}{\hbar^2}|\mathbf{1}\cdot\mathbf{D}_{mn}(\mathbf{k})|^2\rho(\omega_{mn}), \tag{94.6}$$

где

$$\mathbf{D}_{mn}(\mathbf{k})=\frac{\hbar e}{\mu\omega_{mn}}\int \psi_m^* e^{i\mathbf{kr}}\nabla\psi_n\,dv. \tag{94.7}$$

---

[1]) Мы будем считать, что направление отдельных частных волн в (94.3') и их поляризации одинаковы.

Формула (94.6) вполне аналогична (87.16), и из нее можно получить коэффициенты Эйнштейна $b^m_{n\alpha}$, $b^n_{m\alpha}$, $a^n_{m\alpha}$ для случая коротких волн.

Различие между (87.16) и (94.6) заключается в том, что в первой формуле $\mathbf{D}_{mn}$ имеет значение электрического момента, не зависящего от характера излучения и определяемого свойствами атомной системы, в то время как вектор $\mathbf{D}_{mn}(\mathbf{k})$ зависит от волнового вектора излучения $\mathbf{k}$. Поэтому коэффициенты Эйнштейна получаются иными, нежели для дипольного излучения (их общие свойства, установленные в § 5, конечно, останутся неизменными). Вместе с тем распределение излучения по углам, его поляризация и зависимость от частоты также изменятся.

Сделанный нами в § 89 вывод о том, что квантовая система взаимодействует с излучением, как совокупность осцилляторов, остается в полной силе и для излучения любой длины волны. Отличие случая длинных волн ($\lambda \gg a$) от случая коротких волн ($\lambda \lesssim a$) заключается лишь в том, что в первом случае квантовую систему можно рассматривать как совокупность диполей с моментами $\mathbf{D}_{mn}e^{i\omega_{mn}t}$, в то время как в случае коротких волн нельзя пренебрегать изменение фазы волны внутри системы, и квантовая система с точки зрения взаимодействия с радиацией уподобляется системе осцилляторов с частотами ω_{mn}, размеры которых не меньше размеров длины волны. В этом случае уместнее говорить о совокупности токов и зарядов, распределенных в пространстве и зависящих от времени периодически с частотами ω_{mn}. Для длинных волн можно пренебречь изменением фазы в пределах атома и разложить $e^{i\mathbf{kr}}$ в уравнении (94.7) по степеням $\mathbf{kr}$, а именно: $e^{i\mathbf{kr}} = 1 + i(\mathbf{kr}) + \ldots$ Так как функции ψ^0_m и ψ^0_n отличны от нуля заметным образом лишь в пределах атома, то это разложение есть разложение по степеням $ka = \frac{2\pi a}{\lambda}$ — отношения размеров атома a к длине волны λ. Из (94.7) тогда получаем

$$\mathbf{D}_{mn}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar e}{\mu\omega_{mn}} \int \psi^{0*}_m \nabla\psi^0_n \, dv + \frac{i\hbar e}{\mu\omega_{mn}} \int \psi^{0*}_m (\mathbf{kr}) \nabla\psi^0_n \, dv + \ldots = \mathbf{D}^{(1)}_{mn} + \mathbf{D}^{(2)}_{mn} + \ldots \qquad (94.8)$$

Первый член $\mathbf{D}^{(1)}_{mn}$ есть

$$\mathbf{D}^{(1)}_{mn} = \frac{\hbar e}{\mu\omega_{mn}} \int \psi^{0*}_m \nabla\psi^0_n \, dv = -\frac{e}{i\mu\omega_{mn}} \mathbf{P}_{mn}, \qquad (94.9)$$

где $\mathbf{P}_{mn}$ — матричный элемент оператора импульса. На основании квантовых уравнений движения имеем

$$\mathbf{P}_{mn} = i\mu\omega_{mn}\mathbf{r}_{mn}, \qquad (94.10)$$

где $\mathbf{r}_{mn}$ есть матричный элемент радиуса-вектора. Следовательно,

$$\mathbf{D}^{(1)}_{mn} = \mathbf{D}_{mn}, \qquad (94.11)$$

т. е. при длинных волнах в первом приближении мы получаем из (94.6) формулу (87.16) для дипольного излучения. Если $\mathbf{D}_{mn} \neq 0$, то следующим членом $\mathbf{D}^{(2)}_{mn}$ можно пренебречь. В тех же случаях, когда в силу правил отбора $\mathbf{D}_{mn} = 0$, второй член в (94.8) может и не равняться нулю. При $\mathbf{D}_{mn} = 0$ излучение будет определяться вторым членом $\mathbf{D}^{(2)}_{mn}$. Мы сейчас покажем, что излучение, связанное с этим дополнительным членом, состоит из квадрупольного электрического и дипольного магнитного излучения.

Согласно (94.8) $\mathbf{D}^{(2)}_{mn}$ может быть написано в виде

$$\mathbf{D}^{(2)}_{mn} = -\frac{e}{\omega_{mn}} \left\{ (\mathbf{kr}) \frac{\hat{\boldsymbol{P}}}{\mu} \right\}_{mn}, \tag{94.12}$$

т. е. выражается через матричный элемент оператора [1])

$$(\mathbf{kr}) \frac{\hat{\boldsymbol{P}}}{\mu} = (\mathbf{kr}) \frac{d\mathbf{r}}{dt}.$$

Этот оператор может быть тождественно переписан в такой форме:

$$(\mathbf{kr}) \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \{(\mathbf{kr})\, \mathbf{r}\} - \frac{1}{2} \left[\mathbf{k} \left[\mathbf{r} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right] \right]. \tag{94.13}$$

Переходя от операторов к матричным элементам и пользуясь тем, что

$$\left[\mathbf{r} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right] = \frac{1}{\mu} [\mathbf{r}\hat{\boldsymbol{P}}] = \frac{1}{\mu} \hat{\boldsymbol{M}},$$

где $\hat{\boldsymbol{M}}$ — оператор момента импульса, получим

$$\frac{1}{\mu} \{(\mathbf{kr})\, \hat{\boldsymbol{P}}\}_{mn} = \frac{i\omega_{mn}}{2} \{(\mathbf{kr})\, \mathbf{r}\}_{mn} - \frac{1}{2\mu} \{[\mathbf{k}\hat{\boldsymbol{M}}]\}_{mn}. \tag{94.14}$$

Подставляя этот результат в (94.12) и замечая, что $\frac{\mathbf{k}}{\omega_{mn}} = \frac{\mathbf{n}}{c}$, где $\mathbf{n}$ — единичный вектор по направлению распространения излучения (следует вспомнить, что $k/\omega = 1/c$, $\omega = \omega_{mn}$), и имея в виду равенство $-\frac{e}{2\mu c}\mathbf{M} = \mathfrak{M}$ ($\mathfrak{M}$ — магнитный момент атома), найдем

$$\mathbf{D}^{(2)}_{mn} = -i \frac{e}{2} \{(\mathbf{kr})\, \mathbf{r}\}_{mn} - [\mathbf{n}\mathfrak{M}]_{mn}. \tag{94.15}$$

---

[1]) Чтобы избежать путаницы в значении различных скобок, в этих выкладках мы обозначаем $(\mathbf{ab})$ — скалярное произведение, $[\mathbf{ab}]$ — векторное произведение, $\{L\}_{mn}$ или L_{mn} — матричный элемент оператора $\hat{L}$.

Здесь первый член может быть представлен в виде произведения вектора $-i\mathbf{k}$ на матричный элемент тензора второго ранга

$$\boldsymbol{Q}=\begin{vmatrix} \frac{e}{2}x^2 & \frac{e}{2}xy & \frac{e}{2}xz \\ \frac{e}{2}yx & \frac{e}{2}y^2 & \frac{e}{2}yz \\ \frac{e}{2}zx & \frac{e}{2}zy & \frac{e}{2}z^2 \end{vmatrix}. \tag{94.16}$$

Этот тензор называют квадрупольным моментом атома. С его помощью (94.15) запишется в виде

$$\mathbf{D}^{(2)}_{mn}=-i\,(\mathbf{k}\boldsymbol{Q})_{mn}-[\mathbf{n}\mathfrak{M}]_{mn}. \tag{94.17}$$

Первый член обусловливает электрическое квадрупольное излучение, а второй — дипольное магнитное.

Пользуясь правилом отбора для дипольного излучения $l'=l\pm 1$ (ср. § 90) и правилом умножения матриц, нетрудно получить правила отбора для квадрупольного излучения. Имеем

$$\{x^2\}_{l'l}=\sum_{l''}\{x\}_{l'l''}\{x\}_{l''l}$$

и так как $l''=l\pm 1$, $l'=l''\pm 1$, то $l'=l$, $l\pm 2$.

Такой же результат получится и для остальных компонент тензора. Таким образом, правило отбора для квадрупольного излучения гласит $l'=l$ или $l\pm 2$. Что касается магнитного излучения, то матрица оператора $\mathfrak{M}$ диагональна относительно l и магнитное излучение получается при переходах с изменением магнитного числа m, т. е. правило отбора будет

$$l'=l,\quad m'=m\pm 1.$$

Интенсивность квадрупольного излучения много меньше интенсивности дипольного (если последнее существует). В самом деле, $\mathbf{D}^{(2)}_{mn}$ примерно в $2\pi a/\lambda$ раз меньше неисчезающего дипольного момента. Поэтому вероятность перехода с квадрупольным излучением по порядку величины в $(2\pi a/\lambda)^2$ раз меньше вероятности перехода с дипольным излучением. Соответственно этому время жизни атома в возбужденном состоянии, коль скоро дипольное излучение невозможно, в $\left(\frac{\lambda}{2\pi a}\right)^2$ раз больше времени жизни для незапрещенного дипольного перехода, которое мы оценили в § 88 примерно в 10^{-8} *сек*. Отсюда для видимого света $\lambda\sim 5\cdot 10^3$ Å и $a\sim 1$ Å время жизни τ в возбужденном состоянии, из которого возможен переход в нижнее состояние только путем квадрупольного излучения, равно примерно 10^{-2} *сек*. Такие состояния атомов называют метастабильными состояниями.

Так как магнитный момент атома значительно меньше электрического, то и магнитное излучение приводит к очень малой вероятности перехода, т. е. также к метастабильным уровням.

Таким образом, в атомах квадрупольное излучение и магнитное излучение существенны лишь в том случае, когда дипольное излучение запрещено правилами отбора.

В атомных ядрах, испускающих γ-лучи, запрещение дипольного излучения является обычным делом. Поэтому излучение γ-лучей зачастую обусловливается квадрупольным или магнитным моментом ядра [1]).

§ 95. Фотоэлектрический эффект

В этом параграфе мы рассмотрим теорию фотоэлектрического эффекта на атомах. Задача, стоящая перед нами, заключается в вычислении вероятности ионизации атома действием световой волны и в определении углового распределения вылетающих электронов. Таким образом, речь идет о переходе электрона из нормального уровня (нижний уровень дискретного спектра) в уровни непрерывного спектра.

Энергию нормального уровня обозначим через E_0 ($E_0 < 0$), а соответствующую волновую функцию — через $\psi_0(\mathbf{r})$. Волновые функции непрерывного спектра, принадлежащие энергии E, ввиду большого вырождения можно брать весьма различным образом, лишь бы они образовывали полную систему ортогональных функций. Мы возьмем такие функции, которые встречались нам в теории упругих столкновений, т. е. суперпозицию плоской волны, с определенным импульсом электрона $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$, и волны, рассеянной атомом. Для больших расстояний от атома такие волновые функции будут иметь вид (ср. § 78)

$$\psi_{p_x p_y p_z}(\mathbf{r}) = \text{const}\left[e^{i\frac{(p_x x + p_y y + p_z z)}{\hbar}} + f_{p_x p_y p_z}(\theta, \varphi)\frac{e^{-ikr}}{r}\right], \quad (95.1)$$

где k — волновое число. Такого типа функции являются одной из возможных форм волновых функций стационарных состояний непрерывного спектра. Энергия E состояния (95.1) будет равна

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (95.2)$$

Функции (95.1) будем считать нормированными к $\delta(p_x - p_x')$, $\delta(p_y - p_y')$, $\delta(p_z - p_z')$. Возмущение, вызывающее переходы, согласно (94.3), возьмем в виде

$$\hat{W}(\mathbf{r}, t) = -\frac{i\hbar e}{\mu c}\mathbf{A}\nabla, \quad (95.3)$$

[1]) Подробности об этом см. в книге Г. Бете, Ф. Моррисон, Элементарная теория ядра, ИЛ, 1958, стр. 270.

где $\mathbf{A}$ — вектор-потенциал световой волны. Волну мы предположим монохроматической и возьмем $\mathbf{A}$ в виде

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{A}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{kr})} + \frac{1}{2}\mathbf{A}_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{kr})}, \tag{95.4}$$

где $\mathbf{k}$ есть волновой вектор волны. Так как волна поперечная, то $\operatorname{div}\mathbf{A} = 0$, т. е.

$$\mathbf{A}_0\mathbf{k} = 0. \tag{95.5}$$

Для вычисления интересующей нас вероятности перехода мы можем прямо применить формулу (84.24), так как последняя как раз выведена для переходов из дискретного спектра в непрерывный под влиянием возмущения, гармонически зависящего от времени.

Понимая в (84.24) под E_n энергию нормального состояния атома E_0, под импульсом p_x, p_y, p_z (p, θ, φ) — импульс фотоэлектрона, мы должны согласно (95.3), (95.4) и (84.12) взять в качестве матричного элемента возмущения величину

$$W_{E,\,\theta,\,\varphi;\,0} = W_{p_x,\,p_y,\,p_z;\,0} = -\frac{i\hbar e}{2\mu c}\mathbf{A}_0 \int \psi^*_{p_x p_y p_z} e^{i\mathbf{kr}} \nabla\psi_0\, dx\, dy\, dz. \tag{95.6}$$

Тогда вероятность перехода электрона в 1 *сек* из состояния E_0 в состояние $E = E_0 + \hbar\omega$ с импульсом, лежащим внутри телесного угла $d\Omega$ будет равна

$$P_0(E,\ \theta,\ \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{(2\mu)^{3/2}}{2}(E_0 + \hbar\omega)^{1/2} \mid W_{p_x p_y p_z;\,0} \mid^2 d\Omega, \tag{95.7}$$

причем сюда входят лишь такие значения импульса p_x, p_y, p_z, которые удовлетворяют резонансному условию

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = E_0 + \hbar\omega. \tag{95.8}$$

Переходы в другие уровни E невозможны. Замечая, что $E_0 = -I$, где I — работа ионизации, мы можем переписать (95.8) в виде

$$\frac{p^2}{2\mu} = \hbar\omega - I. \tag{95.9}$$

Это есть *уравнение Эйнштейна для фотоэффекта на атоме*. Для того чтобы получить окончательное выражение для $P_0(E, \theta, \varphi)$, необходимо вычислить матричный элемент (95.6). Для этой цели необходимо знать волновую функцию исходного состояния ψ_0 и функции непрерывного спектра $\psi_{p_x p_y p_z}$. Допустим, что мы интересуемся фотоэффектом с K-оболочки (тогда $-E_0 = I$ есть ионизационный потенциал K-оболочки). Эта оболочка расположена близко к ядру атома, и поэтому (пренебрегая взаимодействием двух K-электронов) можно взять для ψ_0 функцию нижнего

уровня E_0 для движения в кулоновском поле. Это будет ($n=1$, $l=m=0$)

$$\psi_0=\psi_{100}=\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2}e^{-\frac{Zr}{a}}, \qquad (95.10)$$

где Z — номер элемента, а a — радиус первой боровской орбиты.

Такая функция будет весьма близко аппроксимировать истинную. Мы ограничимся весьма грубым приближением для функций непрерывного спектра. Именно, мы будем попросту пренебрегать изменением плоской волны вблизи атома благодаря действию его поля и соответственно этому вместо точной функции возьмем невозмущенную действием атомного поля плоскую волну

$$\psi_{p_xp_yp_z}=\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(p_xx+p_yy+p_zz)}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \qquad (95.11)$$

(нормирована по $\mathbf{p}$ к δ-функции). Такое приближение мало годится для точного расчета, однако все же в нем еще сохраняются существенные черты явления. Оно будет тем лучше, чем больше энергия фотоэлектрона, т. е. оно пригодно для $E\gg -E_0=I$. При таком предположении о функциях непрерывного спектра матричный элемент (95.6) может быть вычислен без большого труда. Подставляя (95.10) и (95.11) в (95.6), мы получим

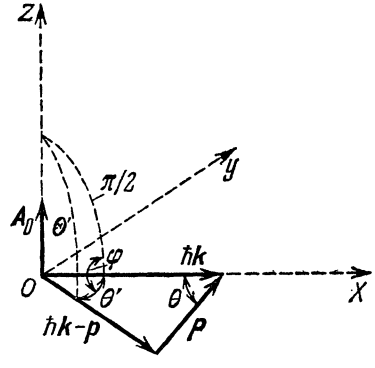


Рис. 74. Расположение векторов $\mathbf{A}_0$, $\mathbf{k}$ и $\mathbf{p}$ при фотоэффекте.

$$W_{p_xp_yp_z;\,0}=$$

$$=-\frac{i\hbar e}{2\mu c}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2}\int e^{i\left(\mathbf{kr}-\frac{\mathbf{pr}}{\hbar}\right)}\mathbf{A}_0\left(\nabla e^{-\frac{Zr}{a}}\right)dx\,dy\,dz. \qquad (95.12)$$

Пусть волна распространяется по направлению оси OX, а электрический вектор (поляризация) направлен по оси OZ. Тогда OX есть направление вектора $\mathbf{k}$, а OZ — вектора $\mathbf{A}_0$. Тогда $\mathbf{A}_0=0,\ 0,\ A_0$, и, следовательно,

$$W_{p_xp_yp_z;\,0}=$$

$$=\frac{i\hbar e}{2\mu c}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2}A_0\frac{Z}{a}\int e^{i\left(\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right)\mathbf{r}}\frac{z}{r}e^{-\frac{Zr}{a}}dx\,dy\,dz. \qquad (95.12')$$

Расположение векторов $\mathbf{k}$, $\mathbf{p}$, $\mathbf{A}_0$ дано на рис. 74. Для выполнения интегрирования в (95.12′) возьмем вектор $\hbar\mathbf{k}-\mathbf{p}$ за полярную ось сферической системы координат Θ, Φ.

Если ось OZ в этой системе имеет углы Θ', Φ', то

$$z = (\mathbf{r})_z = r\cos(OZ,\ \mathbf{r}).$$

Косинус угла между OZ и $\mathbf{r}$, если вектор $\mathbf{r}$ имеет сферические координаты Θ, Φ, будет равен

$$\cos(OZ,\ \mathbf{r}) = \cos\Theta\cos\Theta' + \sin\Theta\sin\Theta'\cos(\Phi' - \Phi).$$

Угол между $\hbar\mathbf{k} - \mathbf{p}$ и $\mathbf{r}$ есть Θ. Поэтому (95.12′) можно записать в виде

$$W_{p_x p_y p_z;\,0} = \frac{i\hbar e}{2\mu c}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} A_0\frac{Z}{a}J, \qquad (95.12'')$$

где

$$J = \int_0^\infty r^2\,dr\int_0^\pi\int_0^{2\pi} d\Theta\,d\Phi\sin\Theta\, e^{i\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right| r\cos\Theta - \frac{Zr}{a}}[\cos\Theta\cos\Theta' + \\ + \sin\Theta\sin\Theta'\cos(\Phi' - \Phi)]. \qquad (95.13)$$

Интеграл по Φ от $\cos(\Phi - \Phi')$ дает, очевидно, нуль, поэтому

$$J = 2\pi\cos\Theta'\int_0^\infty r^2\,dr\int_0^\pi d\Theta\sin\Theta\, e^{i\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right| r\cos\Theta - \frac{Zr}{a}}\cos\Theta. \qquad (95.13')$$

Вводя переменную $\xi = \cos\Theta$ и обозначая $\left|\mathbf{k} - \frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right| r$ через q, мы получим

$$J = 2\pi\cos\Theta'\int_0^\infty r^2\,dr\int_{-1}^{+1}\xi\,d\xi e^{iq\xi - \frac{Zr}{a}}$$

и, выполняя здесь простые интегрирования, найдем окончательно

$$J = \cos\Theta' - \frac{8\pi i\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|}{\left(\frac{Z^2}{a^2} + \left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2\right)^2}. \qquad (95.13'')$$

Остается выразить $\cos\Theta'$ через углы в той системе координат, где за полярную ось принято направление распространения света (ось OX, вектор $\mathbf{k}$). Пусть угол между плоскостью, образованной векторами $\mathbf{p}$ и $\mathbf{k} - \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$ и плоскостью ZX, будет φ (см. рис. 74). Угол между $\hbar\mathbf{k}$ и $\hbar\mathbf{k} - \mathbf{p}$ пусть будет θ'. Обозначая еще угол между OX и $\mathbf{p}$ через θ, мы получим из сферического треугольника со сторонами Θ', θ' и $\frac{\pi}{2}$

$$\cos\Theta' = \sin\theta'\cos\varphi$$

и из треугольника со сторонами $\hbar\mathbf{k}$, $\mathbf{p}$, $\hbar\mathbf{k}-\mathbf{p}$

$$\sin\theta' = \sin\theta\,\frac{p}{|\hbar\mathbf{k}-\mathbf{p}|}.$$

Поэтому

$$J = \sin\theta\cos\varphi\,\frac{8\pi i p}{\hbar\left[\frac{Z^2}{a^2}+\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2\right]^2}. \qquad (95.14)$$

На основании (95.12″)

$$W_{p_x p_y p_z;\,0} = \\ = \frac{-8\pi e}{2\mu c}\,\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} A_0\,\frac{Z}{a}\,\frac{p}{\left[\frac{Z^2}{a^2}+\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2\right]^2}\sin\theta\cos\varphi. \qquad (95.15)$$

Далее,

$$\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2 = k^2+\frac{p^2}{\hbar^2}-\frac{2kp}{\hbar}\cos\theta.$$

Из закона сохранения энергии (95.9), считая, что $\frac{p^2}{2\mu}\gg I$ (это — условие применимости нашего приближения), мы найдем

$$\frac{p^2}{2\mu c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar k.$$

Обозначая через v скорость электрона $\frac{p}{\mu}$, получаем $\hbar k = \frac{v}{2c}p$ и, стало быть,

$$\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2 = \frac{p^2}{\hbar^2}\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta+\frac{v^2}{4c^2}\right).$$

Мы оперируем с нерелятивистской теорией, поэтому пригодность наших формул ограничена не только со стороны малых скоростей ($\mu v^2/2\gg I$), но и со стороны больших. Необходимо, чтобы скорость фотоэлектрона была значительно меньше скорости света c. Поэтому членами порядка v^2/c^2 следует пренебречь (учет их находится за пределами применимости нерелятивистской теории). Поэтому

$$\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2 = \frac{p^2}{\hbar^2}\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta\right). \qquad (95.16)$$

Заметим, что мы еще можем отбросить член Z^2/a^2 по сравнению с $\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2$. В самом деле, $\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2\approx\frac{p^2}{\hbar^2}$, а $a=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}$. Следовательно,

$$\frac{Z^2}{a^2} = \frac{Z^2\mu^2e^4}{\hbar^4} = \frac{2\mu}{\hbar^2}\,\frac{Z^2\mu e^4}{2\hbar^2}.$$

Но, согласно формуле Бальмера,

$$\frac{Z^2\mu e^4}{2\hbar^2} = -E_0 = I,$$

т. е. условие $\frac{Z^2}{a^2} \ll \frac{p^2}{\hbar^2}$ эквивалентно $I \ll \frac{p^2}{2\mu}$. Таким образом, имея в виду быстрые фотоэлектроны, мы должны опустить в (95.15) член Z^2/a^2 в знаменателе.

Подставляя (95.16) в (95.15), мы найдем окончательное выражение для искомого матричного элемента:

$$W_{p_x p_y p_z; 0} = -\frac{4\pi e}{\mu c}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2}\frac{Z}{a}A_0\frac{\hbar^4 \sin\theta\cos\varphi}{p^3\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta\right)^2}. \quad (95.17)$$

Подставляя, наконец, это значение матричного элемента в выражение для вероятности (95.7), мы получим [1])

$$P_0(E, \theta, \varphi)\, d\Omega = \frac{2e^2(2\mu)^{3/2}\hbar^4}{\pi\mu^2c^2}A_0^2\left(\frac{Z}{a}\right)^5\frac{(\hbar\omega)^{1/2}\sin^2\theta\cos^2\varphi}{p^6\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta\right)^4}d\Omega. \quad (95.18)$$

Вместо A_0^2 можно ввести поток световой энергии. Из (95.4) получаем электрическое поле $\mathscr{E}$:

$$\mathscr{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{\omega}{c}\mathbf{A}_0 \sin(\omega t - \mathbf{kr}).$$

Величина магнитного поля $\mathscr{H}$ такова же, и так как оно перпендикулярно $\mathscr{E}$, то вектор Пойнтинга $\mathbf{S}$ равен по величине

$$S = \frac{c}{4\pi}\mathscr{E}\mathscr{H} = \frac{c}{4\pi}\frac{\omega^2}{c^2}A_0^2\sin^2(\omega t - \mathbf{kr}).$$

Среднее значение его равно

$$\bar{S} = \frac{\omega^2 A_0^2}{8\pi c}, \qquad A_0^2 = \frac{8\pi c}{\omega^2}\bar{S}. \quad (95.19)$$

Подставляя это значение A_0^2 в (95.18), найдем

$$P_0(E, \theta, \varphi)\, d\Omega = \frac{16e^2(2\mu)^{3/2}\hbar^4}{\mu^2 c}\frac{Z^5}{a^5}\frac{(\hbar\omega)^{1/2}}{\omega^2 p^5}\frac{\sin^2\theta\cos^2\varphi}{\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta\right)^4}\bar{S}\,d\Omega. \quad (95.20)$$

Объединяя все постоянные в одну b и замечая, что $p^6 = (2\mu E)^3 = (2\mu\hbar\omega)^3$, мы получим

$$P_0(E, \theta, \varphi)\, d\Omega = b\omega^{-9/2}\frac{\sin^2\theta\cos^2\varphi}{\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta\right)^4}\bar{S}\,d\Omega, \quad (95.21)$$

где

$$b = 4\sqrt{2}\frac{e^2}{\hbar c}\hbar^{5/2}\mu^{-7/2}\left(\frac{Z}{a}\right)^5 \quad (95.22)$$

---

[1]) При переходе от (95.7) мы пренебрегли начальной энергии электрона E_0 по сравнению с $\hbar\omega$.

Из полученной нами формулы следуют самые основные черты фотоэлектрической эмиссии. Во-первых, число фотоэлектронов пропорционально интенсивности падающего света S, скорость же фотоэлектронов зависит, согласно (95.9), лишь от частоты падающего света ω, т. е. мы получаем как раз те особенности фотоэффекта, которые представляют принципиальные трудности для понимания с точки зрения классических концепций. Далее, формула (95.21) дает угловое распределение фотоэлектронов. Так как угол θ отсчитывается от направления распространения света, а φ — от электрического вектора и максимум фотоэмиссии лежит при $\theta = \pm \pi/2$, $\varphi = 0$, то это означает, что наибольшее число фотоэлектронов летит в направлении OZ, т. е. в направлении электрического вектора световой волны.

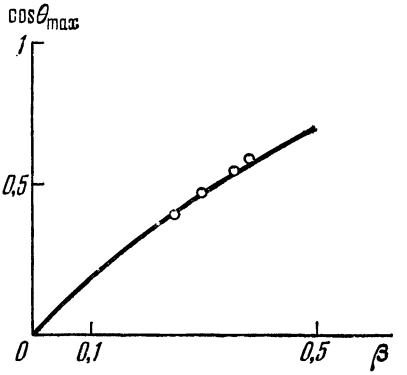


Рис. 75. Сдвиг вперед максимума фотоэффекта.

θ_{max} — угол между направлением распространения света и направлением максимума фотоэмиссии, $\beta = v/c$.

При увеличении частоты падающего света скорость фотоэлектронов возрастает так, что начинает играть роль множитель $\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right)^{-4}$ в (95.21), в силу чего максимум фотоэмиссии сдвигается в направлении меньших θ, т. е. в направлении распространения света. Этот вывод находится в согласии с опытом. На рис. 75 изображены результаты опыта. По оси ординат отложен косинус угла θ между направлением распространения света и направлением максимальной эмиссии, по оси абсцисс отложена скорость фотоэлектронов, причем за единицу скорости взята скорость света. Равенство нулю $\cos\theta_m$ отвечает направлению вдоль электрического вектора волны, а $\cos\theta_m = 1$ — направлению вдоль луча света. Как видно, результаты расчета хорошо совпадают с данными опыта (кружки). С помощью формулы (95.21) мы можем получить и абсолютную величину фотоэффекта. Обычно в таких случаях вычисляют коэффициент поглощения для падающего света τ. Для нахождения его поступаем следующим образом.

Представим себе, что на слой вещества толщиною Δx падает поток света S. Тогда, если в 1 *см*^{3} вещества содержится n атомов, то в объеме 1 *см*$^2 \times \Delta x$ в 1 *сек* произойдет в среднем

$$1\ см^2 \cdot \Delta x \cdot n \int P_0(E, \theta, \varphi)\, d\Omega$$

ионизаций атомов. Поглощенная при этом энергия будет равна этой величине, умноженной на $\hbar\omega$ (так как при каждой иониза-

ции поглощается квант света $\hbar\omega$). С другой стороны, в этот же слой в 1 *сек* входит энергия $S \times 1$ *см*^{2}. Таким образом, убыль потока энергии S при прохождении тонкого слоя Δx равна

$$\Delta S = -\hbar\omega n \Delta x \int P_0(E, \theta, \varphi)\, d\Omega.$$

Подставляя сюда $P_0(E, \theta, \varphi)$ из (95.21), мы получим

$$\Delta S = -\hbar\omega n \Delta x b \omega^{-3/2} \bar{S} \int \frac{\sin^2\theta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right)^4} d\Omega.$$

Полагая

$$\tau = bn\hbar\omega^{-7/2} \int \frac{\sin^2\theta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right)^4} d\Omega, \tag{95.23}$$

получим

$$\Delta S = -\tau \bar{S} \Delta x;$$

отсюда следует, что τ есть коэффициент абсорбции. Число атомов в единице объема пропорционально плотности вещества ρ, именно,

$$n = 6{,}02 \cdot 10^{23} \frac{\rho}{A},$$

где A — атомный вес вещества. Подставляя это значение в (95.23) и обозначая

$$b' = \frac{6{,}02 \cdot 10^{23}}{A} b\hbar \int \frac{\sin^2\theta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right)^4} d\Omega,$$

мы получим величину так называемого массового коэффициента абсорбции τ/ρ в виде

$$\frac{\tau}{\rho} = \frac{b'}{\omega^{7/2}}. \tag{95.24}$$

Эта зависимость от частоты также подтверждается опытами над поглощением рентгеновских лучей. Следует впрочем иметь в виду, что (95.24) выведено для поглощения в K-оболочке. На самом деле поглощение происходит сразу несколькими оболочками. Мы не будем рассматривать относящиеся сюда усложнения и отсылаем интересующегося читателя к специальной литературе [1]).

[1]) M. Stobbe, Ann. d. Phys. 7, 661 (1930); A. Sommerfeld und C. Schur, Ann. d. Phys. 4, 409 (1930).

Глава XVI

ПРОХОЖДЕНИЕ МИКРОЧАСТИЦ ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ

§ 96. Постановка проблемы и простейшие случаи

Если мы имеем две области пространства, в которых потенциальная энергия частицы меньше, нежели на поверхности, разделяющей эти области, то мы говорим, что области разделены потенциальным барьером.

Простейшим примером потенциального барьера может служить барьер в одном измерении, изображенный на рис. 76. По оси ординат отложена потенциальная энергия $U(x)$ в функции координаты частицы x. В точке x_0 потенциальная энергия имеет максимум U_m. Все пространство $-\infty < x < +\infty$ делится в этой точке на две области; $x < x_0$ и $x > x_0$, в которых $U < U_m$. Значение термина «потенциальный барьер» сейчас же выяснится, если мы рассмотрим движение частицы в поле $U(x)$ на основе классической механики. Полная энергия частицы E равна

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + U(x), \tag{96.1}$$

где p — импульс частицы, а μ — ее масса. Решая (96.1) относительно импульса, получим

$$p(x) = \pm \sqrt{2\mu\,[E - U(x)]}. \tag{96.2}$$

Знаки $\pm$ следует выбрать в зависимости от направления движения частицы. Если энергия частицы E больше «высоты» барьера U_m, то частица беспрепятственно пройдет барьер слева направо, если начальный импульс $p > 0$, или в противоположном направлении, если начальный импульс $p < 0$.

Допустим, что частица движется слева, имея полную энергию E, меньшую U_m. Тогда в некоторой точке x_1 потенциальная энергия $U(x_1) = E$, $p(x_1) = 0$, частица остановится. Вся ее энергия обратится в потенциальную, и движение начнется в обратном

порядке: x_1 есть точка поворота. Поэтому при $E < U_m$ частица, движущаяся слева, не пройдет через область максимума потенциала ($x = x_0$) и не проникнет во вторую область $x > x_0$. Подобным же образом, если частица движется справа налево, имея $E < U_m$, то она не проникнет в область за второй точкой поворота x_2, в которой $U(x_2) = E$ (рис. 76). Таким образом, потенциальный барьер является «непрозрачной» перегородкой для всех частиц, энергия которых меньше U_m (напротив, он «прозрачен» для частиц, обладающих энергией $E > U_m$). Этим и разъясняется название «потенциальный барьер».

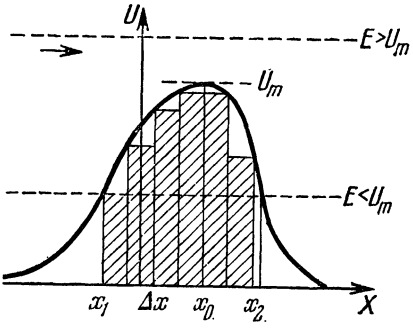


Рис. 76. Потенциальный барьер в одном измерении.

Совсем иначе протекают явления вблизи потенциальных барьеров, если речь идет о движениях микроскопических частиц в микроскопических полях, т. е. о движениях, при рассмотрении которых нельзя игнорировать квантовые эффекты. В этом случае, как мы сейчас увидим, в противоположность выводам классической механики, частицы с энергией E, большей высоты барьера U_m, частично отражаются от барьера, а частицы с энергией, меньшей U_m, частично проникают через барьер.

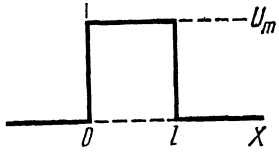


Рис. 77. Самый простой потенциальный барьер.

Для того чтобы в этом убедиться, мы рассмотрим совсем простой случай барьера, изображенный на рис. 77. Именно, мы будем считать, что потенциальная энергия частицы $U(x)$ всюду равна нулю, кроме области $0 \leqslant x \leqslant l$, где она имеет постоянное значение, равное U_m. Такой барьер представляет собой, конечно, идеализацию, но на нем особенно просто можно проследить интересующие нас стороны проблемы. Мы можем себе представить, что такой прямоугольный барьер возникает путем непрерывной деформации плавного барьера, изображенного на рис. 76.

Будем искать стационарные состояния частицы, движущейся в поле такого барьера. Обозначая потенциальную энергию через $U(x)$, мы получим уравнение Шредингера в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi. \qquad (96.3)$$

Обозначая в дальнейшем дифференцирование по x штрихом и вводя оптические обозначения

$$k_0^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}, \quad \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(x)] = k_0^2 n^2(x), \tag{96.4}$$

где $n(x)$ — показатель преломления (см. § 36), мы перепишем уравнение (96.3) в виде

$$\psi'' + k_0^2 n^2(x)\psi = 0. \tag{96.5}$$

Уравнение (94.5) распадается на три уравнения для трех областей пространства:

$$\psi'' + k_0^2\psi = 0, \qquad x < 0, \qquad U(x) = 0, \tag{96.5'}$$

$$\psi'' + k_0^2 n_m^2(x)\psi = 0, \qquad 0 \leqslant x \leqslant l, \qquad U(x) = U_m, \tag{96.5''}$$

$$\psi'' + k_0^2\psi = 0, \qquad x > l, \qquad U(x) = 0. \tag{96.5'''}$$

Решения в этих областях могут быть записаны сразу:

$$\psi(x) = \psi_{\mathrm{I}}(x) = Ae^{ik_0 x} + Be^{-ik_0 x}, \tag{96.6}$$

$$\psi(x) = \psi_{\mathrm{II}}(x) = \alpha e^{ik_0 n_m x} + \beta e^{-ik_0 n_m x}, \tag{96.6'}$$

$$\psi(x) = \psi_{\mathrm{III}}(x) = ae^{ik_0 x} + be^{-ik_0 x}, \tag{96.6''}$$

где A, B, α, β, a и b — произвольные постоянные. Однако это — общие решения трех независимых уравнений (96.5), (96.5'), (96.5'') и они, вообще говоря, не образуют какой-либо одной волновой функции, описывающей состояние частицы, движущейся в силовом поле $U(x)$. Для того чтобы они давали действительно одну функцию $\psi(x)$, мы должны соблюсти краевые условия, которые мы сейчас установим.

Для этого будем рассматривать $U(x)$ и, следовательно, $n(x)$ как плавную функцию x. Интегрируя тогда уравнение (96.5) около точки $x = 0$, получим

$$\int_{-\Delta}^{+\Delta} \psi''\,dx + k_0^2 \int_{-\Delta}^{+\Delta} n^2(x)\psi\,dx = 0.$$

Отсюда

$$\psi'(+\Delta) - \psi'(-\Delta) = -k_0^2 \int_{-\Delta}^{+\Delta} n^2(x)\psi(x)\,dx. \tag{96.7}$$

Переходя к пределу $\Delta \to 0$, получаем краевое условие [1])

$$\psi'(+0) = \psi'(-0). \tag{96.7'}$$

Далее, согласно общему требованию о непрерывности волновых функций, имеем второе краевое условие

$$\psi(+0) = \psi(-0). \tag{96.7''}$$

Точка $x = 0$ ничем не выделена, поэтому условия (96.7') и (96.7'') должны быть соблюдены в любой точке, в частности, и при $x = l$.

[1]) Ср. дополнение VIII.

Чтобы решение (96.6) трех уравнений (96.5) можно было рассматривать как предел решения одного уравнения при переходе от плавного изменения $U(x)$ к скачкообразному, нужно, чтобы эти решения в точках $x=0$ и $x=l$ удовлетворяли краевым условиям (96.7′) и (96.7″), т. е.

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\mathrm{I}}(0)&=\psi_{\mathrm{II}}(0), \qquad \psi'_{\mathrm{I}}(0)=\psi'_{\mathrm{II}}(0),\\ \psi_{\mathrm{II}}(l)&=\psi_{\mathrm{III}}(l), \qquad \psi'_{\mathrm{II}}(l)=\psi'_{\mathrm{III}}(l). \end{aligned}\right\} \tag{96.8}$$

Подставляя сюда значение функций из (96.6), получаем

$$\left.\begin{aligned} A+B&=\alpha+\beta,\\ ik_0(A-B)&=ik_0n_m(\alpha-\beta),\\ \alpha e^{ik_0n_ml}+\beta e^{-ik_0n_ml}&=ae^{ik_0l}+be^{-ik_0l},\\ ik_0n_m(\alpha e^{ik_0n_ml}-\beta e^{-ik_0n_ml})&=ik_0(ae^{ik_0l}-be^{-ik_0l}). \end{aligned}\right\} \tag{96.9}$$

Мы имеем четыре уравнения для шести постоянных. Произвол в выборе постоянных объясняется тем, что могут быть волны, падающие на барьер слева, а могут быть — падающие на него справа.

Если мы, например, возьмем A, $B\neq 0$, $b=0$, то Ae^{ik_0x} может рассматриваться как падающая волна, Be^{-ik_0x} — как отраженная, а ae^{ik_0x} — как проходящая. Если бы мы взяли $b\neq 0$, то это означало бы, что есть еще падающая волна с другой стороны барьера. Эти возможности соответствуют в классической механике случаям движения частиц к барьеру слева, либо справа.

Мы рассмотрим для определенности случай падения частиц слева. Тогда мы должны взять $b=0$. Кроме того, без всяких ограничений мы можем принять амплитуду падающей волны за единицу: $A=1$. Уравнения (96.9) принимают тогда вид

$$\left.\begin{aligned} 1+B&=\alpha+\beta,\\ 1-B&=n_m(\alpha-\beta),\\ \alpha e^{ik_0n_ml}+\beta e^{-ik_0n_ml}&=ae^{ik_0l},\\ n_m(\alpha e^{ik_0n_ml}-\beta e^{-ik_0n_ml})&=ae^{ik_0l}. \end{aligned}\right\} \tag{96.10}$$

Из этих алгебраических уравнений находим α, β, B и a:

$$\alpha=\frac{2e^{-ik_0n_ml}(1+n_m)}{e^{-ik_0n_ml}(1+n_m)^2-e^{ik_0n_ml}(1-n_m)^2}, \tag{96.11}$$

$$\beta=\frac{2e^{ik_0n_ml}(n_m-1)}{e^{-ik_0n_ml}(1+n_m)^2-e^{ik_0n_ml}(1-n_m)^2}, \tag{96.12}$$

$$B=\frac{(e^{-ik_0n_ml}-e^{ik_0n_ml})(1-n_m)^2}{e^{-ik_0n_ml}(1+n_m)^2-e^{ik_0n_ml}(1-n_m)^2}, \tag{96.13}$$

$$ae^{ik_0l}=\frac{4n_m}{e^{-ik_0n_ml}(1+n_m)^2-e^{ik_0n_ml}(1-n_m)^2}. \tag{96.14}$$

Если энергия частицы E больше высоты барьера U_m, то показатель преломления n_m действителен. В этом случае интенсивность отраженной волны $|B|^2$ равна

$$|B|^2=\frac{4(1-n_m^2)^2\sin^2(k_0n_ml)}{(1+n_m)^4+(1-n_m)^4-2(1-n_m^2)^2\cos(2k_0n_ml)}, \quad (96.15)$$

а интенсивность проходящей волны

$$|a|^2=\frac{16n_m^2}{(1+n_m)^4+(1-n_m)^4-2(1-n_m^2)^2\cos(2k_0n_ml)}. \quad (96.15')$$

Вычислим по формуле для плотности тока поток частиц в падающей волне (J_0), отраженной (J_r) и проходящей (J_d). Из (29.6) имеем

$$J_0=\frac{\hbar k_0}{\mu}|A|^2=\frac{\hbar k_0}{\mu}, \quad J_r=-\frac{\hbar k_0}{\mu}|B|^2, \quad J_d=\frac{\hbar k_0}{\mu}|a|^2. \quad (96.16)$$

Отношение потока отраженных частиц к потоку падающих

$$\frac{|J_r|}{J_0}=\frac{|B|^2}{|A|^2}=|B|^2=R \quad (96.17)$$

называют коэффициентом отражения. Отношение потока проходящих частиц к потоку падающих

$$\frac{J_d}{J_0}=\frac{|a|^2}{|A|^2}=|a|^2=D \quad (96.18)$$

называют коэффициентом прозрачности барьера.

Из закона сохранения числа частиц (уравнение непрерывности для тока) следует, что

$$R+D=1 \quad (96.19)$$

(приведенные выше выражения для R и D позволяют непосредственно убедиться в справедливости этого равенства).

По классической механике, если $E>U_m$, должно иметь место $R=0$, $D=1$: барьер совершенно прозрачен. Из (96.15) следует, что $|B|^2\neq 0$, поэтому в квантовой механике $R>0$, $D<1$. *Частицы частью отражаются так же, как отражаются световые волны на границе двух сред.*

Если энергия частицы E меньше высоты барьера U_m, то по классической механике имеет место полное отражение $D=0$, $R=1$. При этом частицы совсем не проникают внутрь барьера. В оптике такой случай отвечает полному внутреннему отражению. Согласно геометрической оптике лучи света не проникают во вторую среду.

Более тонкое рассмотрение на основе волновой оптики показывает, что в действительности световое поле при полном отражении все же проникает в среду, от которой происходит отраже-

ние, и если эта среда представляет собой очень тонкую пластинку, то свет частично проходит через нее. Квантовая механика в случае $E < U_m$ (случай отражения) приводит к выводу, аналогичному выводу волновой оптики (см. аналогии § 36). Действительно, если $E < U_m$, то показатель преломления n_m является чисто мнимой величиной (см. (96.4)). Поэтому мы положим

$$n_m = i\,|\,n_m\,| = i\sqrt{\frac{U_m - E}{E}}. \tag{96.20}$$

Внося это выражение для n_m в (96.14), вычислим теперь $|\,a\,|^2$. Тогда считая $e^{k_0\,|\,n_m\,|\,l} \gg 1$, получаем

$$D = |\,a\,|^2 = \frac{16\,|\,n_m\,|^2}{(1+|\,n_m\,|^2)^2}\,e^{-2k_0\,|\,n_m\,|\,l}. \tag{96.21}$$

Обозначая первый дробный множитель через D_0 (он не очень отличается от 1) и имея в виду значение k_0, получаем

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu(U_m - E)}\,l}. \tag{96.22}$$

Таким образом, при $E < U_m$, в противоположность выводам классической механики, *частицы проходят через барьер*.

Явление прохождения через потенциальный барьер получило образное название туннельного эффекта [1]).

Очевидно, что туннельный эффект будет иметь заметное значение лишь в тех случаях, когда D не слишком мал, т. е. когда

$$\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu\,(U_m - E)}\,l \approx 1. \tag{96.23}$$

Нетрудно видеть, что с туннельным эффектом мы можем встретиться лишь в области микроскопических явлений. Так, например, для $U_m - E \sim 10^{-11}$ *эрг* (около десяти электрон-вольт), $\mu \sim 10^{-27}$ *г* (масса электрона) и $l \approx 10^{-8}$ *см*, из (96.22) получим $D \approx e^{-1}$. Но если мы возьмем, например, $l = 1$ *см*, то из той же формулы получим $D \sim e^{-10^8}$. Увеличение массы частицы и превышение U_m над E еще более уменьшат D. Подобным же образом можно показать, что рассмотренное выше отражение исчезает с ростом энергии частицы — квантовая механика переходит в классическую.

Формулу (96.22) для коэффициента прозрачности D, выведенную нами для прямоугольного барьера, мы можем обобщить и на случай барьера произвольной формы. Мы произведем сейчас это обобщение простым, хотя и не вполне строгим путем.

Пусть мы имеем потенциальный барьер $U(x)$, изображенный на рис. 76. Представим его приближенно в виде совокупности

---

[1]) Впервые это явление было рассмотрено Л. И. Мандельштамом и М. А. Леонтовичем в связи с квантовой теорией ангармонического осциллятора (ср. конец § 67).

прямоугольных барьеров с шириной dx и высотой $U(x)$. Эти барьеры на рисунке заштрихованы. Частица, имеющая энергию E, вступает в барьер в точке $x=x_1$ и покидает его в точке $x=x_2$. Согласно (96.22) коэффициент прозрачности для одного из этих элементарных барьеров равен

$$D' = D_0' e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu[U(x)-E]}\,dx}$$

(потенциальная энергия $U(x)$ должна быть достаточно плавной, чтобы dx можно было взять достаточно большим). Коэффициент прозрачности для всего барьера должен равняться произведению коэффициентов прозрачности для всех элементарных барьеров. Тогда показатели в формуле для D' сложатся, и мы получим [1])

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2\mu[U(x)-E]}\,dx}. \qquad (96.24)$$

§ 97. Кажущаяся парадоксальность «туннельного эффекта»

Прохождение частиц через потенциальные барьеры представляется на первый взгляд парадоксальным. Эту парадоксальность усматривают в том, что частица, находящаяся внутри потенциального барьера при полной энергии E, меньшей высоты барьера U_m, должна иметь отрицательную кинетическую энергию $T=\frac{p^2}{2\mu}$, ибо полная энергия, как это имеет место в классической механике, является суммой энергий кинетической и потенциальной:

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + U(x).$$

В области, где $U(x)>E$, $\frac{p^2}{2\mu}<0$, это бессмысленно, так как импульс p есть действительная величина. Как раз эти области, как мы знаем из классической механики недоступны для частицы. Между тем, согласно квантовой механике, частица может быть обнаружена и в этой «запретной» области. Таким образом, получается, будто квантовая механика приводит к выводу, что кинетическая энергия частицы может быть отрицательной, а импульс частицы мнимым. Этот вывод и называют парадоксом «туннельного эффекта».

На самом деле здесь нет никакого парадокса, а сам вывод неверен. Дело в том, что, поскольку туннельный эффект есть

---

[1]) Эта формула может быть получена более строго методом квазиклассического приближения (§ 37). См. также В. Паули, Общие принципы волновой механики, Гостехиздат, 1947, § 12.

явление квантовое (при $\hbar \to 0$ коэффициент прозрачности D (96.24) стремится к нулю), постольку он может обсуждаться лишь в рамках квантовой механики. Полную же энергию частицы можно рассматривать как сумму кинетической и потенциальной энергий только на основе классической механики. Формула $E = \frac{p^2}{2\mu} + U(x)$ предполагает, что мы *одновременно знаем величину как кинетической энергии T, так и потенциальной $U(x)$*. Иными словами, мы приписываем одновременно определенное значение координате частицы x и ее импульсу p, что противоречит квантовой механике. Деление полной энергии на потенциальную и кинетическую в квантовой механике лишено смысла, а вместе с тем несостоятелен и парадокс, основанный на возможности представить полную энергию E как сумму кинетической энергии (функция импульса) и потенциальной энергии (функция координат).

Нам остается лишь посмотреть, не может ли все же оказаться так, что путем измерения положения частицы мы обнаружим ее внутри потенциального барьера, в то время как ее полная энергия меньше высоты барьера.

Обнаружить частицу внутри барьера действительно можно, даже если $E < U_m$; однако коль скоро фиксируется координата частицы x, при этом создается, согласно соотношению неопределенности, дополнительная дисперсия в импульсе $\overline{(\Delta p)^2}$, так что уже нельзя утверждать, что энергия частицы, после того как определили ее положение, равна E (ср. §§ 14, 15).

Из формулы для коэффициента прозрачности следует, что частицы проникают заметным образом лишь на глубину l, определяемую равенством (96.23). Чтобы обнаружить частицу внутри барьера, мы должны фиксировать ее координату с точностью $\Delta x < l$. Но тогда неизбежно возникает дисперсия импульса $\overline{(\Delta p)^2} > \frac{\hbar^2}{4\,\overline{(\Delta x)^2}} = \frac{\hbar^2}{4l^2}$. Подставляя сюда l^2 из (96.23), находим

$$\frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} > U_m - E, \tag{97.1}$$

т. е. изменение кинетической энергии частицы, вносимое вмешательством измерения, должно быть больше той энергии, которой ей недостает до высоты барьера U_m.

Приведем еще пример, иллюстрирующий это утверждение. Пусть мы желаем определить координату частицы, находящейся внутри потенциального барьера таким путем, что будем посылать узкий пучок света в направлении, перпендикулярном к направлению движения частицы. Если пучок рассеется, то, значит, на его пути попалась частица.

Как объяснялось выше, точность нашего измерения должна быть такова, чтобы $\Delta x < l$; с другой стороны, нельзя создать пучок света, ширина которого была бы меньше длины световой волны λ. Таким образом, $\Delta x > \lambda$, а следова-

тельно, длина волны света должна быть меньше l, т. е.

$$\lambda < \frac{\hbar}{2\sqrt{2\mu(U_m - E)}}, \tag{97.2}$$

так как $\lambda = 2\pi c/\omega$, где ω — частота световых колебаний, а c — скорость света, то отсюда следует, что

$$\hbar^2\omega^2 > 32\pi^2\mu c^2 (U_m - E).$$

Встречающиеся в нерелятивистской механике энергии должны быть меньше собственной энергии частицы μc^2, поэтому

$$\hbar\omega > U_m - E, \tag{97.3}$$

т. е. энергия применяемых в световом пучке квантов света должна быть больше, нежели разность между высотой потенциального барьера и энергией частицы.

Таким образом, этот пример иллюстрирует положение о необходимости применить для измерения координаты приборы, обладающие достаточно большой энергией, чтобы можно было локализовать частицу.

§ 98. Холодная эмиссия электронов из металла

Если к металлу приложить большое электрическое поле (порядка 10^6 *в/см*) так, чтобы он являлся катодом, то такое поле вырывает электроны: получается электрический ток. Это явление получило название «холодной эмиссии». Она может быть легко истолковано на основе квантовой теории прохождения частиц через потенциальный барьер и притом, в общих чертах, в согласии с опытом.

В этом параграфе мы рассмотрим теорию этого эффекта, представляющую одно из наиболее простых приложений теории прохождения через потенциальный барьер. Обратимся сначала к картине движения электронов в металле в отсутствие внешнего электрического поля.

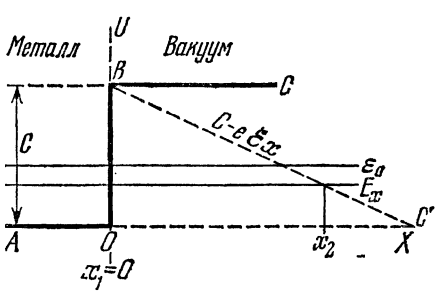


Рис. 78. Поле на границе металла.

Сплошная линия — в отсутствие внешнего поля, пунктирная линия — при наличии внешнего поля $\mathscr{E}$. В последнем случае образуется потенциальный барьер OBC'.

Чтобы удалить электрон из металла, необходимо затратить некоторую работу. Следовательно, потенциальная энергия электрона в металле меньше, нежели вне металла. Наиболее простым образом этот факт может быть выражен, если мы примем потенциальную энергию электрона $U(x)$ внутри металла равной 0, а вне металла равной $C > 0$, так что потенциальная энергия имеет вид, изображенный на рис. 78. Схематизируя таким образом истинный ход потенциальной энергии, мы в сущности оперируем со средним полем в металле. На самом деле, потенциал внутри

металла меняется от точки к точке с периодом, равным постоянной кристаллической решетки. Наше приближение соответствует гипотезе свободных электронов, так как, поскольку $U(x)=0$, внутри металла нет никаких сил, действующих на электрон.

Здесь мы не можем обсуждать вопрос о степени правильности такого приближения [1]). Ограничимся лишь указанием на то, что рассмотрение электронов в металле как свободно движущихся частиц («электронный газ») позволяет уяснить многие явления в металлах и поэтому, в определенных рамках, является законным. Распределение по энергиям электронов этого газа таково, что подавляющее большинство электронов имеет энергию $E<C$ (при абсолютном нуле температуры электроны заполняют все уровни энергии от $E=0$ до $E=\varepsilon_0<C$, где ε_0 есть так называемая нулевая энергия; см. § 120). Поток электронов металла, падающий изнутри металла на его поверхность, обозначим через J_0. Так как электроны имеют энергию $E<C$, то этот поток полностью отражается от скачка потенциала C, имеющего место на границе металл — вакуум.

Представим теперь себе, что наложено электрическое поле $\mathscr{E}$, направленное к поверхности металла. Тогда к потенциальной энергии электрона $U(x)$ (рис. 78) добавится потенциальная энергия электрона в постоянном поле $\mathscr{E}$, равная $-e\mathscr{E}x$ (заряд электрона равен $-e$). Полная потенциальная энергия электрона будет теперь равна

$$\left.\begin{aligned} U'(x)&=U(x)-e\mathscr{E}x=C-e\mathscr{E}x \quad (x>0),\\ U'(x)&=0 \qquad\qquad\qquad\quad (x<0). \end{aligned}\right\} \tag{98.1}$$

Кривая потенциальной энергии примет теперь иной вид. Она изображена на рис. 78 пунктиром. Заметим, что внутри металла нельзя создать большого поля, поэтому изменение $U(x)$ произойдет лишь вне металла.

Мы видим, что образуется потенциальный барьер. По классической механике электрон мог бы пройти через барьер лишь в том случае, если его энергия $E>C$. Таких электронов у нас очень мало (они обусловливают малую термоионную эмиссию). Поэтому никакого электронного тока по классической механике при наложении поля получиться не должно. Однако, если поле $\mathscr{E}$ достаточно велико, то барьер будет узок, мы будем иметь дело с резким изменением потенциальной энергии и классическая механика будет неприменима: электроны будут проходить через потенциальный барьер [2]).

---

[1]) См., например, А. А. Абрикосов, Введение в теорию нормальных металлов, «Наука», 1972.

[2]) Если поле понизит высоту барьера, так что она станет меньше ε_0, то же самое будет иметь место и по классической механике. Но это будет колоссальный ток: электроны хлынут лавиной через барьер. На самом деле имеет место постепенное нарастание тока с ростом поля.

Вычислим коэффициент прозрачности этого барьера для электронов, имеющих энергию движения по оси OX, равную E_x. Согласно (96.24) дело сводится к вычислению интеграла

$$S=\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2\mu\,[U'(x)-E_x]}\,dx,$$

где x_1 и x_2 — координаты точек поворота. Первая точка поворота есть (см. рис. 78), очевидно, $x_1=0$, так как для всякой энергии $E_x<C$ горизонтальная прямая E_x, изображающая значение энергии движения по OX, пересекает кривую потенциальной энергии в точке $x=0$. Вторая точка поворота x_2 получится, как видно из чертежа, при

$$E_x=C-e\mathscr{E}x;$$

отсюда

$$x_2=\frac{C-E_x}{e\mathscr{E}},$$

следовательно,

$$S=\int_0^{\frac{C-E_x}{e\mathscr{E}}}\sqrt{2\mu\,[C-e\mathscr{E}x-E_x]}\,dx. \tag{98.2}$$

Введем переменную интегрирования $\xi=\frac{e\mathscr{E}}{C-E_x}x$. Тогда мы получим

$$S=\sqrt{2\mu}\,\frac{(C-E_x)^{3/2}}{e\mathscr{E}}\int_0^1\sqrt{1-\xi}\,d\xi=\frac{2}{3}\sqrt{2\mu}\,\frac{(C-E_x)^{3/2}}{e\mathscr{E}}. \tag{98.3}$$

Таким образом, коэффициент прозрачности D для электронов, обладающих энергией движения по оси OX, равной E_x, равен

$$D(E_x)=D_0e^{-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{(C-E_x)^{3/2}}{e\mathscr{E}}}. \tag{98.4}$$

Коэффициент этот несколько различен для разных E_x, но так как $C>E_x$, то средний (по энергиям электронов) коэффициент прозрачности будет иметь вид

$$\overline{D}=\overline{D}_0e^{-\frac{\mathscr{E}_0}{\mathscr{E}}}, \tag{98.5}$$

где $\overline{D}_0$ и $\mathscr{E}_0$ — константы, зависящие от рода металлов. Ток холодной эмиссии будет равен

$$J(\mathscr{E}) = J_0 \overline{D} = Ae^{-\frac{\mathscr{E}_0}{\mathscr{E}}}. \qquad (98.6)$$

Эта зависимость тока от поля вполне подтверждается экспериментами [1]).

§ 99. Трехмерный потенциальный барьер. Квазистационарные состояния

Рассмотрение в §§ 97 и 98 задачи о прохождении через потенциальный барьер отличалось той особенностью, что в них речь шла о потоке частиц, приходящих из бесконечности и встречающих на своем пути потенциальный барьер. В дальнейшем (теория радиоактивного распада, автоионизация атомов) нам встретятся такие случаи, когда речь будет идти о потоке частиц, выходящих из некоторой ограниченной области пространства (ядро атома, атом), окруженной потенциальным барьером.

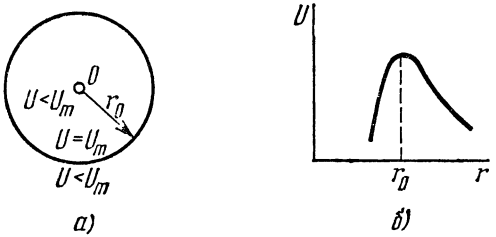


Рис. 79. Потенциальный барьер, ограничивающий замкнутую область ($r < r_0$).

Пусть сфера с центром в O и радиусом r_0 (рис. 79, *а*) есть та поверхность, на которой потенциальная энергия $U(r)$ принимает максимальное значение, так что для $r < r_0$, $U < U_m$ и для $r > r_0$, $U < U_m$. Соответствующий пример графика $U(r)$ дан на рис. 79, *б*. Допустим, что нас интересует прохождение через барьер частиц, первоначально находившихся внутри него. Соответственно предположению, что частицы, падающие извне, отсутствуют (нет «бомбардировки»), мы должны взять вне барьера лишь уходящие волны

$$\psi = C\frac{e^{ikr}}{r}, \qquad k > 0. \qquad (99.1)$$

Это условие мы будем называть условием излучения. Ясно, что уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(r)\psi \qquad (99.2)$$

в этом случае может иметь лишь *нестационарные* решения. Действительно, применим закон сохранения числа частиц к сфере

[1]) Они были выполнены П. И. Лукирским.

радиуса r:

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V \psi^*\psi\, dv = -\int\limits_S J_r\, ds = -\int J_r r^2\, d\Omega. \qquad (99.3)$$

Из (99.1) имеем

$$J_r = \frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial r} - \frac{\partial\psi}{\partial r}\psi^*\right) = \frac{\hbar k\,|C|^2}{\mu r^2} \qquad (99.4)$$

и, стало быть,

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V \psi^*\psi\, dv = -\frac{\hbar k}{\mu}\int |C|^2\, d\Omega < 0, \qquad (99.5)$$

т. е. среднее число частиц в объеме сферы V убывает, так что ψ не может гармонически зависеть от времени.

Задачу об истечении частиц из барьера можно решать, исходя из уравнения (99.2) с начальным условием таким, что функция $\psi(r, 0)$ отлична от нуля лишь внутри барьера (чтобы выразить тот факт, что при $t=0$ частица находилась внутри барьера). Можно, однако, исходить из другого условия, до некоторой степени противоположного, именно считать, что истечение частиц происходит уже давно и значительная часть их уже находится вне барьера. Такой подход к решению мы рассмотрим подробнее. Он удобен тем, что допускает разделение переменных r и t в уравнении (99.2). Положим сразу

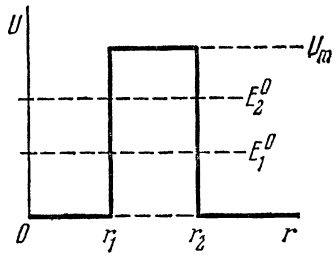


Рис. 80. Потенциальный барьер, ограничивающий замкнутую область ($r < r_1$) и имеющий простую прямоугольную форму.

Потенциальная кривая 0, r_1, U_m соответствует потенциальной яме, получающейся из барьера отодвиганием r_2 в бесконечность. E_1^0, E_2^0 — уровни энергии в такой яме.

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\, e^{-i\frac{Et}{\hbar}}. \qquad (99.6)$$

При этом величина E будет комплексной, и ее нельзя рассматривать как энергию частиц (см. об этом ниже). Мы положим [1])

$$E = E_0 - \frac{i\hbar\lambda}{2}. \qquad (99.7)$$

Тогда среднее число частиц в объеме V_0, заключенном внутри барьера, согласно (99.6) и (99.7), будет

$$N(t) = \int\limits_{V_0} \psi^*\psi\, dv = e^{-\lambda t}\int\limits_{V_0} \psi^*(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})\, dv,$$

[1]) Из (99.6) и (99.7) видно, что если взять $\lambda = 0$, то мы получили бы стационарные состояния, что противоречит, согласно (99.5), условию излучения.

т. е.

$$N(t) = e^{-\lambda t} N(0). \tag{99.8}$$

Величину λ будем называть константой распада. Подстановка (99.6) в (99.2) дает

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(r)\psi = \left(E_0 - \frac{i\hbar\lambda}{2}\right)\psi. \tag{99.9}$$

Чтобы выяснить принципиальную сторону дела, мы рассмотрим схематичный пример, взяв форму барьера $U(r)$, изображенную на рис. 80. Рассмотрим далее, для простоты, состояния с орбитальным моментом, равным нулю: $l = 0$. Тогда, полагая

$$\psi(r) = \frac{u(r)}{r}, \tag{99.10}$$

мы получим из (99.9)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + U(r)u = \left(E_0 - \frac{i\hbar\lambda}{2}\right)u. \tag{99.11}$$

Согласно нашему предположению о виде $U(r)$ уравнение (99.11) разобьется на три:

$$u'' + k^2 u = 0 \quad (0 < r < r_1), \tag{99.12}$$

$$u'' - q^2 u = 0 \quad (r_1 < r < r_2), \tag{99.12'}$$

$$u'' + k^2 u = 0 \quad (r_2 < r), \tag{99.12''}$$

где

$$k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E_0 - \frac{i\hbar\lambda}{2}\right), \quad q^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(U_m - E_0 + \frac{i\hbar\lambda}{2}\right). \tag{99.13}$$

Решения этих уравнений имеют вид

$$u_1 = A'e^{-ikr} + Be^{ikr} \quad (0 < r < r_1), \tag{99.14}$$

$$u_{II} = \alpha e^{qr} + \beta e^{-qr} \quad (r_1 < r < r_2), \tag{99.14'}$$

$$u_{III} = ae^{ikr} + be^{-ikr} \quad (r_2 < r). \tag{99.14''}$$

Из условия конечности ψ в нуле следует, что

$$A' = -B, \quad u_1 = A \sin kr. \tag{99.15}$$

Кроме того, *условие излучения* дает $b = 0$ (только уходящие волны). Краевые условия на границах $r = r_1$ и $r = r_2$, как мы установили в § 96, сводятся к равенству функций и их первых производных

$$A \sin kr_1 = \alpha e^{qr_1} + \beta e^{-qr_1}, \tag{99.16}$$

$$kA \cos kr_1 = q(\alpha e^{qr_1} - \beta e^{-qr_1}) \text{ для } r = r_1, \tag{99.16'}$$

$$\alpha e^{qr_2} + \beta e^{-qr_2} = ae^{ikr_2}, \tag{99.17}$$

$$q(\alpha e^{qr_2} - \beta e^{-qr_2}) = ikae^{ikr_2} \text{ для } r = r_2. \tag{99.17'}$$

На этот раз мы имеем четыре однородных уравнения для четырех коэффициентов A, α, β, a. Поэтому необходимо, чтобы определитель Δ системы уравнений (99.16) и (99.17) обращался в нуль. Несложные вычисления дают

$$\Delta(k) = e^{ql}\left(\frac{q}{k}\operatorname{tg} kr_1 - 1\right)\frac{ik+q}{ik-q} + e^{ql}\left(\frac{q}{k}\operatorname{tg} kr_1 + 1\right) = 0, \quad (99.18)$$

где l означает ширину барьера $r_2 - r_1$. (99.18) есть трансцендентное уравнение для k. Определим его корни приближенно, считая $ql \gg 1$. Тогда в нулевом приближении можно отбросить член с e^{-ql}, и мы получаем

$$\frac{q}{k}\operatorname{tg} kr_1 + 1 = 0. \quad (99.19)$$

Это — точное уравнение для нахождения собственных значений потенциальной ямы (0, r_1, U_m), изображенной на рис. 80 и получаемой из потенциального барьера рис. 80 при $r_2 = \infty$. В такой потенциальной яме имеются дискретные уровни энергии (для $E < U_m$). Если корни уравнения (99.19) обозначить через k_{01}, k_{02}, ..., k_{0n}, ..., то энергия этих уровней будет (согласно (99.13)) равна

$$E_{0n} = \frac{\hbar^2}{2\mu}k_{0n}^2 + \frac{1}{2}i\hbar\lambda, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \quad (99.20)$$

Корни действительны [1]), если $\lambda = 0$, и по порядку величины равны $\frac{1}{r_1}$. В этом случае мы имеем стационарные состояния. При конечной ширине барьера асимптотическое поведение потенциальной энергии таково, что $U(r)_{r\to\infty} < E$, и вместо дискретного спектра (99.20) мы получаем непрерывный. Однако условие излучения выбирает из непрерывного спектра уровни, близкие к E_{0n}, но они не будут теперь стационарными ($\lambda_n \neq 0$). При малых λ_n они будут почти стационарными. Это — квазистационарные уровни, упоминавшиеся в § 67. Определим величину λ_n, считая ее малой. Для этого разложим член с e^{ql} в (99.18) по степеням $\Delta k = k - k_0$, где k_0 — один из корней уравнения (99.19) для стационарных состояний потенциальной ямы, а в член с e^{-ql} подставим $k = k_0$; замечая, что

$$\frac{dq}{dk} = -\frac{k}{q}, \quad \operatorname{tg} kr_1 = -\frac{k_0}{q_0},$$

получим

$$2e^{-q_0 l}\frac{(q_0 + ik_0)^2}{q_0^2 + k_0^2} + e^{q_0 l}\frac{k_0^2 + q_0^2}{k_0 q_0^2}(1 + q_0 r_1)\Delta k + \ldots = 0.$$

Отсюда находим Δk.

[1]) Для достаточно глубокой ямы ($U_m \to \infty$) $q_m \to \infty$, вместо (99.19) имеем $\operatorname{tg} kr_1 = 0$, $k_n r_1 = \pi n$, $n = 1, 2, 3, \ldots$

При этом малую поправку к действительной части k_0 мы также можем опустить, как не представляющую интереса. Мнимая же часть будет равна

$$\Im(k-k_0)=\Im(\Delta k)=ik_0\frac{4e^{-2q_0 l}k_0q_0^3}{(q_0^2+k_0^2)^2(1+q_0r_1)}. \qquad (99.21)$$

Пренебрегая также малой поправкой к действительной части k в (99.13), мы можем положить $\frac{2\mu E_0}{\hbar^2}=k_0^2$. Из (99.13) получаем

$$k=k_0-\frac{i\lambda\mu}{2k_0\hbar}. \qquad (99.22)$$

Сравнивая это с предыдущим выражением для Δk, мы находим

$$\lambda=\frac{\hbar}{\mu}\frac{8k_0^3q_0^3}{(q_0^2+k_0^2)^2(1+q_0r_1)}e^{-2q_0 l}. \qquad (99.23)$$

Имея в виду, что $\hbar k_0/\mu$ есть скорость частицы v_0 внутри барьера и что $k_0\approx 1/r_1=1/r_0$ (r_0 — радиус ямы), мы получаем из (99.23) и (99.13)

$$\lambda\approx\frac{v_0}{2r_0}e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu(U_m-E)}\,l}. \qquad (99.24)$$

Эта формула имеет простое наглядное толкование. $\frac{v}{2r_0}$ есть число ударов частицы о внутреннюю стенку барьера в 1 *сек*, а экспоненциальный множитель есть коэффициент прозрачности.

Отметим еще некоторые особенности рассмотренной задачи. Мнимое значение волнового вектора **k** приводит к тому, что интенсивность излучаемой волны $\frac{a}{r}e^{ikr}$ неограниченно растет по мере удаления от потенциального барьера

$$\psi_{III}=\frac{ae^{ikr}}{r}=a\frac{e^{ik_0r+\frac{\lambda\mu}{2k_0\hbar}r}}{r}.$$

Рост ψ_{III} вытекает из требования, чтобы имелось только излучение, и отвечает тому факту, что на бо́льших расстояниях находятся частицы, вылетевшие раньше, еще тогда, когда интенсивность $|\psi_I|^2$ внутри самого барьера была больше. Однако в нашем методе решения мы не учли того обстоятельства, что излучение на самом деле когда-то началось (а не длилось все время от $t=-\infty$) и что к моменту начала излучения $|\psi_I|^2$ было конечно. Поэтому наш вывод о том, что $\psi_{III}\to\infty$ при $r\to\infty$, вывод, относящийся к частицам, вылетевшим очень давно, неверен, и само найденное решение справедливо лишь для небольших r, именно для $r\ll\frac{2k_0\hbar}{\lambda\mu}$.

Далее отметим, что в связи с формулой (99.7) в литературе часто говорят о мнимой энергии. Следует иметь в виду, что такое выражение имеет лишь чисто формальный смысл. Найденное нами состояние

$$\psi(\mathbf{r},\,t)=\psi_0(\mathbf{r})\,e^{-t\frac{E_0t}{\hbar}-\frac{\lambda}{2}t} \qquad (99.25)$$

не есть стационарное состояние с определенным значением энергии (стационарные состояния гармонически зависят от времени).

Чтобы определить вероятность найти то или иное значение энергии E в этом состоянии, нужно разложить $\psi(\mathbf{r}, t)$ по собственным функциям $\psi_E(\mathbf{r})$ оператора $\hat{H}$. Так как $U(r) > 0$, то собственные значения этого оператора образуют непрерывный спектр $0 \leqslant E < +\infty$ (ср. § 49). Если положить

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty C(E)\, e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \psi_E(\mathbf{r})\, dE, \tag{99.26}$$

то $w(E)\, dE = |C(E)|^2\, dE$ дает искомую вероятность. Однако мы не можем воспользоваться для вычисления $C(E)$ функцией $\psi(\mathbf{r}, t)$ (99.25), так как она правильна лишь для не очень больших r. Поэтому мы изберем обходный путь, именно, будем считать, что $\psi(\mathbf{r}, t)$ имеет корректное поведение в бесконечности, а начальная функция $\psi(\mathbf{r}, 0)$ отлична от нуля заметным образом лишь внутри барьера, так что вид функции $\psi(\mathbf{r}, 0)$ соответствует тому факту, что при $t = 0$ частица находится во внутренней области барьера. Определим амплитуду $a(t)$, с которой представлено состояние $\psi(\mathbf{r}, 0)$ в состоянии $\psi(\mathbf{r}, t)$. Имеем

$$a(t) = \int \psi^*(\mathbf{r}, 0)\, \psi(\mathbf{r}, t)\, dv. \tag{99.27}$$

Подставляя сюда $\psi(\mathbf{r}, t)$ и $\psi^*(\mathbf{r}, 0)$ из (99.26) и пользуясь ортогональностью функций $\psi_E(\mathbf{r})$, найдем

$$a(t) = \int_0^\infty e^{-i\frac{Et}{\hbar}} C(E)\, C^*(E)\, dE = \int_0^\infty e^{-i\frac{Et}{\hbar}} w(E)\, dE. \tag{99.28}$$

Величина $P(t) = |a(t)|^2$ дает, очевидно, закон распада состояния $\psi(\mathbf{r}, 0)$. Как видно, форма этого закона определяется распределением энергии $w(E)\, dE$ в начальном состоянии [1]).

Вернемся теперь к нашей задаче. Выберем $\psi(\mathbf{r}, 0)$ так, чтобы $\psi(\mathbf{r}, 0) = \psi_0(\mathbf{r})$ внутри барьера и $\psi(\mathbf{r}, 0) = 0$ вне его. Подставляя теперь $\psi(\mathbf{r}, t)$ из (99.25) в (99.27), мы можем игнорировать возрастание $\psi_0(\mathbf{r})$ вне барьера, так как там $\psi(\mathbf{r}, 0) = 0$. В силу совпадения $\psi(\mathbf{r}, 0)$ и $\psi_0(\mathbf{r})$ внутри барьера и считая, что $\psi(\mathbf{r}, 0)$ нормировано к 1, получим

$$a(t) = e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar} - \frac{\lambda}{2} t}. \tag{99.29}$$

---

[1]) Эта теорема принадлежит Н. С. Крылову и В. А. Фоку (ЖЭТФ **17**, 93 (1947)).

На основании (99.28), теперь нетрудно убедиться, что $w(E)\,dE$ должно быть равно [1])

$$w(E)\,dE = \frac{\lambda\hbar}{2\pi}\,\frac{dE}{(E-E_0)^2+\dfrac{\lambda^2\hbar^2}{4}}, \tag{99.30}$$

т. е. мы получаем дисперсионную формулу для распределения энергии. Величину $\Delta E = \frac{\lambda\hbar}{2}$ называют ширино́й квазистационарного уровня E_0. Если через $\tau = 1/\lambda$ обозначить среднюю продолжительность жизни частицы в состоянии $\psi(\mathbf{r}, 0) = \psi_0(\mathbf{r})$, то мы получаем

$$\Delta E\tau = \frac{\hbar}{2} \tag{99.31}$$

— соотношение между шириной квазистационарного уровня и длительностью жизни частицы на этом уровне.

§ 100. Теория радиоактивного α-распада

Известно, что многие радиоактивные элементы распадаются, испуская α-частицы. По вылете из атомного ядра α-частица, имея двукратный положительный заряд $(+2e)$, ускоряется в кулоновском поле атомного ядра, заряд которого обозначим через Ze (под Z будем подразумевать номер элемента после вылета α-частицы, $Z = Z' - 2$, если Z' есть номер элемента до радиоактивного распада).

Большая прочность α-частицы позволяет предполагать, что она существует в ядре в виде самостоятельного объекта, являясь одним из простых образований, из которых строится атомное ядро [2]). Ясно, что α-частица может длительно находиться в атомном ядре лишь в том случае, если область вблизи атомного ядра является минимумом потенциальной энергии α-частицы. Кулоновская потенциальная энергия α-частицы, равная $2Ze^2/r$, где r — расстояние от ядра до частицы, по мере приближения к ядру, как это изображено на рис. 81 пунктирной кривой, все время возрастает монотонно. Поэтому минимум энергии вблизи ядра может получиться лишь в том случае, если на близких расстояниях на α-частицу действуют какие-то иные силы, помимо электрических. Такими силами являются ядерные силы, действующие между нуклонами. Эти силы весьма велики и действуют лишь на очень малых расстояниях. Именно этими силами и обусловливается смена

[1]) Интеграл в (99.28) в этом случае легко вычисляется посредством вычетов в комплексной плоскости.

[2]) Это предположение не является обязательным. Возможно, что перед вылетом из ядра α-частица образуется из более простых частиц: нейтронов и протонов. Мы будем считать в дальнейшем, что она существует в ядре постоянно.

кулоновского отталкивания на резкое притяжение вблизи ядра, изображенное на рис. 81 сплошной кривой. Такое поведение потенциала называют образованием потенциальной ямы или кратера. При наличии таких сил α-частица, находящаяся в области $r < r_0$, т. е. в поле сил притяжения, будет длительно удерживаться внутри ядра.

Как же происходит α-распад? Долгое время это оставалось загадкой. Еще Кельвин предполагал, что частицы, испускаемые радиоактивным элементом, как бы кипят внутри потенциального кратера. Время от времени одна из частиц получает избыток энергии над средней, преодолевает барьер и, вылетев за него, ускоряется отталкивательным полем, приобретая большую энергию.

Однако эта наглядная картина, как было показано Резерфордом, противоречит опыту. К изложению этого опыта мы сейчас и перейдем.

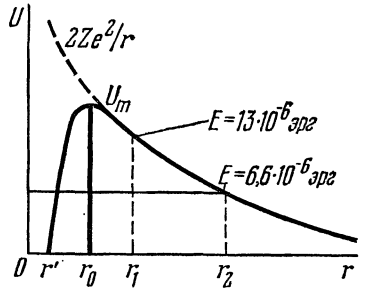


Рис. 81. Кривая потенциальной энергии α-частицы в функции расстояния от ядра (r, U_m, r'). Та же кривая схематизирована (r, U_m, r_0) (резкое падение после r_0).

Резерфорд бомбардировал атомы радиоактивного урана α-частицами тория C'. Энергия α-частиц тория C' равна $13 \cdot 10^{-6}$ *эрг*. Такие частицы, преодолевая кулоновское отталкивание, могут весьма близко подойти к ядру. Оценим расстояния наибольшего сближения r_1. Очевидно, что r_1 есть то расстояние, при котором потенциальная энергия частицы $2Z'e^2/r_1$ будет равна исходной кинетической, т. е. $2Z'e^2/r_1 = 13 \cdot 10^{-6}$ *эрг*, Z' есть номер урана и равен 92. Поэтому мы находим, что $r_1 = 3 \cdot 10^{-12}$ *см*.

Наблюдение показывает, что рассеяние таких частиц строго такое, каким оно должно быть при действии на α-частицу кулоновского поля. Это означает, что ядерные силы начинают действовать на α-частицу на расстояниях меньших, нежели $3 \cdot 10^{-12}$ *см*. Поэтому α-частицы, заключенные в ядре, находятся внутри области, радиус которой меньше $3 \cdot 10^{-12}$ *см*.

С другой стороны, уран сам является радиоактивным элементом и испускает α-частицы. Измерение энергии этих частиц показывает, что она равна $6{,}6 \cdot 10^{-6}$ *эрг*.

Эти α-частицы вылетают из ядра, т. е. с расстояний, меньших $3 \cdot 10^{-12}$ *см*. Тогда, ускоряясь в кулоновском поле, они должны были бы приобрести энергию, равную высоте потенциального барьера (см. рис. 81) и во всяком случае большую, нежели $13 \cdot 10^{-6}$ *эрг*. Получается же так, как если бы они вылетали с расстояния $r = 6 \cdot 10^{-12}$ *см*. Таким образом, опыт приводил с точки

зрения классической физики к парадоксальному положению: нужно было предположить, что кулоновское электрическое поле ядра действует на падающие извне α-частицы, но не действует на вылетающие из ядра, либо считать, что закон сохранения энергии не выполняется при радиоактивном распаде.

Решение этого парадокса вытекает из квантовой механики, приводящей к возможности туннельного эффекта через потенциальный барьер, разделяющий область притяжения ($r < r_0$) от области отталкивания ($r > r_0$).

В самом деле, тогда парадокс полностью решается: частица, находящаяся внутри ядра, может иметь энергию, меньшую, нежели высота барьера, и все же пройти через него. Частица же, пролетающая извне, ввиду малой прозрачности барьера лишь в очень редких случаях будет захватываться ядром (так как время пребывания ее около ядра очень мало). Поэтому рассеяние α-частиц, падающих извне, будет обусловливаться кулоновскими силами, действующими за пределами барьера. Предположенная малая прозрачность барьера согласуется с тем фактом, что периоды радиоактивного α-распада весьма велики.

Применяя теорию прохождения через потенциальные барьеры, легко облечь изложенную идею в математическую форму и найти выражение для константы радиоактивного распада λ. Напомним, что эта константа определяется следующим образом. Если имеющееся к моменту времени t число нераспавшихся атомов N, то dN будет равно

$$dN = -\lambda N\, dt, \quad N(t) = N(0)\, e^{-\lambda t}. \tag{100.1}$$

Для вычисления константы распада λ мы можем применить квантовую теорию просачивания частиц через потенциальные барьеры, изложенную в предшествующем параграфе. Согласно этой теории α-частицу внутри ядра следует рассматривать как находящуюся в «квазистационарном» состоянии. Обозначая скорость частицы в этом состоянии через v_i, радиус барьера через r_0 и, наконец, его коэффициент прозрачности через D, мы получим

$$\lambda = \frac{v_i}{2r_0} D. \tag{100.2}$$

Остается вычислить D. Ввиду более сложной формы барьера вместо (99.24) мы получим (см. (96.24))

$$\lambda = \frac{v_i}{2r_0} D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int_{r_1'}^{r_2} \sqrt{2\mu\,[U(r)-E]}\,dr}. \tag{100.3}$$

Из рис. 81 следует, что первая точка поворота r_1' есть r_0 (радиус ядра), вторая (r_2) определится из условия

$$\frac{2Ze^2}{r_2} = E, \quad r_2 = \frac{2Ze^2}{E}. \tag{100.4}$$

Таким образом,

$$S=\int\limits_{r_1'}^{r_2}\sqrt{2\mu\left[U(r)-E\right]}\,dr=\sqrt{2\mu}\int\limits_{r_0}^{\frac{2Ze^2}{E}}\sqrt{\frac{2Ze^2}{r}-E}\,dr. \quad (100.5)$$

Вводя сюда новую переменную $\xi=\frac{r}{r_2}$, мы получаем

$$S=2Ze^2\sqrt{\frac{2\mu}{E}}\int\limits_{\frac{r_0}{r_2}}^{1}\sqrt{\frac{1}{\xi}-1}\,d\xi, \quad (100.5')$$

и, полагая, наконец, еще $\xi=\cos^2 u$, мы без труда вычислим полученный интеграл

$$\left.\begin{aligned} S&=Ze^2\sqrt{\frac{2\mu}{E}}\,(2u_0-\sin 2u_0),\\ \cos^2 u_0&=\frac{r_0}{r_2}=\frac{r_0E}{2Ze^2}. \end{aligned}\right\} \quad (100.6)$$

Воспользуемся тем, что отношение r_0/r_2 меньше единицы, и разложим u_0 и $\sin 2u_0$ в ряд по степеням r_0/r_2 (достаточно ограничиться двумя первыми членами). Тогда мы получим

$$S=\frac{2\pi e^2Z}{v}-2e\sqrt{\mu}\sqrt{Zr_0}, \quad (100.7)$$

где v — скорость вдали от ядра, равная $\sqrt{2E/\mu}$. Итак, выражение для константы распада (100.3) раскрывается следующим образом:

$$\lambda=\frac{\hbar D_0}{2\mu r_0^2}\exp\left(-\frac{4\pi e^2Z}{\hbar v}+\frac{4e\sqrt{\mu}}{\hbar}\sqrt{Zr_0}\right), \quad (100.8)$$

или

$$\ln\lambda=-\frac{4\pi e^2Z}{\hbar v}+\frac{4e\sqrt{\mu}}{\hbar}\sqrt{Zr_0}+\ln\frac{\hbar D_0}{2\mu r_0^2}. \quad (100.9)$$

Наиболее замечательным выводом из этой формулы является зависимость между λ и скоростью α-частицы v. Подобная зависимость еще задолго до квантовой теории этого явления была установлена на опыте Гайгером и Нэттолом.

Далее мы видим, что $\ln\lambda$ зависит от номера элемента Z ($Z=Z'-2$) и радиуса ядра.

Из опыта известно, что константы распада варьируются в очень широких пределах: от 10^6 *сек*$^{-1}$ до 10^{-18} *сек*$^{-1}$. Если бы в таких же пределах приходилось варьировать параметры, определяющие λ, то теория была бы наверно неправильной. Замечательным следствием формулы (100.9) является то, что если по эмпирическим данным для λ определять радиусы ядер, то окажется, что они все

лежат в тесных границах, примерно от $5 \cdot 10^{-12}$ *см* до $9 \cdot 10^{-12}$ *см*. Значительное различие в величине λ для разных элементов определяется не различием в радиусах ядер, а различием в энергии вылетающих частиц. Слабую зависимость λ от r_0 и резкую от v следует рассматривать как подтверждение теории [1]).

§ 101. Ионизация атомов в сильных электрических полях

Подобно тому, как сильное электрическое поле вырывает электроны из металлов (холодная эмиссия, § 98), оно вырывает их также и из отдельных атомов газа. Явление это называют иногда «автоионизацией» атомов и его причину легко понять, если рассмотреть вид потенциальной энергии электрона в атоме при наличии внешнего электрического поля. Пусть потенциальная энергия электрона в отсутствие внешнего поля есть $U(r)$. Внешнее электрическое поле $\mathscr{E}$ пусть направлено по оси OZ. Тогда вся потенциальная энергия электрона равна

$$U'(r) = U(r) + e\mathscr{E}z. \quad (101.1)$$

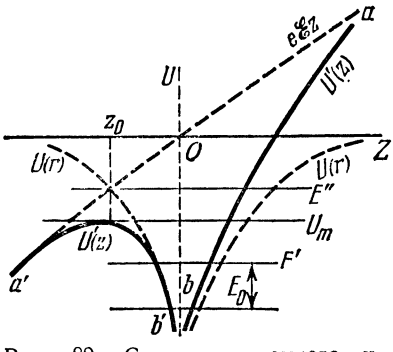


Рис. 82. Сложение атомного и внешнего поля.

Рассмотрим вид потенциальной кривой на оси OZ ($x = y = 0$, $r = |z|$). В отсутствие внешнего поля ($\mathscr{E} = 0$) $U' = U(r)$ и имеет вид, изображенный на рис. 82 пунктиром. Дополнительная потенциальная энергия во внешнем поле $e\mathscr{E}z$ изобразится пунктирной прямой aa'. Кривая полной потенциальной энергии U', получающаяся сложением, проведена на рис. 82 сплошной линией $a'b'$ и ab. Мы видим, что около точки z_0 образуется потенциальный барьер, разделяющий пространство на две области: внутреннюю $z > z_0$ и внешнюю $z < z_0$, в каждой из которых потенциальная энергия U' меньше $U'(z_0) = U_m$. На чертеже приведены также два уровня энергии E' и E''. Если энергия $E = E'' > U_m$, то электрон не будет удерживаться вблизи атома, а будет удаляться в область отрицательных z. Если же энергия электрона $E = E' < U_m$, то, согласно законам классической механики, электрон останется во внутренней области. По квантовой механике в этом случае просачивание через барьер все же будет иметь место. Таким образом, здесь создается положение вещей, вполне аналогичное тому, которое имеет место при радиоактивном распаде.

---

[1]) Подробности теории радиоактивного распада см. А. С. Давыдов, Теория атомного ядра, Физматгиз, 1958.

Теперь уже совсем нетрудно понять причину ионизации атомов полем. При включении поля получается барьер, через который электроны проникают во внешнее пространство. Если высота барьера U_m меньше энергии электрона, то частицы будут проходить («над барьером») и по классической механике. Поэтому и классическая механика приводит к возможности ионизации атома внешним электрическим полем. Различие заключается лишь в том, что по законам квантовой механики эта ионизация должна наступать при меньших полях, нежели это предписывается механикой классической, так как, согласно квантовой механике, для возможности ионизации не нужно, чтобы барьер оказался ниже энергии электрона. Ясно, однако, что при малых полях барьер будет очень широким и прозрачность его будет очень мала.

Явление автоионизации можно наблюдать таким образом: допустим, что мы наблюдаем какую-либо спектральную линию, обусловленную электронным переходом из состояния E' в E_0 (см. рис. 82). По мере увеличения электрического поля эта линия будет смещаться (штарк-эффект), и если поле достигнет столь большой величины, что прозрачность барьера будет велика, то электрон в состоянии E' будет чаще вылетать из атома, проходя через барьер (ионизация), нежели падать в нижнее состояние (E_0), излучая свет. Благодаря этому спектральная линия будет слабеть, пока, наконец, совсем не исчезнет. Это явление можно наблюдать на бальмеровской серии атомного водорода [1]).

Для того чтобы иметь возможность проследить действие электрического поля различной напряженности, устраивают так, что различные части спектральной линии обусловливаются светом, исходящим от атомов, находящихся в полях различной силы. Именно, в объеме светящегося газа электрическое поле возрастает в направлении, параллельном щели спектроскопа (до некоторого предела, достигнув которого оно вновь падает). На фотографии (см. рис. 53) приведены результаты подобного опыта. Буквами β, γ, δ, ε, ζ обозначены линии серии Бальмера (H_β — переход $n=4\to n=2$, H_γ — переход $n=5\to n=2$, H_δ — переход $n=6\to n=2$ и H_ε — переход $n=7\to n=2$). Приложенное электрическое поле растет снизу вверх. Белые линии на фотографии суть линии одинаковой напряженности поля. Из фотографии видно, что линии сначала расщепляются. Это расщепление увеличивается по мере роста поля (из расщепления линии H_β легко видеть положение линии максимальной напряженности поля). При некоторой напряженности поля спектральная линия исчезает.

Сравнение линий β, γ, δ, ε показывает, что они исчезают в последовательности ε, δ, γ (при достигнутых полях β полностью

[1]) Заметим, что наблюдение числа электронов, вырываемых полем, в данном случае затруднено, так как в условиях газового разряда трудно установить, за счет каких именно причин возрастает электронный ток.

не исчезает). Это есть последовательность возрастания энергии возбужденного состояния. Из рис. 82 явствует, что чем выше энергия электрона, тем меньше при заданном поле ширина и высота барьера, т. е. тем больше его прозрачность. Таким образом, наблюдающаяся последовательность в исчезновении спектральных линий вполне соответствует нашему толкованию этого явления как результата туннельного эффекта. То обстоятельство, что красные компоненты расщепленных линий исчезают раньше фиолетовых, также получает полное разъяснение при более детальном рассмотрении волновых функций электрона. Именно, состояния, отвечающие линиям, смещенным в красную сторону, обладают тем свойством, что в них интенсивность электронного облака больше в области барьера, нежели в состояниях для фиолетовых компонент. Благодаря этому ионизация протекает более благоприятным образом.

Сформулируем несколько детальнее те условия, при которых следует ожидать исчезновения спектральной линии в электрическом поле. Пусть вероятность оптического перехода электрона в нижнее состояние будет $1/\tau$ (τ — время жизни в возбужденном состоянии). Время жизни электрона в возбужденном состоянии $\tau \approx 10^{-8}$ *сек*. Вероятность перехода электрона в нижнее состояние в 1 *сек* будет $1/\tau$. Вероятность туннельного эффекта (ионизации) будет равна (так же, как и при расчете радиоактивного распада) числу ударов электрона о внутреннюю стенку потенциального барьера в 1 *сек*, умноженному на коэффициент прозрачности D. Число ударов о барьер по порядку величины равно $v/2r_0$, где v — скорость электрона, а r_0 — радиус барьера, примерно равный радиусу орбиты a. Скорость равна, опять-таки по порядку величины, $v = \sqrt{\frac{2|E|}{\mu}}$, где $|E|$ — энергия электрона, а μ — его масса.

Следовательно,

$$\frac{v}{2r_0} = \sqrt{\frac{e^2}{\mu a^3}} \approx 10^{16}\ сек^{-1} \qquad (101.2)$$

$\left(\text{так как } E = -\frac{e^2}{2a},\ a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}\right)$. Следовательно, вероятность автоионизации равна $10^{16}\, D\ сек^{-1}$. Чтобы преобладала автоионизация (условие исчезновения спектральной линии), нужно, чтобы $1/\tau < D \cdot 10^{16}$, т. е. $D > 10^{-8}$.

Количественная теория автоионизации находится в хорошем согласии с опытом [1]).

---

[1]) См. Г. Бете, Э. Солпитер, Квантовая механика систем с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960, стр. 370.

Глава XVII

ЗАДАЧА МНОГИХ ТЕЛ

§ 102. Общие замечания о задаче многих тел

Квантовая механика одной частицы во внешнем поле может быть обобщена на случай движения многих частиц. Для этого так же, как и в классической механике, достаточно рассматривать систему из N частиц как одну частицу с $3N$ степенями свободы (если не считать спина частиц; с учетом спина будем иметь $4N$ степеней свободы). Все общие положения квантовой механики, имеющие силу для системы с несколькими степенями свободы, могут быть сразу же перенесены на систему, состоящую из N частиц. Тем не менее существуют некоторые специфические моменты, свойственные системам из многих частиц и заслуживающие специального рассмотрения.

Среди этих специфических моментов особо важные выясняются для систем, состоящих из одинаковых частиц. В дальнейшем нам придется подробно остановиться на них. Свойства систем из одинаковых частиц образуют одну из наиболее замечательных глав квантовой механики. Однако пока мы оставим в стороне эти особенности систем с одинаковыми частицами и обратимся к некоторым вопросам, общим для систем любых частиц.

Всегда ли можно рассматривать совокупность частиц как механическую систему с соответственно большим числом степеней свободы? Ответ должен быть отрицательный. Рассмотрение системы частиц с координатами $x_1y_1z_1$, $x_2y_2z_2$, ..., $x_Ny_Nz_N$ как механической системы с $3N$ степенями свободы возможно лишь при условии, что между частицами не действуют запаздывающие силы (или при приближенном рассмотрении таких сил). Иначе говоря, все силы взаимодействия должны зависеть лишь от мгновенных значений механических величин, относящихся к нашим частицам (например, от их координат и скоростей в данный момент времени), а не от их значений в прошлом, как это бывает при действии запаздывающих сил. Это условие не является особенностью квантовой механики. Оно таково же и в классической механике.

Поясним это условие на примере электромагнитных сил. Пусть расстояние между частицей номера j и частицей номера k есть r_{jk}. Тогда время, в течение которого распространится электромагнитное возмущение от одной частицы к другой, равно $\tau = r_{jk}/c$, где c — скорость света. Для того чтобы можно было считать силы мгновенными, необходимо, чтобы за время τ расстояние между частицами мало изменилось. Если относительная скорость частиц вдоль r_{jk} есть v_{jk}, то изменение r_{jk} за время τ есть $\Delta r_{jk} = v_{jk}\tau = \frac{v_{jk} \cdot r_{jk}}{c}$ и наше условие принимает вид

$$\frac{v_{jk} \cdot r_{jk}}{c} \ll r_{jk}, \text{ т. е. } v_{jk} \ll c.$$

Следовательно, относительные скорости частиц должны быть гораздо меньше скорости света c. Короче говоря, это всегда можно сделать, если мы ограничиваемся нерелятивистской областью скоростей.

Если $v \sim c$, то сверх того, что мы должны будем учитывать и релятивистские, и квантовые эффекты, мы должны будем вместе с механическими уравнениями для частиц рассматривать еще и уравнения электромагнитного поля, которые управляют распространением взаимодействия от одной частицы к другой.

Относящиеся сюда вопросы выходят за рамки этой книги и вообще они еще не разрешены полностью современной теорией [1]).

Поскольку же $v \ll c$, мы можем рассматривать квантовую механику системы частиц как механику одной частицы с многими степенями свободы.

Если у нас имеется N частиц с координатами $x_k y_k z_k$ ($k = 1, 2, 3, \ldots, N$) и с массами m_k, то волновая функция ψ в этом случае будет, как всегда, функцией координат всех степеней свободы нашей системы и времени t, т. е. функция $3N+1$ аргументов [2]):

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots, x_N, y_N, z_N, t). \quad (102.1)$$

Она определяется, таким образом, в пространстве $3N$ измерений, в так называемом пространстве конфигурации системы. Название этого фиктивного пространства проистекает от того, что задание координат точки в этом пространстве есть задание трехмерных координат (x_k, y_k, z_k) для всех частиц ($k = 1, 2, 3, \ldots, N$) нашей системы и, следовательно, определяет расположение (кон-

---

[1]) В. Гайтлер. Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956; П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, Физматгиз, 1960; Г. Вентцель, Введение в квантовую теорию волновых полей, Гостехиздат, 1947. Особенно: А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, «Наука», 1969.

[2]) Чтобы не усложнять вопроса, мы не рассматриваем сейчас спина частиц.

фигурацию) всех частиц системы в трехмерном пространстве. Поэтому точку пространства конфигураций с $3N$ координатами $(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N)$ называют изображающей (систему) точкой.

Обозначим бесконечно малый элемент объема в пространстве конфигураций через $d\Omega$:

$$d\Omega = dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dx_k\, dy_k\, dz_k \ldots dx_N\, dy_N\, dz_N. \qquad (102.2)$$

Тогда величина

$$w(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots, x_N, y_N, z_N, t)\, d\Omega = \psi^*\psi\, d\Omega \qquad (102.3)$$

есть вероятность того, что изображающая точка лежит в элементе объема $d\Omega$ пространства конфигураций в момент времени t, т. е. вероятность конфигурации системы, при которой в момент t координаты первой частицы лежат между x_1, $x_1 + dx_1$, y_1, $y_1 + dy_1$, z_1, $z_1 + dz_1$, ..., k-й частицы — между x_k, $x_k + dx_k$, y_k, $y_k + dy_k$, z_k, $z_k + dz_k$ и т. д.

Наряду с элементом объема (102.2) рассмотрим элементы объема в подпространствах типа $d\Omega_k$, $d\Omega_{kj}$, ... и т. д., определенные по формулам

$$d\Omega = dx_k\, dy_k\, dz_k\, d\Omega_k, \qquad (102.4)$$

$$d\Omega = dx_k\, dy_k\, dz_k\, dx_j\, dy_j\, dz_j\, d\Omega_{kj} \text{ и т. п.} \qquad (102.4')$$

Интегрируя (102.3) по координатам всех частиц кроме k-й, т. е. по $d\Omega_k$, мы найдем вероятность того, что координаты k-й частицы лежат между x_k, $x_k + dx_k$, y_k, $y_k + dy_k$, z_k, $z_k + dz_k$ при любом положении других, иными словами, мы найдем вероятность того, что k-я частица находится в данном месте пространства. Обозначая эту вероятность через $w(x_k, y_k, z_k, t)$, мы получаем

$$w(x_k, y_k, z_k, t)\, dx_k\, dy_k\, dz_k = dx_k\, dy_k\, dz_k \int \psi^*\psi\, d\Omega_k. \qquad (102.5)$$

Подобным же образом величина

$$w(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j, t)\, dx_k\, dy_k\, dz_k\, dx_j\, dy_j\, dz_j = dx_k\, dy_k\, dz_k\, dx_j\, dy_j\, dz_j \int \psi^*\psi\, d\Omega_{kj} \qquad (102.5')$$

есть вероятность того, что k-я частица находится около точки $x_k y_k z_k$, j-я частица одновременно около точки $x_j y_j z_j$. Таким образом, зная волновую функцию ψ, заданную в пространстве конфигураций, можно определить вероятность данной конфигурации системы (102.3), вероятность положения любой из частиц (102.5) и, наконец, вероятность того или иного положения пары частиц (102.5') и т. п. Равным образом по общим формулам квантовой механики, разлагая ψ по собственным функциям какого-либо из интересую-

щих нас операторов, можно вычислить и вероятности того или иного значения любой механической величины.

Мы будем считать, что волновая функция $\psi(x_1, \ldots, z_N, t)$ так же, как и волновая функция одной частицы, подчиняется уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \tag{102.6}$$

причем $\hat{H}$ означает здесь гамильтониан для системы частиц. Последний, в полной аналогии с классической гамильтоновой функцией для системы N частиц с массами $m_1, \ldots, m_k, \ldots, m_N$

$$H = \sum_{k=1}^{N} \left[\frac{\mathbf{p}_k^2}{2m_k} + U_k(x_k, y_k, z_k, t)\right] + \sum_{k \neq j = 1}^{N} U_{kj}(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j),$$

где $U_k(x_k, y_k, z_k, t)$ — силовая функция k-й частицы во внешнем поле, а $U_{kj}(x_k, \ldots, z_j)$ — энергия взаимодействия k-й и j-й частиц, напишется в виде

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2 + U_k(x_k, y_k, z_k, t)\right] + \sum_{k \neq j = 1}^{N} U_{kj}(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j), \tag{102.6'}$$

где

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}.$$

Очевидно, что этот гамильтониан представляет собой простое обобщение гамильтониана для одной частицы [1]).

Из уравнения (102.6) следует уравнение непрерывности для вероятности w в пространстве конфигураций. Чтобы получить его, умножим (102.6) на ψ^* и вычтем сопряженную величину. Имея в виду значение гамильтониана (102.6'), мы получим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}(\psi^* \nabla_k^2 \psi - \psi \nabla_k^2 \psi^*).$$

Полагая

$$\mathbf{J}_k = \frac{i\hbar}{2m_k}(\psi \nabla_k \psi^* - \psi^* \nabla_k \psi), \tag{102.7}$$

---

[1]) Можно было бы выписать гамильтониан при наличии магнитного поля и с учетом спина. Он равен сумме гамильтонианов отдельных частиц плюс члены, определяющие взаимодействие частиц между собой.

где ∇_k — оператор с проекциями $\frac{\partial}{\partial x_k}$, $\frac{\partial}{\partial y_k}$, $\frac{\partial}{\partial z_k}$, мы можем написать полученную формулу в виде

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{N} \operatorname{div}_k \mathbf{J}_k = 0. \tag{102.8}$$

Это уравнение показывает, что изменение вероятности конфигурации w обусловливается потоком этой вероятности. $\mathbf{J}_k$ есть функция координат всех частиц (и времени) и имеет смысл плотности тока, обусловленного движением k-й частицы при заданных координатах всех остальных $(N-1)$ частиц. Чтобы получить плотность тока k-й частицы $\mathbf{j}_k$ при любом положении остальных, следует интегрировать (102.7) по всем координатам, кроме координат k-й частицы:

$$\mathbf{j}_k(x_k, y_k, z_k, t) = \int \mathbf{J}_k(x_1, \ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots, z_N, t)\, d\Omega_k. \tag{102.9}$$

Этот ток также удовлетворяет уравнению непрерывности, но уже в трехмерном пространстве. Именно, интегрируя (102.8) по $d\Omega_k$, мы получаем

$$\int \frac{\partial}{\partial t} w(x_1, \ldots, z_N, t)\, d\Omega_k = \\ = \frac{\partial}{\partial t} \int w(x_1, \ldots, z_N, t)\, d\Omega_k = \frac{\partial}{\partial t} w(x_k, y_k, z_k, t).$$

Далее,

$$\sum_{k'=1}^{N} \int \operatorname{div}_{k'} \mathbf{J}_{k'}\, d\Omega_k = \int \operatorname{div}_k \mathbf{J}_k\, d\Omega_k + \sum_{k' \neq k}^{N} \int \operatorname{div}_{k'} \mathbf{J}_{k'}\, d\Omega_k.$$

Так как $d\Omega_k$ (см. (102.4)) как раз содержит координаты всех частиц кроме k-й, то интегралы вида $\int \operatorname{div}_{k'} \mathbf{J}_{k'}\, d\Omega_k$ можно преобразовать в поверхностные, и если ψ исчезает в бесконечности, то они равны нулю. Так как, напротив, в интеграле $\int \operatorname{div}_k \mathbf{J}_k\, d\Omega_k$ дифференцирование и интегрирование идут по различным переменным, то

$$\int \operatorname{div}_k \mathbf{J}_k\, d\Omega_k = \operatorname{div}_k \int \mathbf{J}_k\, d\Omega_k = \operatorname{div}_k \mathbf{j}_k.$$

Таким образом, мы получаем закон сохранения для каждой из частиц

$$\frac{\partial w(x_k y_k z_k, t)}{\partial t} + \operatorname{div}_k \mathbf{j}_k(x_k y_k z_k, t) = 0, \tag{102.10}$$

сформулированный уже в трехмерном пространстве (x_k, y_k, z_k).

§ 103. Закон сохранения полного импульса системы микрочастиц

В классической механике, как известно, полный импульс системы частиц, находящихся под действием лишь внутренних сил, остается постоянным. При этом центр тяжести системы движется по инерции прямолинейно и равномерно. Если же имеются внешние силы, то изменение полного импульса в единицу времени равно результирующей всех внешних сил, действующих на частицы системы. Мы покажем, что эти положения классической механики сохраняют свою силу и в квантовой области. Определим для этой цели оператор полного импульса всех микрочастиц системы $\hat{\boldsymbol{P}}$. Под оператором полного импульса всей системы частиц мы будем подразумевать сумму операторов импульса $\hat{\boldsymbol{P}}_k$ всех частиц $k=1, 2, \ldots, N$:

$$\hat{\boldsymbol{P}}=\sum_{k=1}^{N}\hat{\boldsymbol{P}}_k=-i\hbar\sum_{k=1}^{N}\nabla_k. \tag{103.1}$$

Вычислим оператор производной импульса $\hat{\boldsymbol{P}}$ по времени. Согласно общим формулам квантовой механики

$$\frac{d\hat{\boldsymbol{P}}}{dt}=\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{\boldsymbol{P}}-\hat{\boldsymbol{P}}\hat{H}). \tag{103.2}$$

Подставляя сюда $\hat{H}$ из (102.6′) и замечая, что $\hat{\boldsymbol{P}}$ коммутирует с оператором кинетической энергии частиц $\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{m_k}\nabla_k^2$, мы получим, что

$$\frac{d\hat{\boldsymbol{P}}}{dt}=\left\{\left(\sum_{k=1}^{N}U_k+\sum_{k\neq j=1}^{N}U_{kj}\right)\left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right)-\right.$$
$$\left.-\left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right)\left(\sum_{k=1}^{k}U_k+\sum_{k\neq j=1}^{N}U_{kj}\right)\right\}. \tag{103.2′}$$

Далее, замечаем, что

$$U_k\left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right)-\left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right)U_k=-\nabla_kU_k. \tag{103.3}$$

Наконец, вычислим перестановку оператора $\sum_{k=1}^{N}\nabla_k$ и взаимной энергии частиц $\sum_{k\neq j}U_{kj}$. При этом мы сделаем предположение, что силы между частицами зависят лишь от взаимных расстояний между частицами r_{kj} так, что $U_{kj}=U_{kj}(r_{kj})$. Тогда на U_{kj} дейст-

вуют только те операторы $\nabla_{k'}$ из суммы $\sum_{k=1}^{N} \nabla_k$, для которых $k'=k$ или $k'=j$, т. е. на U_{kj} действует пара: $\nabla_k+\nabla_j$. Имеем

$$U_{kj}(\nabla_k+\nabla_j)-(\nabla_k+\nabla_j)U_{kj}=-\nabla_k U_{kj}-\nabla_j U_{kj}, \qquad (103.4)$$

но

$$\nabla_k U_{kj}=\frac{dU_{kj}}{dr_{kj}}\nabla_k r_{kj}=\frac{dU_{kj}}{dr_{kj}}\cdot\frac{\mathbf{r}_{kj}}{r_{kj}}, \quad \nabla_j U_{kj}=\frac{dU_{kj}}{dr_{kj}}\nabla_i r_{kj}=-\frac{dU_{kj}}{dr_{kj}}\cdot\frac{\mathbf{r}_{kj}}{r_{kj}}.$$

Следовательно,

$$\nabla_k U_{kj}+\nabla_j U_{kj}=0. \qquad (103.5)$$

Это есть выражение *закона о действии и противодействии*. Из него следует, что перестановка операторов (103.4) равна нулю.

Таким образом, получается

$$\frac{d\hat{\mathbf{P}}}{dt}=-\sum_{k=1}^{N}\nabla_k U_k(x_k, y_k, z_k, t), \qquad (103.6)$$

т. е. оператор производной полного импульса по времени равен оператору результирующей силы, действующей со стороны внешних полей на нашу систему.

Эта теорема является полным аналогом классической теоремы о движении центра тяжести системы. Различие заключается лишь в том, что в квантовой механике она формулируется не для самих механических величин, а для изображающих эти величины операторов и, следовательно, для средних значений величин.

Если внешние силы отсутствуют ($U_k=C$), то из (103.6) следует, что

$$\frac{d\hat{\mathbf{P}}}{dt}=0, \qquad (103.7)$$

т. е. *полный импульс системы частиц, взаимодействующих между собой, в отсутствие внешних сил сохраняется.*

Напомним, что операторное равенство (103.7) означает, что: 1) среднее значение полного импульса не меняется с течением времени, 2) вероятности $w(\mathbf{P}')$ того или иного значения $\mathbf{P}'$ также остаются неизменными.

§ 104. Движение центра тяжести системы микрочастиц

Докажем важную для приложений теорему о независимости движения центра тяжести системы от относительных движений частиц, образующих эту систему. Для этого преобразуем гамильтониан системы частиц $\hat{H}$, подверженных действию лишь внутренних

сил:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\hat{D} + \hat{W}, \tag{104.1}$$

$$\hat{D} = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\nabla_k^2 \text{ и } \hat{W} = \sum_{k\neq j=1}^{N} U_{kj}(r_{kj}), \tag{104.2}$$

к новым координатам: координатам центра тяжести системы X, Y, Z и $3N-3$ относительным координатам. Удобно взять так называемые координаты Якоби, которые определяются следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
\xi_1 &= \frac{m_1x_1}{m_1} - x_2 = x_1 - x_2,\\
\xi_2 &= \frac{m_1x_1+m_2x_2}{m_1+m_2} - x_3,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\xi_j &= \frac{m_1x_1+\ldots+m_jx_j}{m_1+m_2+\ldots+m_j} - x_{j+1},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\xi_N &= \frac{m_1x_1+\ldots+m_Nx_N}{m_1+\ldots+m_N} = X.
\end{aligned}\right\} \tag{104.3}$$

Совершенно такие же формулы имеют место для осей OY и OZ:

$$\left.\begin{aligned}
\eta_j &= \frac{m_1y_1+\ldots+m_jy_j}{m_1+\ldots+m_j} - y_{j+1}, \quad \eta_N = Y,\\
\zeta_j &= \frac{m_1z_1+\ldots+m_jz_j}{m_1+\ldots+m_j} - z_{j+1}, \quad \zeta_N = Z.
\end{aligned}\right\} \tag{104.3'}$$

Эти формулы представляют собой обобщение обычных формул для координат центра тяжести и относительных координат двух частиц. Координаты Якоби являются ортогональными. С помощью обычных правил перехода от дифференцирования по одним переменным к дифференцированию по другим переменным можно доказать, что [1])

$$\hat{D} = \frac{1}{M}\nabla_N^2 + \sum_{j=1}^{N-1}\frac{1}{\mu_j}\nabla_j^2, \tag{104.4}$$

где

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial\xi_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial\eta_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial\zeta_N^2} = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \tag{104.5}$$

$$\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial\xi_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial\eta_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial\zeta_j^2}, \tag{104.6}$$

[1]) См. дополнение XI.

M есть масса всей системы, а μ_j — приведенная масса центра тяжести j первых частиц и $(j+1)$-й:

$$M = \sum_{k=1}^{N} m_k, \tag{104.7}$$

$$\frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{\sum_{k=1}^{j} m_k} + \frac{1}{m_{j+1}} \tag{104.8}$$

и

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial \xi_N} = \frac{\partial}{\partial X}. \tag{104.9}$$

Из этих формул следует, что гамильтониан (104.1) может быть написан в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\hbar^2}{2\mu_j}\nabla_j^2 + \\ + W(\xi_1, \ldots, \xi_{N-1}, \eta_1, \ldots, \eta_{N-1}, \zeta_1, \ldots, \zeta_{N-1}), \tag{104.10}$$

причем оператор

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right) \tag{104.11}$$

есть *оператор кинетической энергии центра тяжести всей системы*, а оператор

$$\hat{T}_i = -\sum_{j=1}^{N-1} \frac{\hbar^2}{2\mu_j}\hat{\nabla}_j^2 \tag{104.12}$$

есть *оператор кинетической энергии относительного движения частиц*. Существенно, что в энергию взаимодействия W координаты центра тяжести не входят. Преобразуя $\xi_1, \ldots, \xi_{N-1}, \eta_1, \ldots, \eta_{N-1}, \zeta_1, \ldots, \zeta_{N-1}$ к любым новым относительным координатам, $q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}$, мы не изменим оператора $\hat{T}$. Поэтому вообще вместо (102.6′) можно написать

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + \hat{H}_i(q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}), \tag{104.13}$$

где $\hat{H}_i$ есть *гамильтониан для относительного движения*, который не содержит координат центра тяжести. Далее, на основании (104.9) и (103.1) получаем новое выражение для оператора полного импульса

$$\hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial X}, \quad \hat{P}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial Y}, \quad \hat{P}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial Z}. \tag{104.14}$$

Волновую функцию Ψ будем рассматривать как функцию координат центра тяжести X, Y, Z и относительных координат q_1, q_2, ..., q_{3N-3}. Уравнение Шредингера с гамильтонианом (104.13) допускает разделение переменных, если положить

$$\Psi(X, Y, Z, q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}, t) = \\ = \Phi(X, Y, Z, t)\,\psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}, t). \quad (104.15)$$

Подставляя (104.15) в уравнение Шредингера, получим

$$i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial t}\psi + i\hbar\Phi\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\psi\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\Phi + \Phi\hat{H}_i\psi. \quad (104.16)$$

Разделив это на $\Phi\psi$ и приравнивая порознь члены, зависящие от X, Y, Z и q_1, q_2, ..., q_{3N-3}, мы найдем два уравнения:

$$i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\Phi, \quad (104.17)$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}_i\psi. \quad (104.18)$$

Первое из уравнений относится к *движению центра тяжести*, второе — к *относительному движению*. Как мы видим, первое есть уравнение движения свободной частицы с массой M: центр тяжести в отсутствие внешних сил движется как свободная материальная точка. Простейшее, частное, решение уравнения (104.17) есть волна де Бройля

$$\Phi(X, Y, Z, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(Et - P_xX - P_yY - P_zZ)}. \quad (104.19)$$

Она же, как следует из (104.14), есть собственная функция оператора полного импульса $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$, принадлежащая собственным значениям P_x, P_y, P_z. E есть собственное значение кинетической энергии движения центра тяжести системы

$$E = \frac{1}{2M}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2).$$

Длина волны λ этих волн, как это следует из (104.19), так же как и для элементарной частицы, равна

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{P} = \frac{2\pi\hbar}{MV}, \quad P = \sqrt{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}, \quad (104.20)$$

где V — групповая скорость движения центра тяжести.

Вывод этот важен, так как особенно подчеркивает, что волны де Бройля не являются какими-то колебаниями, связанными с природой (например, структурой) частиц, а выражают в квантовой области общий закон движения свободных частиц или закон движения центра тяжести системы, не подверженной действию внешних сил.

§ 105. Закон сохранения момента импульса системы микрочастиц

Пусть мы имеем систему из N частиц. Обозначим операторы проекций момента импульса k-й частицы на оси координат через $\hat{M}_x^k$, $\hat{M}_y^k$, $\hat{M}_z^k$:

$$\hat{M}_x^k = -i\hbar\left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right), \tag{105.1}$$

$$\hat{M}_y^k = -i\hbar\left(z_k\frac{\partial}{\partial x_k} - x_k\frac{\partial}{\partial z_k}\right), \tag{105.1'}$$

$$\hat{M}_z^k = -i\hbar\left(x_k\frac{\partial}{\partial y_k} - y_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right), \tag{105.1''}$$

где x_k, y_k, z_k — координаты k-й частицы.

Соответственно этому операторы проекций полного момента импульса всей системы частиц $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$ определим по формулам

$$\hat{M}_x = \sum_{k=1}^{N}\hat{M}_x^k, \tag{105.2}$$

$$\hat{M}_y = \sum_{k=1}^{N}\hat{M}_y^k, \tag{105.2'}$$

$$\hat{M}_z = \sum_{k=1}^{N}\hat{M}_z^k. \tag{105.2''}$$

Покажем, что оператор производной по времени от момента импульса равен моменту сил, действующих на систему (точнее, оператору момента сил). Согласно общему определению производной оператора мы имеем

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{H}). \tag{105.3}$$

Гамильтониан $\hat{H}$, согласно (102.6'), равен

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2 + U_k\right) + \sum_{k\neq j=1}^{N}U_{kj}. \tag{105.4}$$

Для вычисления перестановки операторов в (105.3) мы должны иметь в виду, что каждое слагаемое $\hat{M}_x^k$ в операторе $\hat{M}_x$ действует лишь на те члены в $\hat{H}$, которые содержат координаты k-й частицы.

Операторы ∇_k^2 коммутируют с оператором $\hat{M}_x^k$. Действительно, как мы знаем, оператор кинетической энергии можно представить

в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2=\hat{T}_{r_k}+\frac{(\hat{\mathbf{M}}^k)^2}{2m_k r_k^2}, \tag{105.5}$$

где $\hat{T}_{r_k}$ — оператор той части кинетической энергии частицы, которая отвечает движению частицы по радиусу-вектору $\mathbf{r}_k$, а $(\hat{\mathbf{M}}^k)^2$ — квадрат момента импульса k-й частицы. $\hat{M}_x^k$ коммутирует и с $\hat{T}_{r_k}$, и с $(\hat{\mathbf{M}}^k)^2$, поэтому $\hat{M}_x^k$ коммутирует с $-\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2$.

Вычислим теперь перестановку $\hat{M}_x^k$ и U_k. Имеем

$$U_k\hat{M}_x^k-\hat{M}_x^kU_k=-i\hbar\left\{U_k\left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k}-z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right)-\left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k}-z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right)U_k\right\}=$$
$$=i\hbar\left(y_k\frac{\partial U_k}{\partial z_k}-z_k\frac{\partial U_k}{\partial y_k}\right). \tag{105.6}$$

Наконец, найдем еще перестановку

$$U_{kj}\hat{M}_x^k-\hat{M}_x^kU_{kj}=$$
$$=i\hbar\left(y_k\frac{\partial U_{kj}}{\partial z_k}-z_k\frac{\partial U_{kj}}{\partial y_k}\right)=i\hbar\frac{\partial U_{kj}}{\partial r_{kj}}\left(y_k\frac{z_k-z_j}{r_{kj}}-z_k\frac{y_k-y_j}{r_{kj}}\right)=$$
$$=i\hbar\,(z_ky_j-z_jy_k)\frac{\partial U_{kj}}{\partial r_{kj}}\frac{1}{r_{kj}}. \tag{105.7}$$

Подставляя (105.6) и (105.7) в (105.3), найдем

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt}=-\sum_{k=1}^{N}\left(y_k\frac{\partial U_k}{\partial z_k}-z_k\frac{\partial U_k}{\partial y_k}\right)-\sum_{k\neq j=1}^{N}(z_ky_j-y_kz_j)\frac{\partial U_{kj}}{\partial r_{kj}}\frac{1}{r_{kj}}.$$

Последняя сумма равна нулю, в чем убеждаемся сразу, переменив местами индексы k и j. Поэтому получаем

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt}=-\sum_{k=1}^{N}\left(y_k\frac{\partial U_k}{\partial z_k}-z_k\frac{\partial U_k}{\partial y_k}\right). \tag{105.8}$$

Стоящее справа выражение есть не что иное, как оператор проекции на ось OX суммы моментов внешних сил, действующих на систему. Совершенно таким же образом получаем

$$\frac{d\hat{M}_y}{\partial t}=-\sum_{k=1}^{N}\left(z_k\frac{\partial U_k}{\partial x_k}-x_k\frac{\partial U_k}{\partial z_k}\right), \tag{105.8'}$$

$$\frac{d\hat{M}_z}{dt}=-\sum_{k=1}^{N}\left(x_k\frac{dU_k}{\partial y_k}-y_k\frac{\partial U_k}{\partial x_k}\right). \tag{105.8''}$$

Таким образом, мы получаем теорему, известную из классической механики: *изменение момента импульса в единицу времени равно*

моменту внешних сил, действующих на систему. Эта теорема в квантовой механике, подобно теореме о полном импульсе, формулируется для операторов.

Если момент внешних сил равен нулю, то полный момент импульса системы сохраняется:

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt} = \frac{d\hat{M}_y}{dt} = \frac{d\hat{M}_z}{dt} = 0. \tag{105.9}$$

Следовательно, при отсутствии внешних сил среднее значение момента импульса $\bar{M}_x$, $\bar{M}_y$, $\bar{M}_z$ и вероятности $w(M_x)$, $w(M_y)$, $w(M_z)$ нахождения определенного значения какой-либо из проекций момента не изменяются с течением времени.

Если учесть спин частиц, то оператор полного момента импульса должен быть определен по формулам

$$\hat{M}_x = \sum_{k=1}^{N} (\hat{M}_x^k + \hat{s}_x^k), \tag{105.10}$$

$$\hat{M}_y = \sum_{k=1}^{N} (\hat{M}_y^k + \hat{s}_y^k), \tag{105.10'}$$

$$\hat{M}_z = \sum_{k=1}^{N} (\hat{M}_z^k + \hat{s}_z^k), \tag{105.10''}$$

где $\hat{s}_x^k$, $\hat{s}_y^k$, $\hat{s}_z^k$ — операторы (двухрядные матрицы) проекций собственного механического момента k-й частицы. Теорема о сохранении полного момента импульса остается в силе и в этом случае. Если нет сил, действующих на спины, то доказательство этой теоремы ничем не отличается от приведенного выше, так как при таком предположении гамильтониан системы коммутирует со всеми операторами $\hat{s}^k$.

Так как операторы $\hat{M}_x^k$, $\hat{M}_y^k$, $\hat{M}_z^k$, $\hat{s}_x^k$, $\hat{s}_y^k$, $\hat{s}_z^k$, принадлежащие разным частицам (разные k), коммутируют между собой, то из известных правил перестановки для компонент орбитального момента (25.5) и спинового момента (59.1) одной частицы легко получить правила перестановки для полного момента импульса системы частиц:

$$\hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x = i\hbar\hat{M}_z, \tag{105.11}$$

$$\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y = i\hbar\hat{M}_x, \tag{105.11'}$$

$$\hat{M}_z\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_z = i\hbar\hat{M}_y. \tag{105.11''}$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{\mathbf{M}}^2 = 0, \tag{105.12}$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{\mathbf{M}}^2 = 0, \tag{105.12'}$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{\mathbf{M}}^2 = 0, \tag{105.12''}$$

где $\hat{\boldsymbol{M}}^2$ есть оператор квадрата полного момента импульса

$$\hat{\boldsymbol{M}}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2. \tag{105.13}$$

Ниже на основании этих правил перестановки доказывается, что полный момент импульса для системы частиц квантуется по формулам

$$M^2 = \hbar^2 J(J+1), \tag{105.14}$$

$$M_z = \hbar m, \quad |m| \leqslant J, \tag{105.15}$$

причем J есть либо целое число 0, 1, 2, 3, ..., либо полуцелое $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$, ... в зависимости от числа частиц и их спина. Неравенство $|m| \leqslant J$ означает, что $m = J, J-1, J-2, \ldots -J$. Иначе говоря, мы имеем всего $2J+1$ квантовых ориентаций полного момента относительно любого направления (OZ).

Заметим, что так как у электрона спин полуцелый $(^1/_2)$, то для четного числа электронов J всегда целое, а для нечетного — полуцелое.

Проекции (105.2), (105.2′), (105.2″) полного орбитального момента

$$\hat{\boldsymbol{M}}_L = \sum_{k=1}^{N} \hat{\boldsymbol{M}}^k \tag{105.16}$$

и полного спинового момента

$$\hat{\boldsymbol{M}}_s = \sum_{k=1}^{N} \hat{\boldsymbol{s}}^k \tag{105.17}$$

подчиняются тем же правилам перестановки, что и проекции полного момента. Поэтому они квантуются по аналогичным формулам

$$M_L^2 = \hbar^2 L(L+1), \quad L = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots, \tag{105.18}$$

$$M_{zL} = \hbar m_L, \quad |m_L| \leqslant L, \tag{105.19}$$

$$M_s^2 = \hbar^2 S(S+1), \quad S = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots, \text{ или } S = {}^1/_2,\ {}^3/_2,\ {}^5/_2,\ \ldots, \tag{105.20}$$

$$M_{zs} = \hbar m_s, \quad |m_s| \leqslant S. \tag{105.21}$$

При заданном значении полного орбитального момента L и заданном значении полного спинового момента S возможны различные значения J в зависимости от взаимной ориентации векторов $\boldsymbol{M}_L$ и $\boldsymbol{M}_s$. Рис. 48 (стр. 274) может служить иллюстрацией сложения этих моментов.

Очевидно, что J может принимать все значения от $L+S$, соответствующего параллельной ориентации M_L и M_s, до $|L-S|$, соответствующего антипараллельной ориентации этих векторов,

т. е.

$$J=L+S,\ |L+S-1|,\ |L+S-2|,\ \ldots,\ |L-S|. \quad (105.22)$$

Всего $(2S+1)$ значений. Все состояния с одними и теми же L и S образуют один мультиплет — группу уровней, находящихся, ввиду слабости взаимодействия между спином и орбитальным движением (ср. § 65), в соседстве друг с другом. Кратность (число уровней) в мультиплете равна, как мы видим, $2S+1$.

Полный момент системы J, ее орбитальный момент L и спиновый момент S служат для обозначения терма атома в целом. Так же как и для одного электрона (ср. § 65), термы с $L=0, 1, 2, 3, \ldots$ обозначают $S, P, D, F, \ldots$ (на этот раз большими буквами) соответственно. Справа внизу приписывают значок, указывающий значение полного момента J, а слева вверху значок кратности мультиплета, к которому принадлежит терм, а тем самым указывают и полный спин. Например, ${}^4F_{3/2}$ означает терм, для которого $L=3$, $J={}^3/_2$, $S={}^3/_2$; ${}^6S_{5/2}$ означает терм, для которого $L=0$, $J={}^5/_2$, $S={}^5/_2$.

Формула (105.15) доказывается сразу, если заметить, что отдельные члены в сумме (105.10′) коммутируют между собой и, следовательно, могут быть одновременно приведены к диагональному виду, так что собственное значение $\hat{M}_z$ равно сумме собственных значений $\hat{M}_z^k+\hat{s}_z^k$. Но собственные значения последних суть $\hbar m_k$, где m_k — целое или полуцелое число, смотря по значению спина частиц. Таким образом,

$$M_z=\sum_{k=1}^{N}\hbar m_k=\hbar m,\quad m=\sum_{k=1}^{N}m_k. \quad (105.23)$$

Для определения собственных значений M^2 введем операторы

$$\hat{A}=\hat{M}_x+i\hat{M}_y,\quad \hat{B}=\hat{M}_x-i\hat{M}_y.$$

Пользуясь (105.12), получаем

$$\hat{A}\hat{M}_z-\hat{M}_z\hat{A}=-\hbar\hat{A},\quad \hat{B}\hat{M}_z-\hat{M}_z\hat{B}=\hbar\hat{B}. \quad (105.24)$$

Напишем эти равенства в виде произведений матриц, беря представление, в котором $\hat{M}_z$ диагонально. Тогда получаем

$$\left.\begin{aligned} A_{m'm''}\hbar m''-\hbar m'A_{m'm''}&=-\hbar A_{m'm''},\\ B_{m'm''}\hbar m''-\hbar m'B_{m'm''}&=\hbar B_{m'm''},\end{aligned}\right\} \quad (105.25)$$

или

$$A_{m'm''}(m''-m'+1)=0,\quad B_{m'm''}(m''-m'-1)=0. \quad (105.26)$$

Отсюда следует, что единственные неисчезающие элементы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ суть $A_{m,\,m-1}$ и $B_{m,\,m+1}$. Оператор квадрата полного момента $\hat{\boldsymbol{M}}^2$ можно выразить через операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ двояким образом, именно,

$$\hat{\boldsymbol{M}}^2=\hat{A}\hat{B}+\hat{M}_z^2-\hbar\hat{M}_z, \quad (105.27)$$

$$\hat{\boldsymbol{M}}^2=\hat{B}\hat{A}+\hat{M}_z^2+\hbar\hat{M}_z. \quad (105.27')$$

Отсюда

$$\hat{A}\hat{B}=\hat{\boldsymbol{M}}^2+\frac{\hbar^2}{4}-\left(\hat{M}_z-\frac{\hbar}{2}\right)^2, \tag{105.28}$$

$$\hat{B}\hat{A}=\hat{\boldsymbol{M}}^2+\frac{\hbar^2}{4}-\left(\hat{M}_z+\frac{\hbar}{2}\right)^2. \tag{105.28'}$$

Беря диагональный элемент (m, m) от этих равенств, получим

$$(\hat{A}\hat{B})_{mm}=A_{m,\,m-1}B_{m-1,\,m}=M^2+\frac{\hbar^2}{4}-\hbar^2\left(m-\frac{1}{2}\right)^2, \tag{105.29}$$

$$(\hat{B}\hat{A})_{mm}=B_{m,\,m+1}A_{m+1,\,m}=M^2+\frac{\hbar^2}{4}-\hbar^2\left(m+\frac{1}{2}\right)^2. \tag{105.29'}$$

Будем теперь считать величину M^2 заданной. Тогда возможные значения $|m|$ неизбежно ограничены. В самом деле,

$$M^2=M_x^2+M_y^2+M_z^2,$$

собственное значение $M_x^2+M_y^2$ не может быть отрицательным. Обозначим нижнее значение m через m', а верхнее — через m''. Тогда из (105.29) и (105.29') следует (так как $A_{m',\,m'-1}=0$, $B_{m'-1,\,m'}=0$ и $A_{m''+1,\,m''}=0$, $B_{m'',\,m''+1}=0$)

$$M^2+\frac{\hbar^2}{4}=\hbar^2\left(m'-\frac{1}{2}\right)^2,$$

$$M^2+\frac{\hbar^2}{4}=\hbar^2\left(m''+\frac{1}{2}\right)^2.$$

Отсюда

$$m'=\frac{1}{2}-\sqrt{\frac{M^2}{\hbar^2}+\frac{1}{4}}, \tag{105.30}$$

$$m''=-\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{M^2}{\hbar^2}+\frac{1}{4}}. \tag{105.30'}$$

Разность $m''-m'+1$ есть число целое, равное числу различных возможных M_z при данном M^2. Обозначим $m''-m'+1=2J+1$. Тогда из (105.30) и (105.30') получаем

$$2J+1=2\sqrt{\frac{M^2}{\hbar^2}+\frac{1}{4}},$$

или

$$M^2=\hbar^2J\,(J+1). \tag{105.31}$$

В силу полной равноправности положительных и отрицательных значений M_z мы должны положить $m''=-m'$. Вместе с (105.15) это нам дает

$$|m|\leqslant J, \text{ где } m=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots,\ \pm J \text{ или } m=\pm\frac{1}{2},\ \pm\frac{3}{2},\ \ldots,\ \pm J.$$

При доказательстве мы пользовались только правилами перестановки операторов проекций импульса (105.11). Так как таким же правилам перестановки подчиняются порознь проекции оператора полного орбитального момента (105.16) и полного спинового момента (105.17), то тем самым доказаны и формулы (105.18), (105.19) и (105.20), (105.21).

Из этих формул и из (105.14) следует, что оператор скалярного произведения

$$2\hat{\boldsymbol{M}}\hat{\boldsymbol{M}}_S = \hat{\boldsymbol{M}}^2 - \hat{\boldsymbol{M}}_L^2 + \hat{\boldsymbol{M}}_S^2$$

имеет собственные значения

$$2(\boldsymbol{MM}_S) = \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)], \qquad (105.32)$$

так что формула (64.13) для одной частицы является частным случаем (105.32).

Повторяя рассуждения § 74, можно легко вывести формулу для энергии в магнитном поле для системы частиц

$$W = \hbar O_L m \left(1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{J(J+1)}\right), \qquad (105.33)$$

так что (74.23) будет частным случаем (105.33) для одной частицы. Формула (105.33) дает расщепление уровней в магнитном поле для системы электронов (сложный атом).

§ 106. Собственные функции оператора момента импульса системы. Коэффициенты Клебша—Гордона

Собственные функции оператора полного момента системы являются сложными функциями угловых и спиновых координат частей системы и их квантовых чисел. Однако в большем числе часто встречающихся случаев их можно выразить через функции моментов импульса отдельных частей.

Рассмотрим наиболее простой случай системы, состоящей из двух подсистем. Пусть $\hat{\boldsymbol{M}}_1$ и $\hat{\boldsymbol{M}}_2$ суть операторы моментов импульса этих подсистем, коммутирующие друг с другом. $\boldsymbol{M}_1$ и $\boldsymbol{M}_2$ могут быть орбитальными и спиновыми моментами двух частиц, орбитальным и спиновым моментами одной частицы и т. д.

Полный момент импульса будем считать интегралом движения. Состояние системы может быть охарактеризовано как квантовыми числами j_1, j_2, m_1, m_2 (j_1, j_2 — собственные значения моментов импульса подсистем, m_1, m_2 — их проекций), так и четверкой чисел J, m, j_1, j_2 (J, m — собственные значения полного момента системы и его проекции, причем $m = m_1 + m_2$ (105.23)).

Поставим задачу определить волновые функции системы через волновые функции подсистем.

Пусть $Y_{j_1 m_1}$ — общие собственные волновые функции операторов $\hat{\boldsymbol{M}}_1^2$ и $\hat{M}_{1z}$, $Y_{j_2 m_2}$ то же для $\hat{\boldsymbol{M}}_2^2$ и $\hat{M}_{2z}$. Тогда произведение $Y_{j_1 m_1} Y_{j_2 m_2}$ будет собственной функцией оператора проекции полного момента

$$\hat{M}_z = \hat{M}_{1z} + \hat{M}_{2z}$$

с собственным значением $m = m_1 + m_2$.

Обозначим через $Y^m_{J j_1 j_2}$ общую собственную функцию операторов $\hat{\boldsymbol{M}}^2$ и $\hat{M}_z$. Ее можно представить как линейную комбинацию

произведений $Y_{j_1m_1}Y_{j_2m_2}$:

$$Y^m_{Jj_1j_2} = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm)\, Y_{j_1m_1}Y_{j_2m_2}. \quad (106.1)$$

Коэффициенты $(j_1j_2m_1m_2 \mid Jm)$ являются действительными числами и называются коэффициентами Клебша — Гордона (Жордана)[1]. Они равны нулю при $m \neq m_1 + m_2$, так что двойная сумма в (106.1) фактически сводится к однократной. Функции $Y^m_{Jj_1j_2}$ зависят от тех же переменных, от которых зависят функции $Y_{j_1m_1}$, $Y_{j_2m_2}$. В частности, если одна из них есть функция угловых координат, другая — спиновых, то соответствующая $Y^m_{Jj_1j_2}$ называется сферической функцией со спином. Именно этот случай был нами рассмотрен в § 63, где находились собственные функции полного момента — спинового и орбитального для одной частицы. Коэффициенты при $Y_{l,m}$ и $Y_{l,m+1}$ в формулах (64.28) и (64.28′) и суть не что иное, как коэффициенты Клебша — Гордона для случая[2] $j_2 = 1/2$. Спиновые волновые функции в этих формулах заменены их значениями (01).

Выражение (106.1) допускает обратное преобразование

$$Y_{j_1m_1}Y_{j_2m_2} = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-J}^{J} (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm)\, Y^m_{Jj_1j_2} \quad (106.2)$$

(сумма по m содержит фактически один член $m = m_1 + m_2$).

Из условий ортогональности систем функций Y_{jm} и $Y^m_{Jj_1j_2}$ следуют условия ортогональности для коэффициентов Клебша — Гордона, а именно

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm)\,(j_1j_2m_1m_2 \mid J'm') = \delta_{JJ'}\delta_{mm'}, \quad (106.3)$$

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-J}^{J} (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm)\,(j_1j_2m_1'm_2' \mid Jm) = \delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}, \quad (106.4)$$

$$\sum_{m_1m} (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm)\,(j_1j_2'm_1m_2' \mid Jm) = \frac{2J+1}{2j_2+1}\,\delta_{j_2j_2'}\delta_{m_2m_2'}. \quad (106.5)$$

---

[1]) Подробно см. К. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949. По поводу обозначений см. А. С. Давыдов, Теория атомного ядра, Физматгиз, 1958.

[2]) m в (64.28′) соответствует m_1 в (106.1), $l \to j_1$, $m \pm \frac{1}{2} \to m$.

Коэффициенты Клебша — Гордона удовлетворяют также некоторым условиям симметрии, а именно,

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 \mid Jm) = (-1)^{j_1+j_2-J}(j_1 j_2, -m_1, -m_2 \mid J, -m), \quad (106.6)$$

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 \mid Jm) = (-1)^{j_1+j_2-J}(j_2 j_1 m_2 m_1 \mid Jm), \quad (106.7)$$

$$\sqrt{2j_1+1}\,(j_1 j_2 m_1 m_2 \mid Jm) = (-1)^{j_2+m_2}\sqrt{2J+1}\,(J j_2, -m, m_2 \mid j_1, -m_1), \quad (106.8)$$

$$\sqrt{2j_2+1}\,(j_1 j_2 m_1 m_2 \mid Jm) = (-1)^{j_1-m_1}\sqrt{2J+1}\,(j_1 J m_1, -m \mid j_2, -m_2), \quad (106.9)$$

$$\sqrt{2j_1+1}\,(j_1 j_2 m_1 m_2 \mid Jm) = (-1)^{j_1-J+m_2}\sqrt{2J+1}\,(j_2 J m_2, -m \mid j_1, -m_1). \quad (106.10)$$

Приведем табл. 2 и 3 коэффициентов Клебша — Гордона для $j_2 = \frac{1}{2}$ и 1.

Таблица 2

Коэффициенты Клебша—Гордона $\left(j_1 \frac{1}{2} m_1 m_2 \mid Jm\right)$

J	$m_2 = \frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{1}{2}$
$j_1 + \frac{1}{2}$	$\left(\frac{j + m + \frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$
$j_1 - \frac{1}{2}$	$-\left(\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$

Благодаря свойствам симметрии коэффициентов Клебша — Гордона эти таблицы могут использоваться во всех случаях, когда любое из квантовых чисел j_1, j_2, J равно 1/2, 1. Обратим внимание читателя на значение некоторых коэффициентов Клебша — Гордона. Если $J = j_1 + j_2$, то

$$(j_1 j_2, j_1 j_2 \mid JJ) = (j_1 j_2, -j_1, -j_2 \mid J, -J) = 1 \quad (106.11)$$

для любых значений j_1 и j_2. Для случая сложения двух антипараллельных спинов имеем

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \,\middle|\, 00\right) = -\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \,\middle|\, 00\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (106.12)$$

Таблица 3

Коэффициенты Клебша — Гордона $(j_1 1\, m_1 m_2 \mid Jm)$

J	$m_2 = 1$	$m_2 = 0$	$m_2 = -1$
j_1+1	$\left[\frac{(j+m)(j+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{1/2}$
j_1	$-\left[\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\frac{m}{\sqrt{j_1(j_1+1)}}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{1/2}$
j_1-1	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$	$-\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$

т. е. волновая функция системы двух антипараллельных спинов будет

$$S(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[S_{+\frac{1}{2}}(s_{z1})\, S_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}) - S_{-\frac{1}{2}}(s_{z1})\, S_{+\frac{1}{2}}(s_{z2})\right] \quad (106.13)$$

(см. (121.13)).

Общая формула для коэффициентов Клебша — Гордона приведена в работе Вигнера [1]).

§ 107. Связь законов сохранения с симметрией пространства и времени

Физическое пространство обладает свойством однородности и изотропности. Время — свойством однородности. Кроме того, в отношении обратимых процессов имеется равноправие по отношению к знаку времени.

Эти свойства пространства и времени отображаются в основных законах сохранения квантовой механики для замкнутой системы

А. Закон сохранения энергии

Рассмотрим следствия однородности времени. Произведем бесконечно малый сдвиг во времени Δt. Тогда волновая функция системы ψ перейдет в $\psi' = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N, t + \Delta t)$. Это изменение функции мы можем рассматривать как действие бесконечно малого унитарного преобразования S_t (см. §§ 28, 44):

$$\psi' = S_t \psi, \quad (107.1)$$

где $S_t = 1 + i\hat{L}\Delta t$ и $\hat{L}$ — эрмитов оператор.

С другой стороны, $\psi' - \psi = \frac{\partial \psi}{\partial t}\Delta t$ и, сравнивая с (107.1), получим

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = i\hat{L}\psi.$$

Это уравнение совпадает с уравнением Шредингера и

$$\hat{L} = -\frac{1}{\hbar}\hat{H}.$$

Но в силу однородности времени $\hat{L}$, а следовательно, и $\hat{H}$ не должны зависеть от времени, т. е. $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$, а следовательно, и

$$\frac{d\hat{H}}{dt} = [\hat{H}, \hat{H}] = 0, \quad (107.2)$$

что и выражает закон сохранения энергии в замкнутой системе.

[1]) Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, 1961.

Б. Закон сохранения импульса

Рассмотрим замкнутую систему частиц и произведем смещение всех координат (радиусов-векторов) $\mathbf{x}_k$ на бесконечно малую величину $\Delta\mathbf{x}$. Тогда

$$\psi' = \psi(\mathbf{x}_1 + \Delta\mathbf{x}, \ldots, \mathbf{x}_N + \Delta\mathbf{x}, t) = \\ = \psi(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N, t) + \Delta\mathbf{x} \sum_{k=1}^{N} \nabla_k \psi, \qquad (107.3)$$

где ∇_k — градиент по координатам k-й частицы.

Рассматривая это смещение как бесконечно малое унитарное преобразование

$$S_x = 1 + i\hat{\boldsymbol{g}}\,\Delta\mathbf{x},$$

где $\hat{\boldsymbol{g}}$-эрмитов оператор, найдем

$$\hat{\boldsymbol{g}} = -i \sum_{k=1}^{N} \nabla_k. \qquad (107.4)$$

Оператор $\hat{\boldsymbol{g}}$ только множителем $\hbar$ отличается от оператора полного импульса системы $\hat{\boldsymbol{P}}$ (103.1). Так как операции смещения в пространстве S_x и во времени S_t могут выполняться в любом порядке (в отсутствие внешних сил), то S_x и S_t коммутируют, т. е. $[\hat{H}\hat{\boldsymbol{g}}] = 0$, а следовательно, $[\hat{\boldsymbol{P}}\hat{H}] = 0$. Это означает

$$\frac{d\hat{\boldsymbol{P}}}{dt} = 0, \qquad (107.5)$$

т. е. сохранение полного импульса замкнутой системы.

В. Закон сохранения момента импульса

Рассмотрим бесконечно малое вращение системы в изотропном пространстве вокруг оси OZ на угол $\Delta\varphi_z$. Это вращение приведет к изменению координат k-й частицы на

$$\Delta\mathbf{x}_k = \{y_k\,\Delta\varphi_z,\ -x_k\,\Delta\varphi_z,\ 0\}. \qquad (107.6)$$

Новая функция $\psi' = \psi(\mathbf{x}_1 + \Delta\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N + \Delta\mathbf{x}_N, t)$ может быть получена из первоначальной с помощью бесконечно малого унитарного преобразования

$$S_{\varphi z} = 1 + im_z\,\Delta\varphi_z, \quad \psi' = S_{\varphi z}\psi. \qquad (107.7)$$

С другой стороны, учитывая (107.6), получим

$$\psi(\mathbf{x}_1 + \Delta\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N + \Delta\mathbf{x}_N, t) = \\ = \psi(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N, t) - \sum_{k=1}^{N} \left(x_k \frac{\partial\psi}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial\psi}{\partial x_k}\right)\Delta\varphi_z. \qquad (107.8)$$

Сравнивая (107.7) и (107.8), получим

$$m_z = i\sum_{k=1}^{N}\left(x_k\frac{\partial}{\partial y_k} - y_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right), \tag{107.9}$$

т. е. m_z только множителем отличается от оператора $\hat{M}_z$ проекции полного момента на OZ. Аналогичные соотношения получим для вращения вокруг двух других осей и, таким образом,

$$S_\varphi = 1 + \frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{M}}\Delta\boldsymbol{\varphi}, \tag{107.10}$$

где $\hat{\mathbf{M}}$-оператор момента импульса системы.

В силу изотропности пространства и однородности времени операторы S_φ и S_t, а следовательно, $\hat{\mathbf{M}}$ и $\hat{H}$ коммутируют между собой, т. е. $[\hat{\mathbf{M}}\hat{H}] = 0$. Поэтому

$$\frac{d\hat{\mathbf{M}}}{dt} = 0, \tag{107.11}$$

т. е. момент импульса системы есть интеграл движения.

Г. Закон обратимости процессов в квантовой механике

Рассмотрим преобразование T обращения времени: $t \to -t$. Уравнения движения инвариантны по отношению к этому преобразованию для случая обратимых процессов. В квантовой механике все процессы обратимы [1]). Поэтому операции T должно соответствовать некоторое унитарное преобразование волновой функции и операторов, отображающее свойство обратимости.

Рассмотрим уравнение Шредингера сначала в отсутствие электромагнитных полей

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad \hat{H} = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla)^2 + U. \tag{107.12}$$

При замене t на $-t$ мы получим

$$-i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \hat{H}\psi', \tag{107.12'}$$

где $\psi' = \psi(x_1, \ldots, x_N, -t) = S_T\psi$.

Сравнивая (107.12') с уравнением Шредингера для комплексно-сопряженной функции

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = \hat{H}\psi^*, \tag{107.12''}$$

---

[1]) Это утверждение не относится к процессу измерения, который может быть и необратимым.

мы видим, что

$$\psi' = S_T\psi = \psi^*, \tag{107.13}$$

т. е. функция, описывающая обращенное во времени движение, совпадает с комплексно-сопряженной.

В случае заряженных частиц, движущихся во внешнем электромагнитном поле, при обращении времени нужно одновременно переменить знак магнитного поля и знак спинов:

$$S_T\mathbf{A} = -\mathbf{A}S_T, \tag{107.14}$$

$$S_T\boldsymbol{\sigma} = -\boldsymbol{\sigma}S_T. \tag{107.15}$$

Действительно, при таком преобразовании уравнение Паули (61.5)

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left[\left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - eV + \frac{e\hbar}{2mc}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{H})\right]\psi \tag{107.16}$$

при замене $t \to -t$, $\mathbf{A} \to -\mathbf{A}$, $\boldsymbol{\sigma} \to -\boldsymbol{\sigma}$, $\mathbf{H} = \operatorname{rot}\mathbf{A} \to -\mathbf{H}$ перейдет в уравнение для комплексно-сопряженной функции ψ^*, т. е. сохранит силу равенство[1]) (107.13).

Д. Закон сохранения четности

Рассмотрим теперь преобразование инверсии P: $x \to -x$, $y \to -y$, $z \to -z$. Это преобразование соответствует переходу от правой системы координат к левой.

В нашем пространстве нет различия между правыми и левыми винтами. Поэтому теория должна быть инвариантна по отношению к преобразованию инверсии $\hat{P}$. Это требование налагает условие на возможные гамильтонианы, именно,

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}. \tag{107.17}$$

Соответствующее унитарное преобразование волновой функции будет

$$\psi' \equiv \psi(-x, -y, -z, t) = \hat{P}\psi(x, y, z, t). \tag{107.18}$$

Равенство (107.17) означает, что оператор инверсии есть интеграл движения

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = 0. \tag{107.19}$$

Далее, очевидно, что $\hat{P}^2\psi = +\psi$. Отсюда следует, что собственные значения оператора инверсии равны ± 1. Волновые функции (или состояния), принадлежащие $P = +1$, называют четными (+), а принадлежащие $P = -1$, — нечетными (—).

---

[1]) Ср. по этому поводу § 44 и сноску на стр. 174.

Если состояние в какой-то момент времени обладает определенной четностью, то в силу (107.19) эта четность не может измениться. Поэтому четность является одним из признаков, которым характеризуется квантовая система.

В частности, для частицы в состоянии с орбитальным моментом l четность равна $(-1)^l$ (§ 25). Для системы частиц, обладающих моментами $l_1, \ldots, l_N$, четность состояния будет определяться четностью произведения $Y_{l_1 m_1}, \ldots, Y_{l_N m_N}$, что дает $(-1)^{l_1+l_2+\ldots+l_N}$.

В заключение заметим, что если квантовая система находится не в пустом пространстве, а в какой-то среде, во внешнем поле или внутри кристалла, то свойства симметрии среды будут также отображаться в существовании некоторых интегралов движения.

Например, если атом вкраплен в кристалл такой, что он обладает осью симметрии n-го порядка, то при повороте на угол $2\pi/n$ среда будет переходить в саму себя. Операция поворота на угол $\varphi = 2\pi/n$ будет интегралом движения, а волновая функция атома ψ будет подвергаться при этом определенному унитарному преобразованию.

Глава XVIII

ПРОСТЕЙШИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ ДВИЖЕНИЯ МНОГИХ ТЕЛ

§ 108. Учет движения ядра в атоме

При рассмотрении движения оптического электрона в атоме мы предполагали ядро атома неподвижным, рассматривая его как источник центральных сил. Такое приближение тем лучше, чем больше масса ядра m. Пользуясь доказанной выше теоремой о центре тяжести, легко учесть поправки, обусловленные конечностью массы ядра. Уравнение для определения энергии E и собственных функций Ψ_E будет, с учетом движения ядра, писаться в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right)\right]\Psi+ \\ +U(r)\Psi=E\Psi, \qquad (108.1)$$

где m_1 — масса ядра, x_1, y_1, z_1 — его координаты, m_2 — масса электрона, x_2, y_2, z_2 — его координаты, r есть расстояние между ядром и электроном

$$r^2=(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2. \qquad (108.2)$$

Вводя координаты Якоби, согласно (104.3) получим

$$\xi_1=x_1-x_2=x, \quad \xi_2=\frac{m_1x_1+m_2x_2}{m_1+m_2}=X, \qquad (108.3)$$

$$\eta_1=y_1-y_2=y, \quad \eta_2=\frac{m_1y_1+m_2y_2}{m_1+m_2}=Y, \qquad (108.3')$$

$$\zeta_1=z_1-z_2=z, \quad \zeta_2=\frac{m_1z_1+m_2z_2}{m_1+m_2}=Z, \qquad (108.3'')$$

так что ξ_1, η_1, ζ_1 в этом случае суть просто относительные координаты ядра и электрона, X, Y, Z — координаты центра тяжести электрона и ядра. В этих координатах гамильтониан уравне-

ния (108.1) перепишется согласно (104.10) в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial Z^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+$$
$$+U(r)\Psi=E\Psi, \qquad (108.1')$$

где

$$M=m_1+m_2, \quad \frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}. \qquad (108.4)$$

Разделим переменные X, Y, Z и x, y, z так же, как это делалось в § 104 (см. (104.15)):

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z)=e^{-\frac{i}{\hbar}(p_xX+p_yY+p_zZ)}\psi(x, y, z). \qquad (108.5)$$

Это решение означает свободное движение центра тяжести атома с импульсом p_x, p_y, p_z. Для функции $\psi(x, y, z)$, описывающей относительное движение, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U(r)\psi=\varepsilon\psi, \qquad (108.6)$$

где

$$\varepsilon=E-\frac{p^2}{2M}, \quad E=\varepsilon+\frac{p^2}{2M}. \qquad (108.7)$$

Уравнение (108.6) совершенно одинаково с уравнением для движения частицы с массой μ в заданном силовом поле $U(r)$. ε имеет смысл внутренней энергии атома (энергии относительного движения), а полная энергия E складывается из энергии относительного движения ε и энергии движения центра тяжести атома $\frac{p^2}{2M}$.

Когда мы решали задачу о движении электрона в атоме, то мы имели дело с таким же уравнением, как и (108.6), но вместо приведенной массы μ стояла масса электрона. Поэтому нам нет надобности заново решать задачу о движении электрона в атоме с учетом движения ядра. Чтобы теперь найти ε и $\psi(x, y, z)$, достаточно заменить во всех прежних формулах массу электрона на приведенную массу μ. Так как масса ядра m_1 во много раз больше массы электрона m_2, то из (108.4) следует, что $\mu\approx m_2$, так что вызываемые движением ядра поправки к ε и ψ будут малы. Если считать массу ядра бесконечно большой, то $\mu=m_2$ (масса электрона). При этом условии в § 51 нами было найдено значение постоянной Ридберга R (мы обозначим ее теперь через R_∞ и массу электрона через m_2), равное

$$R_\infty=\frac{e^4m_2}{4\pi\hbar^3c}. \qquad (108.8)$$

Мы видим, что для того, чтобы получить истинное значение постоянной Ридберга, определяющей оптические частоты элек-

трона, движущегося в кулоновском поле, нужно заменить m_2 на приведенную массу μ. Так как μ для различных атомов различно, то это обстоятельство позволяет определить из спектральных наблюдений массу электрона. Это было сделано Хаустоном с помощью точных измерений линий H_α и H_β водорода и сравнения их с соответствующими линиями иона He^+. Так, например, для H_α частота ν_H для водорода равна

$$\nu_H = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{5}{36} R_H,$$

где R_H — постоянная Ридберга для водорода. Для иона гелия и для того же квантового перехода имеем

$$\nu_{He} = 4R_{He}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{20}{36} R_{He},$$

где R_{He} — постоянная Ридберга для He^+. Множитель 4 появляется по той причине, что величина термов атома (см. § 51) пропорциональна квадрату заряда ядра Z^2. Заряд же ядра He вдвое больше заряда ядра H. Из предыдущих формул следует, что

$$\gamma = \frac{\frac{1}{4}\nu_{He} - \nu_H}{\nu_H} = \frac{\mu_{He} - \mu_H}{\mu_H}, \tag{108.9}$$

где μ_{He} и μ_H суть приведенные массы иона гелия и водорода. Согласно (108.4) имеем

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_2}, \quad \frac{1}{\mu_{He}} = \frac{1}{m_{He}} + \frac{1}{m_2}, \tag{108.10}$$

где m_H — масса ядра водорода, а m_{He} — масса ядра гелия. Подставляя это в предыдущую формулу, мы получим

$$\gamma = \frac{m_{He} - m_H}{m_{He} + m_H} \cdot \frac{m_2}{m_H}. \tag{108.9'}$$

Отсюда видно, что, определив спектроскопически γ и зная атомные веса H и He, мы можем вычислить отношение $\frac{m_2}{m_H}$, т. е. «атомный вес» электрона. Указанным путем Хаустон нашел

$$\frac{m_2}{m_H} = 0{,}000548, \quad \frac{m_H}{m_2} = 1838{,}2 \pm 1{,}8. \tag{108.11}$$

Этот же эффект является средством для определения масс изотопов. В самом деле, линии, соответствующие одинаковым квантовым переходам, у разных изотопов несколько различны из-за различия в приведенных массах. Таким путем была установлена масса тяжелого водорода (дейтерия): $m_0 = 2m_H$.

§ 109. Система микрочастиц, совершающих малые колебания

Рассмотрим сначала систему из двух одинаковых частиц, совершающих малые колебания. Обозначим отклонение первой частицы от положения равновесия через x_1, а второй — через x_2. Потенциальная энергия $U(x_1, x_2)$ для малых отклонений может быть разложена в ряд

$$U(x_1, x_2) = \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_1^2 + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_2^2 + \lambda x_1 x_2 + \ldots \qquad (109.1)$$

Здесь μ — масса частиц (одинаковая для обеих), ω_0 — частота колебаний частиц в отсутствие взаимодействия между ними, $\lambda x_1 x_2$ — энергия взаимодействия частиц (для малых x_1 и x_2).

Оператор полной энергии частиц, имеющих потенциальную энергию (109.1), имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_2^2 + \lambda x_1 x_2. \qquad (109.2)$$

Из классической механики известно, что для системы частиц, совершающих малые колебания, можно ввести так называемые «нормальные координаты» q_1, q_2, в которых потенциальная энергия U выразится в виде суммы квадратов q_1, q_2, а кинетическая энергия — в виде суммы квадратов соответствующих импульсов, так что мы будем иметь дело с двумя независимыми нормальными колебаниями. В рассматриваемом частном случае эти нормальные координаты связаны с x_1 и x_2 формулами

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2). \qquad (109.3)$$

Эта особенность нормальных координат сохраняется и в квантовой механике. Введем в (109.1) вместо x_1 и x_2 нормальные координаты q_1 и q_2. Для этого заметим, что

$$\frac{\partial\psi}{\partial q_1} = \frac{\partial\psi}{\partial x_1}\frac{\partial x_1}{\partial q_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x_2}\frac{\partial x_2}{\partial q_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x^2}\right),$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial x_2}\right);$$

подобным же образом

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial x_2}\right).$$

Следовательно,

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2}.$$

На основании этого равенства получаем

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2}\right) + \frac{\mu\omega_1^2}{2} q_1^2 + \frac{\mu\omega_2^2}{2} q_2^2, \qquad (109.4)$$

где

$$\mu\omega_1^2 = \mu\omega_0^2 + \lambda, \quad \mu\omega_2^2 = \mu\omega_0^2 - \lambda. \tag{109.5}$$

Из (109.4) следует, что гамильтониан двух связанных осцилляторов в нормальных координатах представляется в виде суммы гамильтонианов для двух независимых осцилляторов, одного с частотой ω_1 и другого с частотой ω_2 (тот же результат, что и в классической механике).

Найдем квантовые уровни и соответствующие им собственные функции системы связанных осцилляторов. Оператор содержит координаты q_1 и q_2 и, следовательно, волновая функция ψ должна рассматриваться как функция q_1 и q_2. Уравнение Шредингера для стационарных состояний нашей системы имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} + \frac{\mu\omega_1^2}{2} q_1^2\psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2} + \frac{\mu\omega_2^2}{2} q_2^2\psi = E\psi. \tag{109.6}$$

Это уравнение легко решается разделением переменных. Для этого положим

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\cdot\psi_2(q_2) \tag{109.7}$$

и

$$E = E_1 + E_2. \tag{109.8}$$

Подставляя (109.7) и (109.8) в (109.6), деля результат на $\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$ и приравнивая порознь постоянным E_1 и E_2 члены в левой части, зависящие от q_1 и q_2 соответственно, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial q_1^2} + \frac{\mu\omega_1^2}{2} q_1^2\psi_1 = E_1\psi_1, \tag{109.9}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_2}{\partial q_2^2} + \frac{\mu\omega_2^2}{2} q_2^2\psi_2 = E_2\psi_2. \tag{109.9'}$$

Первое из этих уравнений есть уравнение для осциллятора с частотой ω_1, а второе — для осциллятора с частотой ω_2. Поэтому собственными функциями уравнений (109.9) будут

$$\psi_{n_1}(q_1) = \sqrt[4]{\frac{\mu\omega_1}{\hbar}}\, e^{-\frac{\xi_1^2}{2}} H_{n_1}(\xi_1) \qquad \left(\xi_1 = \sqrt{\frac{\mu\omega_1}{\hbar}}\, q_1\right), \tag{109.10}$$

а собственными значениями

$$E_{n_1} = \hbar\omega_1\left(n_1 + \frac{1}{2}\right), \quad n_1 = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{109.11}$$

Подобным же образом для уравнения (109.9') имеем

$$\psi_{n_2}(q_2) = \sqrt[4]{\frac{\mu\omega_2}{\hbar}}\, e^{-\frac{\xi_2^2}{2}} H_{n_2}(\xi_2) \qquad \left(\xi_2 = \sqrt{\frac{\mu\omega_2}{\hbar}}\, q_2\right), \tag{109.10'}$$

$$E_{n_2} = \hbar\omega_2\left(n_2 + \frac{1}{2}\right), \quad n_2 = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{109.11'}$$

Отсюда следует, что собственные функции исходного уравнения (109.6) имеют вид

$$\psi_{n_1 n_2}(q_1, q_2) = \psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2), \tag{109.12}$$

а соответствующие собственные значения оператора энергии равны

$$E_{n_1 n_2} = \hbar\omega_1\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_2\left(n_2 + \frac{1}{2}\right). \tag{109.13}$$

Нулевая энергия системы равна

$$E_{00} = \frac{\hbar\omega_1}{2} + \frac{\hbar\omega_2}{2}. \tag{109.14}$$

Вероятность найти нормальные координаты, лежащими в интервалах q_1, $q_1 + dq_1$ и q_2, $q_2 + dq_2$, равна

$$w(q_1, q_2)\,dq_1\,dq_2 = \psi^2_{n_1 n_2}(q_1, q_2)\,dq_1\,dq_2. \tag{109.15}$$

Если мы желаем определить вероятность того, что координаты частиц лежат в интервалах x_1, $x_1 + dx_1$ и x_2, $x_2 + dx_2$, то для этого достаточно заметить, что

$$dq_1\,dq_2 = dx_1\,dx_2,$$

и выразить в (109.15) q_1 и q_2 через x_1 и x_2. Тогда получим

$$w(x_1, x_2)\,dx_1\,dx_2 = \psi^2_{n_1 n_2}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2),\ \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2)\right)dx_1\,dx_2. \tag{109.16}$$

Сходные результаты получаются для системы с любым числом степеней свободы. Пусть мы имеем N частиц, совершающих малые колебания около положения равновесия. Обозначим отклонения k-й частицы от положения равновесия через x_k, y_k, z_k. Тогда потенциальная энергия равна

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{N}(A_{ik}x_i x_k + B_{ik}y_i y_k + C_{ik}z_i z_k + D_{ik}x_i y_k + E_{ik}x_i z_k + F_{ik}y_i z_k) + \ldots, \tag{109.17}$$

причем величины A_{ik}, B_{ik}, C_{ik}, D_{ik}, E_{ik}, F_{ik} суть вторые производные потенциальной энергии по смещениям. Так, например,

$$A_{ik} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i\,\partial x_k}.$$

Из классической механики известно [1]), что в этом случае можно ввести нормальные координаты q_s, $s = 1, 2, \ldots, 3N$, такие, что

---

[1]) См. например, Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, «Наука», 1973, § 23.

гамильтонова функция распадается на сумму гамильтоновых функций гармонических осцилляторов.

Нормальные координаты q_s и декартовы x_k, y_k, z_k связаны ортогональным преобразованием

$$q_s = \sum_k (\alpha_{sk} x_k + \beta_{sk} y_k + \gamma_{sk} z_k), \qquad s = 1, 2, \ldots, 3N, \quad (109.18)$$

где α_{sk}, β_{sk}, γ_{sk} суть коэффициенты преобразования. В нормальных координатах q_s — гамильтониан нашей системы

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_k} \nabla_k^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{N} (A_{ik} x_i x_k + \ldots + F_{ik} y_i z_k) \quad (109.19)$$

преобразуется к виду

$$\hat{H} = \sum_{s=1}^{3N} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_s^2} + \frac{\mu \omega_s^2}{2} q_s^2 \right). \quad (109.20)$$

где μ — некоторая эффективная масса, а ω_s — частоты нормальных колебаний. Уравнение Шредингера для стационарных состояний имеет вид

$$\left[\sum_{s=1}^{3N} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_s^2} + \frac{\mu \omega_s^2}{2} q_s^2 \right) \right] \cdot \Psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}) = \\ = E\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}). \quad (109.21)$$

Очевидно, что это уравнение распадается на $3N$ уравнений для $3N$ независимых осцилляторов, если представить Ψ в виде произведения функций от q_1, q_2, ..., q_{3N}. Уравнение для осциллятора, представляющего s-е нормальное колебание, будет

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi(q_s)}{\partial q_s^2} + \frac{\mu \omega_s^2}{2} q_s^2 \psi(q_s) = E_s \psi(q_s). \quad (109.22)$$

Отсюда

$$\psi_{n_s}(q_s) = \sqrt[4]{\frac{\mu\omega_s}{\hbar}}\, e^{-\frac{1}{2}\xi_s^2} H_{n_s}(\xi_s), \qquad \xi_s = \sqrt{\frac{\mu\omega_s}{\hbar}}\, q_s, \quad (109.23)$$

$$E_{n_s} = \hbar\omega_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right), \qquad n_s = 0, 1, 2, \ldots \quad (109.24)$$

Собственные же функции и собственные значения всей системы осцилляторов определяются выражениями

$$\psi_{n_1 n_2 \ldots n_s \ldots n_{3N}}(q_1, q_2, \ldots, q_s, \ldots, q_{3N}) = \\ = \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \ldots \psi_{n_s}(q_s) \ldots \psi_{n_{3N}}(q_{3N}), \quad (109.25)$$

$$E_{n_1 n_2 \ldots n_s \ldots n_{3N}} = \hbar\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \ldots + \hbar\omega_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right) + \ldots \\ \ldots + \hbar\omega_{3N} \left(n_{3N} + \frac{1}{2} \right), \quad (109.26)$$

где $n_1, n_2, \ldots, n_s, \ldots, n_{3N}$ — целые положительные числа, включая нуль. Нулевая же энергия системы равна

$$E_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2 + \ldots + \omega_s + \ldots + \omega_{3N}). \qquad (109.27)$$

Перебирая всевозможные значения чисел n_s в (109.26), мы получим все квантовые уровни системы колеблющихся частиц. Из (109.26) следует, что для определения этих уровней достаточно знать частоты нормальных колебаний ω_s.

Примером систем, имеющих квантовые уровни вида (109.26), могут служить молекулы и твердые тела. И в тех, и в других атомы совершают малые колебания около положений равновесия [1]).

Заметим, что при больших амплитудах колебаний следует учесть высшие члены в разложении потенциальной энергии, именно, члены вида $\frac{1}{3!}\frac{\partial^3 U}{\partial x_i\,\partial y_k\,\partial z_l}x_i y_k z_l + \ldots$ и т. п. Колебания тогда будут нелинейными, и наши результаты будут иметь лишь приближенное значение. В частности, формула (109.26) будет справедлива лишь для малых квантовых чисел n_s.

§ 110. Движение атомов во внешнем поле

Рассмотрим движение системы частиц (атома, молекулы) во внешнем поле сил. В целях большей конкретности мы ограничимся системой из двух частиц с массами m_1 и m_2 и координатами x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2.

Обобщение на случай большего числа совершенно тривиально.

Обозначим энергию взаимодействия частиц через $W(x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)$, энергию первой частицы во внешнем поле через $U_1(x_1, y_1, z_1)$, а энергию второй — через $U_2(x_2, y_2, z_2)$. Уравнение Шредингера для волновой функции системы $\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ будет иметь вид

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\Psi + U_1\Psi + U_2\Psi + W\Psi. \qquad (110.1)$$

Введем в это уравнение вместо координат частиц x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 координаты центра тяжести X, Y, Z и относительные координаты x, y, z (см. (108.3)). Переходя в (110.1) к этим новым

---

[1]) Квантование энергии колебаний атомов в твердом теле находит свое выражение в квантовом характере теплоемкости твердого тела, которая при достаточно низких температурах меньше той, которая полагалась бы по классической теории ($3k$, где k — постоянная Больцмана), именно, теплоемкость твердого тела убывает с уменьшением температуры пропорционально T^3. Расчет теплоемкости твердого тела на основе квантовой теории изложен почти во всех курсах по статистической физике.

координатам и замечая, что по (108.3)

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= X+\gamma_1 x, \quad x_2 = X-\gamma_2 x,\\ y_1 &= Y+\gamma_1 y, \quad y_2 = Y-\gamma_2 y,\\ z_1 &= Z+\gamma_1 z, \quad z_2 = Z-\gamma_2 z, \end{aligned}\right\} \tag{110.2}$$

$$\gamma_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2}, \quad \gamma_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2}, \tag{110.3}$$

мы получим

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_x^2\Psi + U_1(X+\gamma_1 x, Y+\gamma_1 y, Z+\gamma_1 z)\Psi + \\ + U_2(X-\gamma_2 x, Y-\gamma_2 y, Z-\gamma_2 z)\Psi + W(x,y,z)\Psi, \tag{110.1'}$$

где

$$\nabla_X^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \quad \nabla_x^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Переменные X, Y, Z и x, y, z в этом уравнении ввиду наличия поля (U_1 и U_2) не разделяются. Поэтому в общем случае исследование этого уравнения весьма затруднительно.

Предположим, однако, что размеры системы малы. Это означает, что мы ограничиваемся рассмотрением таких систем и таких состояний, когда волновая функция Ψ достаточно быстро убывает с увеличением относительного расстояния $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$ двух частиц. Пусть это убывание таково, что вероятность найти частицы на расстоянии $r>a$ друг от друга практически равна нулю. Тогда a можно рассматривать как размер нашей системы (например, «радиус» атома, «длина» молекулы и т. п.).

В этом случае в уравнении (110.1') играет роль лишь такие области x, y, z, для которых $r<a$. При таком предположении мы можем разложить U_1 и U_2 по степеням x, y, z (если U_1 и U_2 — достаточно гладкие функции). Это разложение мы напишем в виде

$$U_1(X+\gamma_1 x, Y+\gamma_1 y, Z+\gamma_1 z)+U_2(X-\gamma_2 x, Y-\gamma_2 y, Z-\gamma_2 z) = \\ = U_1(X,Y,Z)+U_2(X,Y,Z)+\frac{\partial U_1}{\partial x}x+\ldots+\frac{\partial U_2}{\partial z}z+\ldots = \\ = V(X,Y,Z)+w(X,Y,Z,x,y,z)+\ldots, \tag{110.4}$$

где $V(X,Y,Z)$ есть потенциальная энергия центра тяжести системы, а через w обозначены члены, содержащие x, y, z. Этот член связывает движение центра тяжести с относительным движением. Уравнение Шредингера (110.1') теперь можно записать в виде

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2+V(X,Y,Z)\right]\Psi+\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_x^2+W(x,y,z)\right]\Psi + \\ + w(X,Y,Z,x,y,z)\Psi. \tag{110.5}$$

Пусть в отсутствие внешнего поля собственные функции для внутреннего движения будут $\psi_n^0(x,y,z)$, а собственные значения

энергии E_n^0. Очевидно, что ψ_n^0 есть решение уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_x^2\psi_n^0 + W(x, y, z)\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0. \quad (110.6)$$

Если мы учтем влияние внешнего поля, то к этому уравнению добавится член $w(X, Y, Z, x, y, z)$, и мы получим уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_x^2\psi + W(x, y, z)\psi + w(X, Y, Z, x, y, z)\psi = E\psi. \quad (110.7)$$

В это уравнение координаты центра тяжести X, Y, Z входят как параметры, и от них будут зависеть как волновые функции, так и собственные значения этого уравнения.

Во многих случаях $w(X, Y, Z, x, y, z)$ можно рассматривать как возмущение. Это обстоятельство позволяет решить уравнение, если известны решения уравнения (110.6). Обозначим собственные функции уравнения (110.7) и его собственные значения через

$$\psi_n = \psi_n(x, y, z, X, Y, Z), \quad E_n = E_n(X, Y, Z). \quad (110.8)$$

Разложим теперь $\Psi(x, y, z, X, Y, Z, t)$ по собственным функциям ψ_n. Тогда получается

$$\Psi(x, y, z, X, Y, Z, t) = \sum_n \Phi_n(X, Y, Z, t)\psi_n(x, y, z, X, Y, Z). \quad (110.9)$$

Подставляя это разложение в уравнение (110.5), умножая на $\psi_m^*(x, y, z, X, Y, Z)$ и интегрируя по x, y, z, получим (в силу ортогональности функций ψ_n) уравнения для функций Φ_n:

$$i\hbar\frac{\partial\Phi_m}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2\Phi_m + [V(X, Y, Z) + E_m(X, Y, Z)]\Phi_m - \\ -\frac{\hbar^2}{2M}\sum_n (2\mathbf{a}_{mn}\nabla_X\Phi_n + b_{mn}\Phi_n), \quad (110.9')$$

где

$$\mathbf{a}_{mn} = \int \psi_m^*\nabla_X\psi_n\, dx\, dy\, dz, \quad (110.10)$$

$$b_{mn} = \int \psi_m^*\nabla_X^2\psi_n\, dx\, dy\, dz. \quad (110.10')$$

Эти два последних члена отличны от нуля лишь в том случае, если функции ψ_n зависят от координат центра тяжести X, Y, Z и приводят к возможности переходов системы из одного состояния в другое. Действительно, если при $t = 0$ все $\Phi_n = 0$, кроме $\Phi_{n'} \neq 0$, то при $t \neq 0$ $\Phi_n \neq 0$, и с течением времени из состояния $\Phi_{n'}$ будет возникать суперпозиция (110.9).

Если ψ_n не зависят от X, Y, Z, то a_{nn} и b_{mn} равны 0. Если эта независимость имеет место, хотя бы приближенно, то мы

можем пренебречь величинами a_{mn} и b_{mn} в (110.9′) и тогда получим

$$i\hbar\frac{\partial\Phi_n}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2\Phi_n+[V(X,\ Y,\ Z)+E_n(X,\ Y,\ Z)]\Phi_n. \quad (110.11)$$

Это есть уравнение для движения центра тяжести системы в потенциальном поле с потенциальной энергией, равной

$$U_n=V(X,\ Y,\ Z)+E_n(X,\ Y,\ Z), \quad (110.12)$$

при условии, что внутреннее состояние системы есть n-е квантовое состояние. Уравнение (110.11) таково же, как *уравнение для движения материальной точки*.

§ 111. Определение энергии стационарных состояний атомов методом отклонения во внешнем поле

В этом параграфе мы рассмотрим теорию опытов, в которых определяют энергию стационарных состояний атома, подвергая пучок атомов отклонению внешним полем; важнейший из них — опыт Штерна — Герлаха. Обычно его рассматривают как опыт по определению магнитного момента атома. Будучи рассматриваем более непосредственно, он является опытом по определению энергии атома во внешнем магнитном поле.

Из теории движения атомного электрона при наличии магнитного поля (§ 62) следует, что, поскольку пренебрегают высшими степенями магнитного поля, постольку действие магнитного поля можно выразить через добавочную потенциальную энергию (62.7), равную энергии магнитного диполя (орбитального и спинового) в магнитном поле. Поэтому мы можем применить к интересующему нас случаю теорию предыдущего параграфа. Из расчетов § 62 следует, что в указанном приближении волновые функции электрона ψ_{nlm} не зависят от магнитного поля, а собственные значения энергии равны (62.13)

$$E_{nlm}=E_{nl}^0+\frac{eh\mathscr{H}}{2\mu c}(m\pm 1). \quad (111.1)$$

При этом мы считали поле $\mathscr{H}$ однородным. Если оно достаточно плавно (для макроскопических полей нужная плавность всегда обеспечена), то его можно рассматривать как функцию координат центра атома X, Y, Z без того, чтобы нарушалась справедливость [1]) (111.1).

---

[1]) Для этого достаточно, чтобы поле $\mathscr{H}$ мало менялось в пределах размеров атома a, т. е. должно соблюдаться условие

$$\mathscr{H}\gg\left|\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial X}a\right|,\ \left|\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial Y}a\right|,\ \left|\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial Z}a\right|.$$

Таким образом, мы можем написать

$$E_{nlm}(X,\ Y,\ Z) = E^0_{nl} + \frac{e\hbar}{2\mu c}(m \pm 1)\,\mathscr{K}(X,\ Y,\ Z). \quad (111.2)$$

Волновые функции ψ_{nlm} от X, Y, Z зависеть не будут, так как они не зависят от поля $\mathscr{H}$. Стало быть, мы имеем дело со случаем, когда вместо общих уравнений (110.9′) для волновых функций Φ, описывающих движение центра тяжести, можно написать уравнения (110.11). Эти уравнения в нашем случае будут

$$i\hbar\frac{\partial\Phi_{nlm}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_X\Phi_{nlm} + E_{nlm}(X,\ Y,\ Z)\,\Phi_{nlm}. \quad (111.3)$$

Так как масса атома M велика, а внешнее поле $\mathscr{H}$ всегда плавно меняется от точки к точке, то мы имеем налицо как раз те условия, при которых применимо приближение классической механики. Положив

$$\Phi_{nlm}(X,\ Y,\ Z,\ t) = \sqrt{\rho_{nlm}(X,\ Y,\ Z,\ t)}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}S_{nlm}(X,\ Y,\ Z;\ t)\right\}, \quad (111.4)$$

где S_{nlm} — функция действия, а ρ_{nlm} — плотность атомов в пространстве, мы получим для S_{nlm} и ρ_{nlm} в первом приближении классические уравнения (см. § 35 (35.8) и (35.13))

$$\frac{\partial S_{nlm}}{\partial t} = \frac{1}{2M}(\nabla S_{nlm})^2 + E_{nlm}(X,\ Y,\ Z), \quad (111.5)$$

$$\frac{\partial\rho_{nlm}}{\partial t} - \frac{1}{M}\operatorname{div}(\rho_{nlm}\nabla S_{nlm}) = 0. \quad (111.6)$$

Первое уравнение есть уравнение Гамильтона — Якоби; оно утверждает, что частица будет двигаться по классическим траекториям. Второе уравнение есть уравнение непрерывности; оно утверждает, что рой частиц будет двигаться так, чтобы поток частиц, проходящий через любое сечение трубки, образованной траекториями, был постоянен.

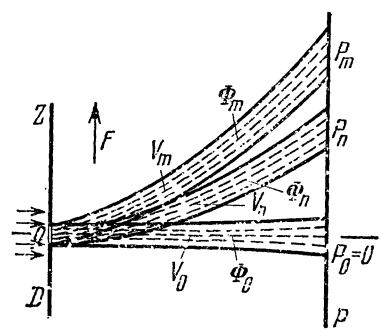


Рис. 83. К теории опытов Штерна — Герлаха.

Обратимся теперь к чертежу (рис. 83). Пусть на протяжении от D до P действует магнитное поле, направленное по оси OZ. В D сделана диафрагма, через которую поступают атомы. Ширина щели в диафрагме равна ΔZ_0. Пучок атомов, входящий в D будет расщепляться. Те из атомов, которые окажутся в состо

янии с магнитным моментом $\mathfrak{M}_m = 0$, будут двигаться без действия сил. Из уравнений (111.5) и (111.6) мы получим проходящий без отклонения пучок. Атомы, находящиеся в каком-либо другом состоянии с $\mathfrak{M}_m \neq 0$, образуют отклоненные пучки (на рис. 83 приведены два таких пучка).

Существенно, что магнитный момент $\mathfrak{M}_m$ меняется от состояния к состоянию скачкообразно. Благодаря этому пучки, вообще говоря, разделяются так, что по месту падения атомов на экран (или фотопластинку) P мы можем решить, в каком из возможных состояний ψ_m находятся атомы, т. е. определить их стационарные состояния. Траектории, принадлежащие пучкам, легко вычислить из уравнений (111.5), (111.6), учитывая расположение диафрагмы D, ее форму и начальное распределение скоростей атомов.

Можно и прямо воспользоваться уравнениями Ньютона:

$$\left.\begin{aligned} M\frac{d^2X}{dt^2} &= -\frac{\partial E_{nlm}}{\partial X},\\ M\frac{d^2Y}{dt^2} &= -\frac{\partial E_{nlm}}{\partial Y},\\ M\frac{d^2Z}{dt^2} &= -\frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z}. \end{aligned}\right\} \tag{111.7}$$

Будем считать, что магнитное поле $\mathscr{H}$ зависит лишь от z (по крайней мере на большей части отрезка DP). Тогда из (111.7) получаем

$$X = vt + X_0, \tag{111.8}$$

$$Y = Y_0, \tag{111.8'}$$

$$Z_m = -\frac{1}{2M}\frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z}t^2 + Z_0, \tag{111.8''}$$

где v — скорость атомов (мы предполагаем, что они первоначально движутся параллельно OX, и, кроме того, градиент поля $\frac{d\mathscr{H}}{dZ}$ в пределах области движения атомов считаем почти постоянным). Обозначая длину DP через l и пользуясь (111.2), мы получим отклонение

$$Z_m - Z_0 = -\frac{1}{2M}\frac{e\hbar}{2\mu c}(m \pm 1)\frac{d\mathscr{H}}{dZ}\frac{l^2}{v^2}. \tag{111.9}$$

Произведенный нами расчет лишь приближенный. В действительности атомы, проходящие диафрагму, не будут двигаться по классическим траекториям: пучок будет расползаться.

Чтобы учесть это явление, следует сделать еще один шаг в приближенном решении уравнения (111.3), учтя члены в S_{nlm} и ρ_{nlm}, содержащие первые ступени $\hbar$ (см. § 35). Мы не будем этого делать, а ограничимся лишь оценками.

Пусть ширина пучка в направлении OZ есть ΔZ_0. Тогда скорости атомов в направлении OZ в силу соотношения неопределенности

$$\Delta Z_0 \Delta p_z > \frac{\hbar}{2} \tag{111.10}$$

не могут равняться нулю (как это допускалось в классическом расчете). Если среднее значение $\bar{p}_z = 0$, то из (111.10) следует, что $\Delta Z_0 \cdot M v_z > \frac{\hbar}{2}$, т. е.

$$v_z > \frac{\hbar}{2M \cdot \Delta Z_0}. \tag{111.10'}$$

При прохождении через поле в течение времени t, благодаря наличию разброса в скоростях v_z, ширина пучка ΔZ возрастает и будет равна

$$\Delta Z_t \approx v_z t > \frac{\hbar t}{2M \cdot \Delta Z_0}. \tag{111.11}$$

Для того чтобы мы были еще в состоянии решить, к какому из состояний E_{nlm} или $E_{nlm'}$ относится атом, падающий на экран P, необходимо, чтобы $|Z_{m'} - Z_m| \geqslant \Delta Z_t$, т. е. на основании (111.8″)

$$\frac{t^2}{2M}\left|\frac{\partial E_{nlm'}}{\partial Z} - \frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z}\right| \geqslant \frac{\hbar t}{2M \cdot \Delta Z_0} \tag{111.12}$$

или

$$\left|\frac{\partial E_{nlm'}}{\partial Z}\Delta Z_0 - \frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z}\Delta Z_0\right| t \geqslant \hbar. \tag{111.13}$$

Но так как в силу слабой зависимости $E_{nlm'}$ и E_{nlm} от Z

$$|E_{nlm'} - E_{nlm}| > \left|\frac{\partial E_{nlm'}}{\partial Z}\Delta Z_0 - \frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z}\Delta Z_0\right|,$$

то последнее неравенство можно записать также в виде

$$|E_{nlm'} - E_{nlm}|\, t > \hbar, \tag{111.14}$$

т. е. для того, чтобы различать стационарные состояния атома ($E_{nlm'}$ или E_{nlm}), измерение должно производиться в течение достаточно большого времени t:

$$t > \frac{\hbar}{|E_{nlm'} - E_{nlm}|}. \tag{111.15}$$

К этому обстоятельству мы еще вернемся в § 112.

В заключение теории опытов по определению стационарных состояний атомов методом отклонения пучка атомов во внешнем поле рассмотрим более сложный случай, когда первоначальная волновая функция представляет состояние с неопределенным значением энергии.

По общей теории вероятность получить при измерении в таком состоянии значение энергии E_n равна $|c_n|^2$, где c_n — амплитуда в разложении ψ по собственным функциям оператора энергии [1]). Покажем, как относится это общее утверждение к определению энергии методом отклонения пучков. Если система находится во внутреннем состоянии $\psi_n(x, y, z)$, то полная волновая функция, с учетом движения центра тяжести, будет равна

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z) = \Phi_n(X, Y, Z)\,\psi_n(x, y, z), \qquad (111.16)$$

причем Φ_n определяется из уравнения (111.3) (или вообще (110.11)). Если состояние ψ есть суперпозиция ψ_n, то в силу линейности уравнений квантовой механики общая функция имеет вид

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z) = \sum_n c_n \Phi_n(X, Y, Z)\,\psi_n(x, y, z). \qquad (111.17)$$

Непосредственно на опыте мы измеряем не внутреннюю энергию атома, которая нас интересует, а положение атома X, Y, Z. Определим вероятность того, что атом находится в области

$$X,\ X+dX,\quad Y,\ Y+dY,\quad Z,\ Z+dZ.$$

Эта вероятность равна

$$w(X, Y, Z)\,dX\,dY\,dZ = dX\,dY\,dZ \int |\Psi|^2\,dx\,dy\,dz =$$
$$= \sum_n |c_n|^2 |\Phi_n|^2\,dX\,dY\,dZ. \qquad (111.18)$$

Измерение энергии атома E_n заключается в том, что мы решаем, к какому из пучков (см. рис. 78) относится атом. Каждый пучок описывается своей функцией $\Phi_n(X, Y, Z)$. Для того чтобы наш опыт был действительно опытом по измерению энергии атома, нужно, чтобы различные пучки были разделены друг от друга, иными словами, функции $\Phi_n(X, Y, Z)$ должны быть отличны от нуля в различных областях пространства (для этого должно быть обязательно выполнено условие (111.15)).

Найдем теперь, какова вероятность w_m того, что атом принадлежит пучку m. Для этого нужно проинтегрировать (111.18) по объему этого пучка. Мы обозначим этот объем через V_m:

$$w_m = \int_{V_m} w(X, Y, Z)\,dX\,dY\,dZ =$$
$$= \sum_n |c_n|^2 \cdot \int_{V_m} |\Phi_n|^2\,dX\,dY\,dZ. \qquad (111.19)$$

---

[1]) Для простоты мы обозначаем все квантовые числа (n, l, m) одной буквой n.

Если пучки разделены, то все интегралы равны нулю, кроме интеграла

$$\int\limits_{V_m} |\Phi_m|^2\, dX\, dY\, dZ,$$

равного единице в силу того, что Φ_m нормирована. Таким образом,

$$w_m = |c_m|^2. \tag{111.20}$$

Но w_m есть как раз вероятность того, что энергия атома равна E_m (так как атомы с различной энергией принадлежат различным пучкам). Поэтому рассмотренное нами определение энергии атома находится в полном согласии с интерпретацией величин $|c_n|^2$ как вероятностей найти значение энергии атома E_n. При этом измерительным аппаратом служил сам атом: внутренняя энергия E_n определялась по положению центра тяжести атома.

Обратим внимание еще на одно важное обстоятельство. В § 16 мы утверждали, что измерение всегда превращает чистый ансамбль в смешанный. Легко убедиться, что в рассматриваемом случае это превращение на самом деле имеет место. Определим вероятность найти электрон в окрестности точки x, y, z при заданном положении центра тяжести атома X, Y, Z. Имеем

$$w(x, y, z, X, Y, Z) = |\Psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n c_m^* \psi_n(x, y, z)\, \psi_m^*(x, y, z) \times \\ \times \Phi_n(X, Y, Z)\, \Phi_m^*(X, Y, Z). \tag{111.21}$$

В области, где Φ_n и Φ_m перекрываются, мы имеем интерференцию состояний ψ_n, ψ_m и для определения w важны фазы c_n, c_m^*. В области, где Φ_n и Φ_m не перекрываются (измерение!), мы получаем

$$w(x, y, z, X, Y, Z) = |\Psi|^2 = \\ = \sum_n |c_n|^2 |\psi_n(x, y, z)|^2 |\Phi_n(X, Y, Z)|^2, \tag{111.21'}$$

т. е. фазы c_n выпали. Вероятность w образуется теперь некогерентно из ψ_n, как это характерно для смешанного ансамбля (ср. § 16).

§ 112. Неупругие столкновения электрона с атомом. Определение энергии стационарных состояний атомов методом столкновений

Одним из простых приложений теории движения многих тел является расчет неупругих столкновений с атомами. С такого рода столкновениями мы встречаемся в опытах Франка и Герца (§ 3). Однако наш расчет нельзя будет непосредственно приме-

нить к этим опытам, так как мы будем предполагать, что сталкивающийся электрон имеет энергию, значительно превышающую энергию электрона в атоме (при этом условии можно будет применить теорию возмущений). Оператор полной энергии двух электронов [1]) имеет вид

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}(\mathbf{r}_1) + \hat{H}(\mathbf{r}_2) + \hat{W}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \hat{W}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \tag{112.1}$$

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 + U(r_1), \tag{112.2}$$

$$\left.\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r}_2) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2, \\ \hat{W}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= U(r_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \end{aligned}\right\} \tag{112.3}$$

Здесь $U(r_1)$ означает потенциальную энергию атомного электрона в поле остова (ядра и остальных электронов атома), $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ есть кулоновская энергия взаимодействия атомного электрона с электроном, летящим извне, $U(r_2)$ есть энергия этого последнего электрона в поле остова атома. Остальные члены имеют само собою понятное значение.

Кинетическую энергию летящего извне электрона мы считаем столь большой, что все его взаимодействия с атомом W будем рассматривать как возмущение. Тогда уравнение Шредингера для невозмущенного движения будет иметь вид

$$\hat{H}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\psi^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2) = E\psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{112.4}$$

Оно имеет решение

$$\psi^0_{n,\,\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi^0_n(\mathbf{r}_1)\,\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_2), \tag{112.5}$$

$$E = E^0_n + \frac{p_0^2}{2\mu}, \tag{112.6}$$

где ψ^0_n — волновая функция стационарного состояния электрона в атоме, принадлежащая энергии E^0_n, а $\psi_{\mathbf{p}_0}$ — волна де Бройля, описывающая свободное движение летящего извне электрона с импульсом $\mathbf{p}_0$.

Нас интересует вероятность перехода нашей системы из двух электронов в какое-нибудь другое состояние:

$$\psi^0_{m\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi^0_m(\mathbf{r}_1)\,\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_2). \tag{112.7}$$

Для вычисления этой вероятности применим теорию квантовых переходов под влиянием возмущения, не зависящего от времени

---

[1]) Движением атома в целом мы можем пренебречь ввиду большой величины массы ядра по сравнению с массой электрона.

(§ 85). Таким возмущением является у нас энергия W (112.3). Вычислим сначала матричный элемент этого возмущения для перехода n, $\mathbf{p}_0 \to m$, $\mathbf{p}$. Имеем

$$W_{m\mathbf{p},\, n\mathbf{p}_0} = \int\int dv_1\, dv_2 \psi^{0*}_{m\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\left(U(r_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)\psi^0_{n\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{112.8}$$

(здесь dv_1, dv_2 означает интегрирование по координатам первого и соответственно второго электрона). Вычислим сначала интеграл по dv_1. Введем

$$\rho_{mn}(\mathbf{r}_1) = -e\psi^{0*}_m(\mathbf{r}_1)\,\psi^0_n(\mathbf{r}_1). \tag{112.9}$$

Эту величину будем называть матричным элементом плотности заряда для перехода $n \to m$ (очевидно, что ρ_{nn} есть среднее значение плотности в состоянии ψ^0_n). Учитывая ортогональность функций ψ^0_n, мы получаем

$$\int dv_1 \psi^{0*}_m(\mathbf{r}_1)\cdot\psi^0_n(\mathbf{r}_1)\left(U(r_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right) = $$
$$= U(r_2)\,\delta_{mn} - e\int \frac{\rho_{mn}(\mathbf{r}_1)\,dv_1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = V_{mn}(\mathbf{r}_2). \tag{112.10}$$

Последняя величина может рассматриваться как матричный элемент потенциальной энергии сталкивающегося электрона (2) в поле ядра и атомного электрона (1).

Если $m = n$, то столкновение будет упругим. V_{nn} совпадает с той энергией возмущения, которая встречалась в § 79 в теории упругого рассеяния электронов. Подставляя $V_{mn}(\mathbf{r}_2)$ в (112.8) и имея в виду, что

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_2) = \frac{e^{i\frac{\mathbf{p}_0\mathbf{r}_2}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_2) = \frac{e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}_2}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \tag{112.11}$$

получим

$$W_{m\mathbf{p},\, n\mathbf{p}_0} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int dv_2\, V_{mn}(\mathbf{r}_2)\, e^{i\frac{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p})\,\mathbf{r}_2}{\hbar}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} F_{mn}(\mathbf{K}), \tag{112.12}$$

где через $\mathbf{K}$ обозначен вектор

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}}{\hbar} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}, \tag{112.13}$$

где $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}$ — волновые векторы электрона до и после столкновения.

Для вычисления вероятности перехода в 1 *сек* из начального состояния E_n, p^0_x, p^0_y, p^0_z в конечное E_m, p, $d\Omega$ ($d\Omega$ — элемент телесного угла, в котором лежит направление импульса электрона $\mathbf{p}$ после столкновения) применяем формулу (85.3). Плотность состояний на интервал полной энергии системы, обозначен-

ная в (85.3) через $\rho(E)$, будет у нас такая же, как и для одной частицы (см. (84.23)), так как

$$dE = d\left(E_m + \frac{p^2}{2\mu}\right) = d\left(\frac{p^2}{2\mu}\right).$$

Следовательно, $\rho(E) = \mu p$. Поэтому, согласно (85.3) и (112.12), имеем

$$P_{np_0}(m, \mathbf{p})\, d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{1}{(2\pi\hbar)^6}\,|F_{mn}(\mathbf{K})|^2\,\mu p\, d\Omega. \qquad (112.14)$$

Чтобы вместо вероятности перехода в 1 *сек* получить эффективное сечение $\sigma(\mathbf{p}_0, \mathbf{p}, \theta, \varphi)$ для перехода $\mathbf{p}_0 \to \mathbf{p}$, $d\Omega$, нужно иначе нормировать функции падающего электрона. Именно, их нужно нормировать так, чтобы поток через 1 *см*^{2} в 1 *сек* равнялся единице. Для этого вместо (112.11) нужно взять

$$\psi'_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_2) = \frac{e^{i\frac{\mathbf{p}_0\mathbf{r}_2}{\hbar}}}{\sqrt{v_0}}, \qquad (112.11')$$

где v_0 — скорость падающего электрона:

$$v_0 = \frac{|\mathbf{p}_0|}{\mu} = \frac{p_0}{\mu}. \qquad (112.15)$$

Функции (112.11) и (112.11′) отличаются множителем

$$\psi'_{\mathbf{p}_0} = \psi_{\mathbf{p}_0}(2\pi\hbar)^{3/2}\sqrt{\frac{\mu}{p_0}}.$$

Так как в вероятность (112.14) начальная функция входит в квадрате, то, переходя от нормировки (112.11) к нормировке (112.11′) (для падающих частиц), мы получим в (112.14) множитель $(2\pi\hbar)^3\,\frac{\mu}{p_0}$. Вместе с тем вероятность $P_{np_0}(m, \mathbf{p})$ примет размерность площади. Так как принятая нами нормировка для падающей волны есть как раз та, которая принимается для расчета эффективного сечения (поток: одна частица в 1 *сек* через 1 *см*^{2}), то полученная вероятность совпадает с эффективным сечением. На основании сделанных замечаний получаем эффективное сечение в виде

$$\sigma_{np_0}(m, \mathbf{p})\, d\Omega = \frac{p}{p_0}\left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |F_{mn}(\mathbf{K})|^2\, d\Omega. \qquad (112.16)$$

При этом условии резонанса, совпадающее с законом сохранения энергии, в случае возмущения, не зависящего от времени, имеет вид

$$E_n + \frac{p_n^2}{2\mu} = E_m + \frac{p^2}{2\mu}. \qquad (112.17)$$

Для упругого рассеяния $m=n$, $p=p_0$, и формула (112.16) в точности совпадает с выведенной в § 78 методом стационарных состояний. Для неупругого рассеяния вид атомного фактора F_{mn} несколько иной (см. (112.12)). Кроме того, в σ входит множитель p/p_0, смысл которого легко уяснить. $\sigma\, d\Omega$ есть отношение потоков падающего и рассеянного в угол $d\Omega$. В это отношение потоков входит отношение скоростей, которое как раз равно p/p_0 и выпадает для упругого рассеяния. Обозначая p через p_{mn}, $\mathbf{K}$ через $\mathbf{K}_{mn}=\frac{\mathbf{p}_0-\mathbf{p}_{mn}}{\hbar}$, часто пишут (112.16) в форме

$$\sigma_{mn}(\theta,\varphi)\,d\Omega=\frac{p_{mn}}{p_0}\left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2\cdot|F_{mn}(\mathbf{K}_{mn})|^2\,d\Omega. \qquad (112.16')$$

Отсюда, интегрируя по всем возможным углам рассеяния $d\Omega$, мы получим эффективное сечение для любого столкновения, при котором энергия электрона меняется на величину E_m-E_n, а атом переходит из состояния E_n в E_m:

$$\sigma_{mn}=\int\limits_{4\pi}\sigma_{mn}(\theta,\varphi)\,d\Omega. \qquad (112.18)$$

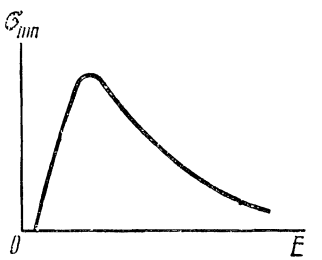


Рис. 84. Зависимость эффективного сечения σ_{mn} для возбуждения атомов ударами электронов от энергии электронов E.

Если E_n — нижнее нормальное состояние атома, то налетающий электрон может только возбуждать атом ($E_m>E_n$). В этом случае σ_{mn} называют эффективным сечением для возбуждения атома. На рис. 84 приведена типичная зависимость этого сечения от энергии электронов. На основании закона сохранения (112.17) мы можем, измеряя изменение энергии падающих электронов $\frac{p^2}{2\mu}-\frac{p_0^2}{2\mu}$, определить разности E_m-E_n и тем самым установить энергетический спектр атома. Это и было впервые проделано в опытах Франка и Герца.

Если, как это обычно делают, принять границу ($m=\infty$) между дискретным и непрерывным спектрами атома за нуль при отсчете энергии атомного электрона, то, определяя ту потерю энергии первичных электронов $\frac{p^2}{2\mu}-\frac{p_0^2}{2\mu}$, при которой начинается ионизация атома (появляются вторичные электроны), мы можем также измерить энергию состояния атома, в котором он находился до столкновения. В самом деле, в этом случае из (112.17) имеем

$$E_n=\frac{p^2}{2\mu}-\frac{p_0^2}{2\mu}+E_\infty=\frac{p^2}{2\mu}-\frac{p_0^2}{2\mu}. \qquad (112.17')$$

Таким образом, мы можем определить стационарное состояние атома. Отличие этого измерения от измерений отклонением

атомов внешним полем заключается в том, что *состояние атома после измерения меняется* (например, происходит ионизация атома), в то время как в опытах по отклонению оно остается неизменным.

Обратим внимание на то обстоятельство, что при измерении энергии атома методом столкновений требуется, как и в методе отклонения, некоторое минимальное время. Действительно, измерение основывается на законе сохранения энергии (112.17). Этот закон выражается наличием δ-функции в вероятности перехода (ср. § 84 формулы (15), (16) и (17), при этом в них следует положить $\hbar\omega = 0$).

На самом деле мы имеем дело не с δ-функцией, а с приближенным ее выражением (84.14)

$$\delta'(E - E_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin \frac{(E-E_0)\,t}{\hbar}}{E - E_0}, \tag{112.19}$$

которое лишь при $t \to \infty$ переходит в $\delta(E - E_0)$. Функция $\delta'(E - E_0)$ отлична от нуля заметным образом только для интервала разности $\Delta(E - E_0)$, для которого

$$\Delta(E - E_0) \cdot t \approx \hbar,$$

и становится малой для

$$\Delta(E - E_0) \cdot t \gg \hbar, \tag{112.20}$$

т. е. имеется *неопределенность в разности начальной энергии E_0 и конечной E*, связанная с длительностью промежутка времени t между началом измерения (начало взаимодействия падающего электрона с атомом) и концом измерения (определение энергии падающего электрона после столкновения).

Предположим теперь, что энергию падающего извне электрона и до и после столкновения мы знаем точно. Тогда из (112.20) следует соотношение для длительности измерения t и неопределенности $\Delta(E_n - E_{n'})$ в разности начальной и конечной энергии измеряемой системы (атома):

$$\Delta(E_n - E_{n'}) \cdot t \geqslant \hbar. \tag{112.21}$$

Чтобы определить уровни нашей системы (опыт Франка и Герца), фиксируем еще и конечную энергию. Для этого будем отмечать те случаи, когда в результате столкновения атом ионизуется ($E_{n'} > 0$), и измерять энергию вылетающего из атома электрона. Тогда вся неопределенность перенесется на начальное состояние, и из (112.21) мы получим

$$\Delta(E_n) \cdot t \geqslant \hbar. \tag{112.21'}$$

Чтобы можно было знать, какую из энергий E_n или E_m имел атом до столкновения, нужно, очевидно, чтобы $\Delta(E_n) < |E_n - E_m|$,

т. е.

$$|E_n - E_m| \cdot t > \hbar, \tag{112.22}$$

т. е. для того чтобы отличить, в каком из состояний находился атом до опыта, нужна достаточная длительность измерения (при этом энергия после опыта предполагается известной). Если же ограничиться определением энергии только до опыта (в исходном состоянии) или только после опыта, то соотношение (112.21′) не имеет места.

§ 113. Закон сохранения энергии и особая роль времени в квантовой механике

В классической теории закон сохранения энергии утверждает, что энергия замкнутой системы остается неизменной, так что если обозначить энергию такой системы в момент $t=0$ через E_0, а в момент t через E_t, то

$$E_0 = E_t. \tag{113.1}$$

В квантовой механике закон сохранения энергии формулируется аналогичным образом. Именно, согласно § 33 энергия является интегралом движения, и вероятность $w(E, t)$ найти в момент t значение энергии, равное E, не зависит от времени:

$$\frac{dw(E, t)}{dt} = 0. \tag{113.2}$$

Закон сохранения энергии в только что высказанной форме предполагает возможность определения энергии в данный момент времени без того, чтобы подвергнуть ее неконтролируемому изменению. В классической механике возможность такого измерения не вызывает сомнений. В квантовой механике, напротив, такого рода возможность ввиду того, что вмешательство прибора, вообще говоря, меняет состояние системы, не является самоочевидной.

Рассмотренные в §§ 111, 112 измерительные устройства для определения энергии показывают, что энергия без нарушения ее величины может быть измерена лишь с точностью

$$\Delta E \geqslant \frac{\hbar}{\tau}, \tag{113.3}$$

где τ — длительность измерения. Однако это не представляет трудности для закона сохранения энергии, так как энергия является интегралом движения, и мы располагаем как угодно большим временем, чтобы произвести длительное измерение. Так, например, если мы проведем измерение в течение времени τ, а затем предоставим систему самой себе на время T, а затем вновь определим энергию, то закон сохранения энергии (112.2)

утверждает, что результат этого второго измерения с точностью $\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$ совпадает с результатом первого измерения. Если же не требовать неизменяемости энергии при ее измерении, то никаких ограничений на точность кратковременного (мгновенного) измерения энергии не наложено, так как соотношение (113.3) содержит лишь неопределенность ΔE разности энергий *до опыта* и *после опыта* (ср. (112.21)). Поэтому можно получить сколь угодно точное знание о величине энергии в данный момент времени, если ограничиться знанием ее величины либо до опыта, либо после опыта. Так, например, можно определить значение энергии в момент $t=0$ после опыта и в момент $t=T$ до опыта. Тогда закон сохранения энергии утверждает, что оба значения энергии будут равны друг другу.

В заключение вопроса об энергии укажем на то, что соотношения между неопределенностью ΔE значения энергии E в данный момент времени t и точностью фиксации этого момента Δt:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geqslant \frac{\hbar}{2}, \tag{113.4}$$

подобного соотношению для импульса и сопряженной координаты

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geqslant \frac{\hbar}{2}, \tag{113.5}$$

в квантовой механике *не существует* так же, как не существует и соотношения $t \cdot \hat{H} - \hat{H} \cdot t = i\hbar$ в отличие от соотношения $x\hat{P}_x - \hat{P}_x x = i\hbar$.

Мы могли бы рассчитывать на подобное соотношение лишь в том случае, если бы энергии E можно было бы сопоставить оператор $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ подобно тому, как величине p_x сопоставляется оператор $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$. На самом же деле, в квантовой механике оператор энергии $\hat{H}$ есть «функция» операторов импульса и координат: $\hat{H} \equiv \hat{H}(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z, x, y, z)$. Поэтому с точки зрения общих принципов квантовой механики энергия есть величина, которая в данный момент времени может иметь вполне определенное значение, а время t, в отличие от координат x, y, z, не является оператором.

Однако все же можно получить соотношение (113.4), если вложить надлежащий смысл в понимание величин ΔE и Δt. Приведем примеры. Пусть мы имеем группу волн (см. §§ 7 и 14), движущуюся с групповой скоростью v и имеющую размеры (неопределенность в координате) Δx. Введем время $\Delta t = \Delta x/v$, в течение которого группа проходит через какую-нибудь фикси-

рованную точку пространства x. Имея в виду, что

$$\Delta E = \Delta \frac{p_x^2}{2\mu} = v \cdot \Delta p_x, \tag{113.6}$$

мы получим из (113.5)

$$v \Delta p_x \cdot \frac{\Delta x}{v} = \Delta E \cdot \Delta t \geqslant \frac{\hbar}{2}. \tag{113.7}$$

Здесь ΔE есть неопределенность в энергии, а Δt — время прохождения группы через фиксированную точку пространства x. Можно сказать и иначе: это есть время, в течение которого среднее значение $\bar{x}$ меняется на величину неопределенности в координате Δx.

Другим примером соотношения вида (113.4) может служить рассмотренное в § 99 явление распада, исчезновения некоторого заданного первоначального состояния $\psi(x, 0)$. Именно, там было показано, что если неопределенность энергии ΔE отождествлять с шириной квазистационарного уровня $\Delta E = \hbar\lambda/2$, а под Δt понимать длительность жизни состояния $\tau = 1/\lambda = \Delta t$, то ΔE и Δt связаны соотношением (113.4) (ср. формулу (99.31)).

Л. И. Мандельштамом и И. Е. Таммом было показано[1]), что рассмотренные здесь примеры являются частным случаем весьма общего толкования соотношения (113.4), заключающегося в следующем: пусть L есть любая механическая величина, не являющаяся интегралом движения. Тогда, если состояние *нестационарно*, то среднее значение $\bar{L}$ будет меняться с течением времени. Пусть Δt есть тот промежуток времени, в течение которого среднее значение $\bar{L}$ меняется на величину неопределенности ΔL (ΔL есть корень квадратный из среднего квадратичного отклонения $\overline{(\Delta L)^2}$: $|\bar{L}(t+\Delta t) - \bar{L}(t)| = \Delta L$). Тогда Δt связано с неопределенностью в энергии ΔE (причем $\Delta E = \sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}$) соотношением (113.4).

[1]) См. Изв. АН СССР сер. физич., 9, 122 (1945).

Глава XIX

СИСТЕМЫ ИЗ ОДИНАКОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ

§ 114. Принцип тождественности микрочастиц

Мы перейдем теперь к рассмотрению свойств систем, состоящих из одинаковых частиц. Одинаковыми частицами мы будем называть частицы, имеющие одинаковые массу m, заряд e, спин s и т. д., так что в равных условиях (внешнее поле, присутствие других частиц) такие частицы ведут себя одинаковым образом.

С точки зрения атомизма естественно, но не необходимо считать, что все экземпляры частиц одного рода (электроны, протоны, нейтроны и т. д.) между собой тождественны. В самом деле, измерение величин, характеризующих частицы (m, e, s), производится, конечно, лишь с некоторой точностью (Δm, Δe, Δs), и всегда законно предполагать, что, по крайней мере в пределах точности измерения, разные экземпляры могут отличаться друг от друга.

Одинаковы или неодинаковы все экземпляры одного рода, это можно было бы решить лишь в том случае, если бы поведение совокупности одинаковых частиц качественно отличалось от поведения совокупности различных, хотя бы и сколь угодно мало частиц. Именно к такому качественному отличию свойств совокупности одинаковых частиц от свойств совокупности различных частиц приводит квантовая механика. Поэтому, опираясь на квантовую механику и опыт, можно решить на первый взгляд неразрешимый вопрос о том, тождественны ли друг другу все представители частиц одного рода или нет.

Чтобы уяснить себе, каким путем решается этот вопрос, мы должны обратиться сначала к изучению наиболее простых особенностей совокупностей, состоящих из одинаковых частиц. Пусть мы имеем N одинаковых частиц. Координаты, принадлежащие k-й частице, обозначим буквой q_k, так что под q_k следует понимать три координаты, определяющие положения центра тяжести частицы (x_k, y_k, z_k) и, может быть, еще четвертую, определяющую спин частицы (s_k), если она таковым обладает.

Обозначим массу частиц через m, энергию во внешнем поле через $U(q_k, t)$, а энергию взаимодействия k-й и j-й частиц через $W(q_k, q_j)$, тогда гамильтониан системы таких частиц будет равен

$$\hat{H}(q_1, q_2, \ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots, q_N, t) = \sum_{k=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 + U(q_k, t)\right] + \sum_{k>j=1}^{N} W(q_k, q_j). \quad (114.1)$$

Предположение об одинаковости частиц выразилось здесь в том, что массы частиц, энергия во внешнем поле U и энергия взаимодействия W для всех частиц взяты одинаковыми. Эта особенность гамильтониана сохраняется в любом внешнем поле: на одинаковые частицы любое внешнее поле действует одинаковым образом.

Для проведения общих выводов не очень удобно опираться на специальный вид гамильтониана [1]) (114.1). Поэтому мы должны выразить тот факт, что гамильтониан описывает систему одинаковых частиц, не прибегая к явному его виду.

Исходя из (114.1), легко уяснить себе, в чем заключается обязательная и наиболее общая особенность гамильтониана системы одинаковых частиц. Если в гамильтониане (114.1) мы переставим местами координаты k-й частицы (q_k) и j-й частицы (q_j), то гамильтониан не изменится. В самом деле, такая перестановка обозначает просто перестановку слагаемых в суммах, входящих в гамильтониан

$$\hat{H}(q_1, q_2, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \hat{H}(q_1, q_2, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t) \quad (114.2)$$

для всех пар (j, k) N частиц, образующих систему. Если бы среди N частиц была бы хоть одна отличная, то это равенство не имело бы места как раз для перестановки этой отличной частицы с любой другой. Таким образом, равенство (114.2) и выражает самое общее свойство гамильтониана, относящегося к совокупности одинаковых частиц.

Коротко это свойство может быть сформулировано так: *гамильтониан системы одинаковых частиц инвариантен (симметричен) относительно перестановки координат любой пары частиц.*

Ввиду того, что нам в дальнейшем придется часто встречаться с перестановками, нам удобно ввести новый оператор —

---

[1]) Написав гамильтониан $\hat{H}$ в форме (114.1), мы исключили непотенциальные поля (например, магнитное поле), также исключили взаимодействие, могущее зависеть от скоростей частиц (магнитные силы). Все это могло бы быть учтено и нисколько не изменило бы хода дальнейших рассуждений.

оператор перестановки частиц $\hat{P}_{kj}$. Под этим оператором мы будем подразумевать символ, указывающий на то, что координаты k-й и j-й частиц должны быть переставлены. Например, если мы имеем функцию $f(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots)$, то

$$\hat{P}_{kj} f(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = f(\ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots). \qquad (114.3)$$

Этот оператор, очевидно, принадлежит к числу *линейных операторов*, так как для того, чтобы переставить координаты в сумме двух функций, нужно переставить их в каждой из функций.

С помощью оператора $\hat{P}_{kj}$ равенство (114.2) можно написать в виде

$$\hat{P}_{kj}\hat{H}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \\ = \hat{H}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)\hat{P}_{kj} \qquad (114.4)$$

для всех пар k, j. Таким образом, *оператор $\hat{P}_{kj}$ коммутирует с гамильтонианом системы одинаковых частиц*. Действительно, если мы применим к некоторой функции ψ оператор $\hat{P}\hat{H}$, то в силу (114.2) это все равно, что применить к ψ оператор $\hat{H}\hat{P}$, ибо оператор $\hat{P}$ оставляет неизменным, согласно (114.2), гамильтониан $\hat{H}$.

Опираясь на это свойство гамильтониана, докажем важную вспомогательную теорему относительно волновых функций, описывающих состояние систем из одинаковых частиц. Пусть волновая функция системы N частиц есть $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$; она должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)}{\partial t} = \\ = \hat{H}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) \times \\ \times \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t). \qquad (114.5)$$

Переставим в этом уравнении координаты k-й и j-й частиц. Для этого подействуем на обе его части оператором $\hat{P}_{kj}$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\hat{P}_{kj}\Psi) = \hat{P}_{kj}(\hat{H}\Psi). \qquad (114.5')$$

В силу того, что гамильтониан $\hat{H}$ для одинаковых частиц симметричен относительно перестановки частиц, мы можем на основании (114.4) переставить в (114.5') операторы $\hat{P}_{kj}$ и $\hat{H}$. Тогда мы получим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\hat{P}_{kj}\Psi) = \hat{H}(\hat{P}_{kj}\Psi). \qquad (114.6)$$

Из сопоставления (114.6) с исходным уравнением (114.5) следует, что если $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ есть решение

уравнения Шредингера (114.5), то и

$$\Psi' = \hat{P}_{kj}\Psi = \Psi(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t) \qquad (114.7)$$

есть также решение этого уравнения, и, следовательно, Ψ' наряду с Ψ представляет одно из возможных состояний системы. Оно отличается от прежнего Ψ тем, что k-я частица находится теперь в состоянии, ранее занимавшемся j-й частицей, и j-я занимает теперь состояние k-й. Продолжая перестановки, мы можем получить новые возможные состояния системы Ψ'', Ψ''', ..., отличающиеся друг от друга распределением частиц по состояниям.

Утверждая, что первая частица находится в состоянии a (первое место в волновой функции), вторая частица — в состоянии b (второе место) и т. д., мы встречаемся с одной характерной трудностью. Дело в том, что, становясь на атомистическую точку зрения, считая разные экземпляры частиц одного рода одинаковыми, мы можем различать частицы только по их состоянию — например, по их положению в пространстве, по величине их импульса, энергии и т. д. Разумеется, что с течением времени состояние частиц может измениться, и они могут обменяться своими состояниями. Поскольку в классической механике принципиально возможно проследить за траекторией частиц, постольку, отметив частицы, например, по их положению в момент времени $t=0$, мы можем в любой момент сказать, находится ли в данном месте та частица, которую мы назвали первой, или та, которую назвали второй. Между тем в квантовой области этого сделать нельзя. Если бы мы отметили частицы по их положению в момент $t=0$, то волновые пакеты, относящиеся к различным частицам, быстро бы растеклись и перекрылись, так что, обнаружив в момент $t>0$ где-либо какую-нибудь из частиц, мы уже никак не могли бы сказать, какая же это из частиц — первая или вторая.

Эти рассуждения иллюстрируются рис. 85. На рис. 85, *а* изображены положения частиц x_1 и x_2 в момент $t=0$ и дальнейшие движения их по классическим траекториям. На рис. 85, *б* изображены волновые пакеты частиц в момент $t=0$ около x_1 и x_2 (заштрихованные области) и их дальнейшее рассеяние. Следует отметить, что заштрихованы только те области, где $|\Psi|^2$ имеет большую величину, так что в незаштрихованных областях пакеты также перекрываются, только значение $|\Psi|^2$ там мало. Найдя частицу в области пространства, где волновые пакеты перекрываются, мы уже не можем решить, с какой из двух частиц мы имеем дело.

Приведем еще другой пример. Пусть частицы находятся в ящике, разделенном перегородкой (рис. 86). Непрозрачные стенки ящика означают, что по мере приближения к стенкам потенциальная энергия частиц возрастает. В частности, перегородка

есть не что иное, как потенциальный барьер. Этот барьер изображен на рис. 86 снизу, под ящиком. Если энергия частиц

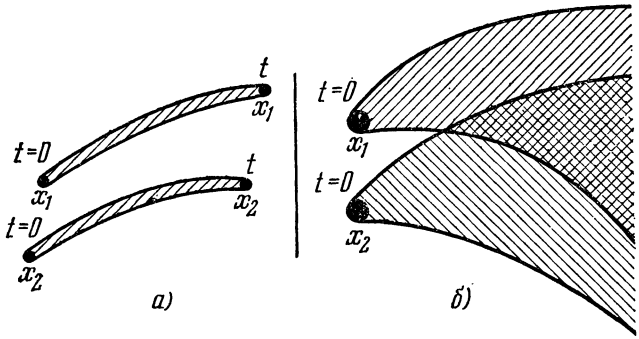


Рис. 85. Нумерация частиц по их положениям в пространстве.

а) В классической механике; *б*) в квантовой. В области, заштрихованной дважды, нумерация спуталась.

меньше высоты барьера, то, согласно классической механике, частицы неспособны проникнуть через него — перегородка для них непрозрачна. Поэтому мы можем различать частицы по их положению в левой или правой половине ящика.

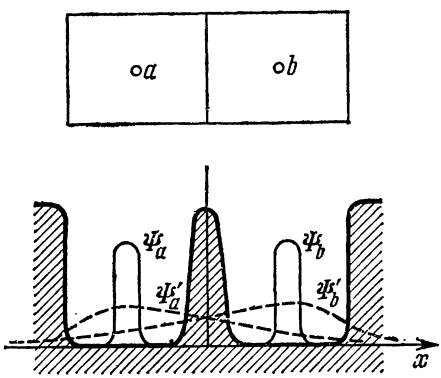


Рис. 86. Две частицы в ящике, разделенном перегородкой.

Внизу изображен ход потенциала вблизи стенок и волновые функции частиц.

Согласно же квантовой механике для всякого барьера конечной высоты есть вероятность, что частица проникает через него благодаря туннельному эффекту. Если первоначально волновые функции частиц суть Ψ_a и Ψ_b (рис. 86), то по истечении некоторого времени они превратятся в Ψ'_a и Ψ'_b (пунктирные кривые), так что частица a может быть найдена справа, а частица b — слева. При $t \to \infty$ волновые функции Ψ'_a и Ψ'_b станут одинаковыми и будут иметь симметрично расположенные максимумы в обеих половинах ящика. Вероятность найти частицу a в одном из отделений ящика будет равна той же вероятности для частицы b, так что всякий след исходной несимметрии будет утерян.

Аналогичные рассуждения можно провести и в тех случаях, когда частицы отмечаются не по их положению в пространстве, как в приведенных примерах, а по каким-либо другим признакам, характеризующим их состояние. Пусть, например, в момент времени $t = 0$ частица a имеет импульс p_a, а частица b — импульс p_b. Так как состояния с заданным импульсом занимают все пространство, то всегда существует некоторая вероятность столкновения частиц, в результате которого частицы обменяются импульсами так, что частица a будет иметь импульс p_b, а частица b — импульс p_a.

Таким образом, в квантовой области единственный способ, по которому можно различать одинаковые частицы — различие по состояниям, отказывается служить. В этой связи мыслимо предположение, что встречающиеся в природе системы устроены так, что вообще проблема различения одинаковых частиц является надуманной, т. е. что состояния совокупности одинаковых частиц всегда таковы, что можно говорить лишь о состоянии всей совокупности в целом, а не о распределении частиц по состояниям. Это предположение оправдывается на самом деле. Его мы формулируем в форме принципа тождественности: *в совокупности одинаковых частиц реализуются лишь такие состояния, которые не меняются при обмене одинаковых частиц*. Это означает, что вероятность найти при измерении какой-либо механической величины L, относящейся к системе одинаковых частиц или к ее части, значение, равное L', не меняется при обмене частиц их состояниями.

Высказанный принцип не вытекает из изложенных ранее положений квантовой механики, но, как мы увидим, он вполне подходит к ней и обязателен, если мы хотим получить из квантовой механики выводы, согласующиеся с опытом.

§ 115. Симметричные и антисимметричные состояния

Пусть $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ есть волновая функция, описывающая состояние системы из N одинаковых частиц. Тогда, если мы обменяем состояниями, скажем, k-ю и j-ю частицы, то получим новое, как следует из теоремы (114.7), возможное состояние системы, описываемое волновой функцией $\Psi'(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t)$. Принцип тождественности частиц утверждает, что это новое состояние неотличимо от прежнего, т. е. Ψ' и Ψ описывают фактически одно и то же состояние системы.

Волновые функции, описывающие одно и то же физическое состояние, могут отличаться друг от друга только постоянным множителем. Следовательно, из принципа тождественности

вытекает, что

$$\Psi'(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t) = \\ = \lambda\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t),$$

где λ — некоторый постоянный множитель. Это равенство с помощью оператора перестановки может быть написано в виде

$$\hat{P}_{kj}\Psi = \lambda\Psi. \tag{115.1}$$

В уравнении (115.1) слева на функцию действует оператор $\hat{P}_{kj}$, а справа стоит эта же функция, умноженная на число λ. Следовательно, уравнение (115.1) есть уравнение для собственных функций Ψ и собственных значений λ операторов перестановки $\hat{P}_{kj}$. Мы можем поэтому сказать, что условие (115.1), накладываемое принципом тождественности на возможные состояния системы, заключается в том, что волновые функции Ψ, описывающие состояние системы, должны быть собственными функциями операторов $\hat{P}_{kj}$ (для любых k, j). Нетрудно определить, каковы эти собственные функции и собственные значения λ. Для этого применим к (115.1) еще раз оператор перестановки $\hat{P}_{kj}$. Имеем

$$\hat{P}_{kj}^2\Psi = \lambda\hat{P}_{kj}\Psi. \tag{115.2}$$

Два раза применяемый оператор перестановки $\hat{P}_{kj}$ не меняет функции Ψ. Поэтому в (115.2) слева стоит просто $\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots)$, а справа в силу (115.1) $\lambda^2\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots)$, так что (115.2) переписывается в виде

$$\Psi = \lambda^2\Psi,$$

т. е.

$$\lambda^2 = 1. \tag{115.3}$$

Отсюда получаем собственные значения оператора перестановки $\hat{P}_{kj}$:

$$\lambda = \pm 1, \tag{115.4}$$

а соответствующие собственные функции обладают в силу (115.1) следующими свойствами:

$$\hat{P}_{kj}\Psi = +\Psi, \quad \lambda = +1, \tag{115.5}$$

или

$$\hat{P}_{kj}\Psi = -\Psi, \quad \lambda = -1, \tag{115.6}$$

т. е. собственными функциями оператора перестановки $\hat{P}_{kj}$ являются функции, которые при перестановке координат k-й частицы (q_k) и j-й частицы (q_j) либо не меняются (115.5), либо меняют свой знак на противоположный (115.6). Первые функции

(115.5) мы будем называть *симметричными*, а вторые (115.6) *антисимметричными* относительно перестановки частиц с номерами k и j.

Таким образом, возможные состояния системы из N одинаковых частиц должны описываться волновыми функциями $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$, которые либо меняют свой знак при перестановке любой пары частиц (k, j), либо остаются неизменными. Из соображений равноправности всех частиц нетрудно предвидеть, что возможные функции Ψ таковы, что они либо симметричны во всех парах одинаковых частиц, либо антисимметричны во всех парах частиц, так что *не может быть функций, которые в части частиц симметричны, а в другой — антисимметричны*[1]). Окончательно из принципа тождественности частиц следует, что возможны только два класса состояний для одинаковых частиц:

$$\hat{P}_{kj}\Psi_s = \Psi_s \ (k,\ j - \text{любые}) \tag{115.7}$$

— *симметричные* во всех частицах и

$$\hat{P}_{kj}\Psi_a = -\Psi_a \ (k,\ j - \text{любые}) \tag{115.8}$$

— *антисимметричные* во всех частицах.

Мы сейчас покажем, что переходов между этими состояниями быть не может: если в какой-то момент времени система находится в симметричном (Ψ_s) или антисимметричном (Ψ_a) состоянии, то она *всегда* находится в симметричном или соответственно антисимметричном состоянии. Для доказательства этого важного положения достаточно воспользоваться уравнением Шредингера и тем обстоятельством, что гамильтониан обязательно симметричен относительно одинаковых частиц. Уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{115.9}$$

нам удобно переписать в форме

$$d_t\Psi = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi\, dt, \tag{115.10}$$

---

[1]) Если встречаются перестановки и того и другого рода, то $\Psi = 0$. Действительно, пусть Ψ симметрична при перестановке k и j, j и i, но антисимметрична при перестановке i и k. Тогда имеем

$$\Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = -\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots, q_j, \ldots) =$$
$$= -\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_i, \ldots) = -\Psi(\ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots) =$$
$$= -\Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots).$$

Отсюда $2\Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = 0$, т. е. $\Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = 0$. Подобным же образом проводится доказательство в предположении, что две перестановки антисимметричны, а третья симметрична.

где d_t будет означать приращение волновой функции за время dt. Допустим, что в момент времени $t=0$ Ψ есть симметричная функция координат частиц ($\Psi=\Psi_s$). Тогда в силу симметрии $\hat{H}$ величина $\hat{H}\Psi_s$ будет также симметричной функцией координат частиц, а следовательно, и приращение функции $d_t\Psi$ будет симметричной функцией от координат частиц.

С помощью оператора перестановки эти рассуждения могут быть записаны так:

$$\hat{P}_{kj}(\hat{H}\Psi_s)=\hat{H}(\hat{P}_{kj}\Psi_s)=\hat{H}\Psi_s,$$

отсюда с помощью (115.10) следует

$$\hat{P}_{kj}(d_t\Psi_s)=d_t\Psi_s \tag{115.11}$$

для всех пар k, j. Наше доказательство, таким образом, утверждает, что функция, симметричная в какой-то момент времени ($t=0$), остается симметричной и в соседние моменты времени как в прошлые, так и будущие, ибо доказательство одинаково применимо и к $dt>0$ и $dt<0$. Следовательно, симметрия функции остается неизменной для всех моментов времени от $t=-\infty$ до $t=+\infty$. Совершенно аналогичным образом проводится соответствующее доказательство для антисимметричных функций. Пусть в момент $t=0$ функция Ψ, описывающая состояние системы, антисимметрична ($\Psi=\Psi_a$). Тогда

$$\hat{P}_{kj}\Psi_a=-\Psi_a.$$

Далее,

$$\hat{P}_{kj}(\hat{H}\Psi_a)=H(P_{kj}\Psi_a)=-\hat{H}\Psi_a,$$

из (115.10) тогда следует

$$\hat{P}_{kj}(d_t\Psi_a)=-d_t\Psi_a, \tag{115.12}$$

т. е. приращение антисимметричной функции Ψ_a само антисимметрично. Поэтому, если система находится в состоянии, описываемом антисимметричной функцией Ψ_a, то она всегда остается в таком состоянии. Доказанная теорема показывает, что деление состояний на два класса носит «абсолютный» характер: если какая-либо система в какой-либо момент времени обнаружена в состоянии того или иного класса (Ψ_s или Ψ_a), то она никогда не перейдет из одного класса в другой. Такой переход невозможен, как бы мы ни меняли внешнее поле, так как всякое поле одинаково действует на одинаковые частицы, и, следовательно, при любом изменении внешнего поля гамильтониан остается симметричным.

Нам надлежит теперь решить вопрос о том, в каких случаях какую из двух возможностей ($\Psi=\Psi_s$ или $\Psi=\Psi_a$) следует применять для описания состояния системы из одинаковых частиц.

§ 116. Частицы Бозе и частицы Ферми. Принцип Паули

Как мы видели, квантовая механика на основе принципа тождественности одинаковых частиц ведет к двум классам состояний, абсолютно не смешивающимся между собой. Поэтому *выбор того или иного класса состояний для какой-либо системы частиц может быть продиктован только природой частиц,* образующих систему, а не характером внешнего поля или каким-либо подобным обстоятельством.

Опытным путем установлено, что в природе существуют частицы, принадлежащие обоим классам. При этом наблюдается следующее правило: частицы, *обладающие спином, равным целому числу постоянных Планка:*

$$s=\hbar m, \quad m=0,\ 1,\ 2,\ldots \tag{116.1}$$

описываются *симметричными* функциями (Ψ_s). Мы будем называть такие частицы частицами Бозе, а совокупности таких частиц — ансамблями Бозе—Эйнштейна, по имени физиков, разработавших статистику для таких частиц.

Напротив, частицы, имеющие спин, равный полуцелому числу постоянных Планка:

$$s=\hbar m, \quad m=\frac{1}{2},\ \frac{3}{2},\ \frac{5}{2},\ldots \tag{116.2}$$

описываются *антисимметричными* функциями (Ψ_a). Мы будем называть такие частицы частицами Ферми, а совокупность таких частиц ансамблями Ферми—Дирака, по имени физиков, построивших статистику для частиц такого рода [1]).

Все простейшие «элементарные» частицы обладают спином 0, 1/2 или 1 (см. таблицу на стр. 22).

Спином 1/2 обладают электроны, протоны, нейтроны, гипероны, μ-мезон, нейтрино и их античастицы. Поэтому они все являются частицами Ферми («фермионами»).

Спин 0 имеют π-мезоны и K-мезоны — они являются частицами Бозе («бозонами»).

Единственная элементарная частица со спином 1 есть фотон. Он также подчиняется статистике Бозе.

Принадлежность сложной системы, например атома и ядра, к тому или иному классу частиц будет определяться числом и классом более простых частиц, из которых образована сложная система. Рассмотрим для примера атом водорода. Атом водорода представляет собой систему из двух частиц Ферми:

---

[1]) Пользуясь теорией относительности, Паули показал, что это правило может быть обосновано теоретически. Однако мы не имеем возможности обсуждать здесь его аргументацию и отсылаем читателя к оригиналу: В. Паули, Релятивистская теория элементарных частиц, ИЛ, 1947.

протона и электрона. Суммарный механический момент атома водорода в нормальном состоянии складываются из механического момента (спина) протона и из спина электрона. Так как каждый из них имеет момент, равный $\pm\frac{\hbar}{2}$, то суммарный момент атома водорода в нормальном состоянии может быть равен 0 или $\pm\hbar$, т. е. измеряется целым числом постоянных Планка.

Рассмотрим теперь ансамбль из атомов водорода. Координаты протона k-го атома обозначим через Q_k, а координаты электрона k-го атома через ξ_k. Тогда волновая функция, описывающая ансамбль, состоящий из N атомов водорода, будет иметь вид

$$\Psi = \Psi(Q_1, \xi_1, \ldots, Q_k, \xi_k, \ldots, Q_j, \xi_j, \ldots, Q_N, \xi_N, t). \quad (116.3)$$

Будем рассматривать каждый из атомов водорода как одну частицу (это можно сделать во всем том круге явлений, где можно игнорировать возможность возбуждения электрона атома водорода). Тогда обмен состояниями двух атомов водорода — k-го и j-го — означает одновременную перестановку в Ψ и координат ядер Q_k, Q_j, и координат электронов ξ_k, ξ_j, принадлежащих k-му и j-му атомам. Но так как мы считаем протоны и электроны частицами Ферми, то волновая функция Ψ должна быть антисимметрична относительно перестановки любой пары ядер (Q_k и Q_j). Равным образом она должна быть антисимметрична и при перестановке любой пары электронов (ξ_k и ξ_j). Таким образом, при перестановке k-го и j-го протона Ψ меняет знак, при перестановке k-го и j-го электрона она также меняет знак. Следовательно, при перестановке атомов водорода, когда сразу переставляется и пара протонов, и пара электронов, Ψ не изменится вовсе, т. е. относительно перестановки атомов водорода Ψ симметрична, и атомы водорода, поскольку они рассматриваются как простые частицы, принадлежат к числу частиц Бозе.

Подобным же образом можно провести рассуждения и для α-частицы, которая состоит из двух протонов и двух нейтронов. Исходя из того, что волновая функция для системы α-частиц должна быть антисимметрична относительно перестановки протонов и относительно перестановки нейтронов, легко прийти к заключению, что относительно перестановки α-частиц волновая функция должна быть симметрична, т. е. α-частицы должны относиться к числу частиц Бозе. Этот вывод соответствует тому, что суммарный механический момент α-частицы должен быть целым числом $\hbar$, так как он должен составляться из четырех спинов, каждый из которых равен $\hbar/2$. В самом деле механический момент α-частицы равен 0.

Обратимся теперь к рассмотрению основной особенности частиц типа Ферми. Эта фундаментального значения особенность заключается в том, что частицы этого рода подчиняются так называе-

мому принципу Паули, который еще задолго до разработки квантовой механики был сформулирован В. Паули на основании анализа эмпирических данных о спектрах сложных атомов.

Принцип этот (в элементарной форме) утверждает, что в данной системе *в одном и том же квантовом состоянии не может находиться более одного электрона.*

Поясним этот принцип примером. Квантовое состояние электрона, движущегося в поле центральных сил, характеризуется тремя квантовыми числами n, l, m, определяющими энергию электрона (n), его орбитальный момент (l) и одну проекцию орбитального момента на какое-либо направление (m), а также четвертым квантовым числом ($m_s = \pm 1/2$), определяющим проекции спина электрона s_z на то же направление. Таким образом, полностью квантовое состояние задается четырьмя числами n, l, m, m_s. Принцип Паули утверждает, что в таком состоянии либо вообще нет электрона, либо есть только один. Более же одного электрона там быть не может. В состоянии с одними и теми же квантовыми числами, относящимися к движению центра тяжести электрона (n, l, m), можно пометить два электрона с противоположными направлениями спина $m_s = \pm 1/2$.

Приведенная формулировка принципа Паули проста, но страдает тем недостатком, что она приближенна. В самом деле, когда мы помещаем второй электрон в состояние с заданными числами n, l, m, то все это состояние в результате взаимодействия первого электрона со вторым изменяется. Поэтому в элементарной формулировке не вполне ясно, в какое именно состояние нельзя поместить более одного электрона. Тем не менее, ввиду того, что состояние электронов из-за их взаимодействия во многих случаях меняется незначительно, уже элементарная формулировка принципа Паули оказывается весьма плодотворной.

Сформулируем принцип Паули так, чтобы освободиться от только что указанного затруднения. Для этого заметим, что электрон $\left(\text{или другая частица со спином } \frac{\hbar}{2}\right)$ есть частица, обладающая четырьмя степенями свободы: три относятся к движению его центра тяжести, четвертая есть спин. Поэтому для указания состояния отдельного электрона, принадлежащего системе или одинокого, достаточно измерить четыре величины L_1, L_2, L_3, s, которые должны обладать следующими свойствами: а) все они должны быть одновременно измеримы, б) первые три должны характеризовать движение центра тяжести и быть независимыми, в) четвертая должна определять состояние спина электрона.

Совокупность четырех величин такого рода образует полный набор механических величин для электрона. Одновременное измерение их является полным измерением, в результате которого возникает состояние $\psi_{L_1 L_2 L_3 s}(q_k)$, в котором заданы четыре

величины L_1, L_2, L_3, s. Ради краткости мы обозначим определенное значение четверки таких величин одной буквой n, так что

$$\psi_n(q_k) = \psi_{L_1 L_2 L_3 s}(q_k). \tag{116.4}$$

Приведем примеры таких четверок. Можно взять за три величины компоненты импульса p_x, p_y, p_z, а в качестве четвертой величины, определяющей спин электрона, — например, проекцию спина на направление импульса электрона s_p. Тогда $L_1 = p_x$, $L_2 = p_y$, $L_3 = p_z$, $s = s_p$. Подчеркнутая нами независимость трех величин L_1, L_2, L_3 исключает, например, такой выбор $L_1 = p_x$, $L_2 = p_y$, $L_3 = p_x^2$, так как в этом случае L_3 есть функция L_1. Другой выбор величин может быть, например, таким: в качестве L_1 возьмем энергию движения электронов в поле ядра E_{nlm} ($L_1 = E_{nlm}$), за L_2 возьмем момент импульса электрона ($L_2 = M$), за L_3 — проекцию момента импульса на какое-либо направление ($L_3 = M_z$) и, наконец, для определения спинового состояния возьмем проекцию s_z спина на ось OZ. При первом выборе величин L_1, L_2, L_3, s после измерения получается состояние

$$\psi_n(q_k) = \psi_{p_x p_y p_z s_p}(q_k), \tag{116.5}$$

при втором выборе

$$\psi_n(q_k) = \psi_{nlm s_z}(q_k). \tag{116.5'}$$

Эти состояния, возникающие в результате измерения, не будут вообще стационарными состояниями, что явствует уже просто из того, что в системе электронов ни импульс отдельного электрона, ни энергия отдельного электрона не являются интегралами движения. Для нас сейчас существенна другая сторона дела. Введя в рассмотрение состояния отдельного электрона $\psi_n(q_k)$, возникающие в результате измерения, произведенного на электроне системы, мы освободились от употребления неясного термина «состояние электрона в системе», так как состояние системы характеризуется одной волновой функцией $\psi(q_1, \ldots, q_k, q_N, t)$, и выделить там состояние одного электрона без изменения системы вообще невозможно. Если мы производим измерение величин, относящихся к отдельному электрону (L_1, L_2, L_3, s), то по крайней мере в момент времени $t = 0$, в который было произведено измерение, состояние электрона будет

$$\psi_n(q_k).$$

Таким образом, вместо «состояния отдельного электрона в системе» мы оперируем с состоянием отдельного электрона, возникающим в результате произведенного над ним полного измерения. Эти замечания позволяют нам формулировать принцип Паули в самой общей форме, не прибегая к неточным словам «квантовые состояния отдельного электрона».

В этой общей форме принцип Паули гласит: *в системе электронов в каждый момент времени при измерении любых четырех величин* L_1, L_2, L_3, s, *характеризующих состояние отдельного электрона, каждое значение четверки величин* L_1, L_2, L_3, s может быть получено только для одного электрона системы.

Теперь мы докажем, что эмпирически установленный принцип Паули есть *следствие принципа тождественности частиц в квантовой механике.* Именно, частицы, описываемые *антисимметричными* волновыми функциями (частицы Ферми), *подчиняются принципу Паули.*

Сначала мы проведем доказательство, простоты ради, для ансамбля, состоящего только из двух частиц. Обобщение на любое число частиц будет уже совершенно просто.

Допустим, что состояние частиц характеризуется антисимметричной функцией $\Psi(q_1, q_2, t)$ (q_1, q_2 означают, как и раньше, совокупность всех координат, включая спин первой и, соответственно, второй частицы). Допустим, что мы измеряем для первого электрона совокупность четырех величин, характеризующих полностью его состояние. Их значения обозначим одной буквой n_1. Значения тех же величин для второго электрона обозначим через n_2.

Состояние первого электрона, когда измеряемые величины имеют значение n_1, пусть описывается волновой функцией $\psi_{n_1}(q_1)$, соответственное состояние второго электрона $\psi_{n_2}(q_2)$. Так как речь идет об измерении механических величин, то функция $\psi_{n_1}(q_1)$ является собственной функцией операторов этих величин, и следовательно, функции для разных значений n_1 образуют ортогональную систему функций

$$\int \psi^*_{n_1'}(q_1)\,\psi_{n_1}(q_1)\,dq_1 = \delta_{n_1' n_1}. \tag{116.6}$$

То же самое, конечно, относится и к функции $\psi_{n_2}(q_2)$. При этом, так как под n_2 подразумеваются те же механические величины, что и под n_1, то ψ_{n_2} — такие же функции, как и ψ_{n_1}, с той лишь разницей, что они относятся ко второму электрону, так что у них в качестве аргумента вместо q_1 стоит q_2.

Разложим функцию $\Psi(q_1, q_2, t)$ описывающую состояние системы, по собственным функциям измеряемых на электронах величин, т. е. по $\psi_{n_1}(q_1)$ и $\psi_{n_2}(q_2)$. Получим

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1}\sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\,\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2), \tag{116.7}$$

где

$$c(n_1, n_2, t) = \int \Psi(q_1, q_2, t)\,\psi^*_{n_1}(q_1)\,\psi^*_{n_2}(q_2)\,dq_1\,dq_2; \tag{116.8}$$

при этом, написав в (116.7) сумму по n_1 и n_2, мы предположили, что измеряемые величины принимают лишь дискретные значения.

Если бы они принимали непрерывные значения, то следовало бы вместо суммы писать интегралы. Это не изменило бы дальнейшего хода рассуждений. Поэтому ради определенности мы сохраним обозначение через сумму. Сумма по n_1 и n_2 распространена по всем значениям n_1 и n_2; кроме того, n_1 и n_2 пробегают одинаковые значения (так как речь идет об одних и тех же механических величинах как для первого, так и для второго электрона).

Согласно общей теории величина

$$w(n_1, n_2, t) = |c(n_1, n_2, t)|^2 \tag{116.9}$$

есть вероятность того, что в момент времени t на первом электроне будет получено значение измеряемых величин, равное n_1, а на втором — значение тех же величин, равное n_2. Переставим в $\Psi(q_1, q_2, t)$ первый и второй электроны. По предположению мы имеем дело с частицами Ферми, так что функция Ψ изменит при этой перестановке свой знак. Следовательно,

$$\Psi(q_2, q_1, t) = \sum_{n_1}\sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\,\psi_{n_1}(q_2)\,\psi_{n_2}(q_1) = \\ = -\Psi(q_1, q_2, t), \tag{116.10}$$

т. е.

$$\sum_{n_1}\sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\,\psi_{n_1}(q_2)\,\psi_{n_2}(q_1) = \\ = -\sum_{n_1}\sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\,\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2). \tag{116.11}$$

Если мы теперь изменим обозначения, заменив n_1 на n_2, а n_2 на n_1, все останется по-прежнему, так как суммы распространены по всем значениям n_1 и n_2, и они пробегают одни и те же значения. На основании этого замечания мы можем переписать (116.11) в виде

$$\sum_{n_2}\sum_{n_1} c(n_2, n_1, t)\,\psi_{n_2}(q_2)\,\psi_{n_1}(q_1) = - \\ - \sum_{n_1}\sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\,\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2). \tag{116.12}$$

Эти ряды по ортогональным функциям могут равняться друг другу только при условии, что коэффициенты при одинаковых функциях равны между собой, т. е.

$$c(n_1, n_2, t) = -c(n_2, n_1, t). \tag{116.13}$$

Для $n_1 = n_2$ мы получаем, что

$$c(n_1, n_1, t) = -c(n_1, n_1, t), \tag{116.13'}$$

но функция, равная самой себе с обратным знаком, равна нулю. Следовательно,

$$c(n, n, t) = 0. \tag{116.14}$$

Подставляя это в (116.9), находим, что если значения n_1 и n_2 одинаковы, то вероятность $w(n_1, n_2, t)$ равна нулю:

$$w(n, n, t) = 0. \tag{116.15}$$

Тем самым наше предположение доказано: вероятность того, что одновременно в системе двух электронов будут измерены на обоих электронах одни и те же значения одной и той же совокупности механических величин, характеризующих состояние электрона, равна нулю. Следовательно, такой результат измерения невозможен, что и составляет содержание принципа Паули.

Обобщение на N частиц проводится без труда путем таких же рассуждений как те, что были нами только что проведены для двух частиц. Волновая функция системы $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ разлагается в этом случае следующим образом:

$$\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \sum_{n_1} \ldots \sum_{n_k} \ldots \sum_{n_j} \ldots \sum_{n_N} c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) \times \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N), \tag{116.7'}$$

где

$$c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = \int \ldots \int dq_1 \ldots dq_N \Psi(q_1, \ldots, q_N, t) \psi^*_{n_1}(q_1) \ldots \psi^*_{n_N}(q_N). \tag{116.8'}$$

Вероятность найти значения измеряемых величин равными n_1 на первом электроне, n_k — на k-м, n_j — на j-м, n_N — на N-м, равна

$$w(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = |c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t)|^2. \tag{116.9'}$$

Производя в (116.7') перестановку k-й и j-й частиц и меняя суммирование по n_k на суммирование по n_j и наоборот, мы в полной аналогии с (116.11) и (116.12) получим

$$c(n_1, \ldots, n_j, \ldots, n_k, \ldots, n_N, t) = -c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t), \tag{116.13''}$$

откуда следует, что

$$c(n_1, \ldots, n_j, \ldots, n_k, \ldots, n_N, t) = 0 \text{ для } n_k = n_j. \tag{116.14'}$$

Следовательно,

$$w(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = 0 \text{ для } n_k = n_j. \tag{116.15'}$$

Так как это доказательство применимо к любым парам частиц (k, j) из числа N частиц, то все n_k должны быть различны, иначе $w = 0$. Таким образом, *вероятность найти в системе частиц Ферми хотя бы пару частиц, для которых результаты измерений всех*

величин, характеризующих состояние частицы (n_k), *одинаковы, равна нулю.*

Например, два электрона не могут иметь одинаковый импульс и одинаково направленный спин (в этом случае $n_k = n_j$, причем под n следует разуметь p_x, p_y, p_z, s). Подобным же образом нельзя обнаружить в одной и той же точке пространства два электрона с одной и той же ориентацией спинов (тогда $q_k = q_j$, причем под q разумеются x, y, z, s; при $q_k = q_j$ функции (116.7), (116.7′) имеют узел так, что $|\Psi|^2$ обращается в нуль).

Эти же утверждения справедливы также и для всех других частиц Ферми, для позитронов, протонов и нейтронов.

В заключение отметим, что так как электроны являются составной частью атомов, а протоны и нейтроны — составной частью атомного ядра, то принцип Паули имеет первостепенное значение как в теории электронной оболочки атомов, так и в теории атомного ядра.

§ 117. Волновые функции для системы частиц Ферми и частиц Бозе

Рассмотрим несколько подробнее волновые функции, обладающие свойством симметрии или антисимметрии в частицах. Начнем с антисимметричных функций, принадлежащих частицам Ферми. Сначала обратимся к случаю двух частиц. Антисимметричная функция двух частиц $\Psi(q_1, q_2, t)$ может быть разложена по собственным функциям $\psi_{n_1}(q_1)$ и $\psi_{n_2}(q_2)$, принадлежащим отдельным частицам.

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1}\sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\,\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2). \qquad (117.1)$$

Выражение (117.1) мы можем представить в ином виде, разбив сумму на две части, в одной пусть $n_1 > n_2$, а в другой $n_1 < n_2$ ($n_1 = n_2$ выпадает, так как $c(n_1, n_1, t) = 0$):

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1 > n_2}\sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\,\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2) + \\ + \sum_{n_1 < n_2}\sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\,\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2). \qquad (117.1')$$

Меняя во второй сумме индексы суммирования n_1 на n_2 и n_2 на n_1, получим

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1 > n_2}\sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\,\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2) + \\ + \sum_{n_2 < n_1}\sum_{n_1} c(n_2, n_1, t)\,\psi_{n_2}(q_1)\,\psi_{n_1}(q_2), \qquad (117.1'')$$

и, наконец, переставляя n_1 и n_2 в $c(n_2, n_1, t)$, мы получим на основании (116.13):

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1 > n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t) \{\psi_{n_1}(q_1)\psi_{n_2}(q_2) - \psi_{n_1}(q_2)\psi_{n_2}(q_1)\}; \quad (117.2)$$

выражение в скобках можно представить в виде определителя и записать Ψ в виде

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1 > n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t) \begin{Vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_1}(q_2) \\ \psi_{n_2}(q_1) & \psi_{n_2}(q_2) \end{Vmatrix}. \quad (117.3)$$

Таким образом, антисимметричная волновая функция представляется в виде суммы (или интеграла) определителей вида

$$\Phi_{n_1 n_2}(q_1, q_2) = \begin{Vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_1}(q_2) \\ \psi_{n_2}(q_1) & \psi_{n_2}(q_2) \end{Vmatrix}. \quad (117.4)$$

Если мы имеем дело с N частицами, то подобным же образом легко получить, опираясь на (116.13), в общем случае

$$\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \sum_{n_1 > n_2 > \ldots > n_N} \ldots \sum c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) \times$$

$$\times \Phi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N), \quad (117.5)$$

где

$$\Phi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N) = \begin{Vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_1}(q_k) \ldots \psi_{n_1}(q_j) \ldots \psi_{n_1}(q_N) \\ \psi_{n_2}(q_1) \ldots \psi_{n_2}(q_k) \ldots \psi_{n_2}(q_j) \ldots \psi_{n_2}(q_N) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_{n_k}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_k}(q_j) \ldots \psi_{n_k}(q_N) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_{n_N}(q_1) \ldots \psi_{n_N}(q_k) \ldots \psi_{n_N}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N) \end{Vmatrix}. \quad (117.6)$$

Раскрывая определитель, можно написать Φ также в виде

$$\Phi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N) = \sum_{P} (\pm) \hat{P}\psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N). \quad (117.6')$$

Здесь сумма взята по всем $N!$ перестановкам координат частиц $q_1, \ldots, q_N$, причем знак $+$ или $-$ берется перед слагаемым в (117.6'), смотря по тому, получается ли некоторое расположение величин q из расположения в порядке возрастающих номеров $q_1, q_2, \ldots, q_k, q_{k+1}, \ldots, q_N$ путем *четного* числа парных перестановок или путем *нечетного* числа парных перестановок.

Приведенное представление антисимметричных волновых функций в виде суммы определителей очень важно в практических приложениях теории при приближенном решении задачи о движении многих тел. Допустим, что нас интересуют волновые функции стационарных состояний двух электронов в атоме. Такие функции найти, вообще говоря, довольно трудно. Напротив, функции одного электрона найти значительно проще. Допустим, что эти функции мы знаем — пусть это будут функции $\psi_{n_1}(q_1)$ и $\psi_{n_2}(q_2)$. Если взаимодействие электронов не сильно, то волновая функция системы двух электронов будет такова, что состояние каждого из электронов будет мало отличаться от состояния одного электрона в атоме в отсутствие другого электрона. Если же один электрон мы помещаем в квантовое состояние, характеризуемое величинами (квантовыми числами) n_1, то вероятность найти какое-нибудь иное значение n_1' в этом состоянии равна нулю. Подобным же образом, помещая второй электрон в состояние n_2, мы должны будем утверждать, что вероятность найти n_2' равна нулю. Если мы теперь имеем дело сразу с двумя электронами в атоме, то в случае слабого взаимодействия между электронами состояние при помещении второго электрона должно мало измениться. Это означает, что если теперь вероятность найти $n_1 = n_1'$ и $n_2 = n_2'$ и будет отлична от нуля, то она все же будет мала, а стало быть, все $c(n_1', n_2', t)$ в (117.3) малы, кроме $c(n_1, n_2, t)$. Пренебрегая всеми c, кроме $c(n_1, n_2, t)$, мы получим из (117.3) волновую функцию Ψ^0 для двух электронов атома в нулевом приближении:

$$\Psi^0(q_1, q_2, t) = c(n_1, n_2, t) \begin{Vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_1}(q_2) \\ \psi_{n_2}(q_1) & \psi_{n_2}(q_2) \end{Vmatrix}, \qquad (117.7)$$

и так как общий множитель $c(n_1, n_2, t)$ не играет роли, то

$$\Psi^0 = \Phi_{n_1 n_2}(q_1, q_2). \qquad (117.8)$$

Аналогично и в случае многих частиц, при условии слабого взаимодействия между ними, функцией нулевого приближения для системы частиц Ψ^0 является $\Phi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N)$ (117.6), если $\psi_{n_1}(q_1)$, $\psi_{n_2}(q_2)$, ..., $\psi_{n_N}(q_N)$ суть функции электронов без учета взаимодействия.

Таким образом, представление антисимметричной волновой функции в виде определителя (117.4) или (117.6) дает приближенный способ для представления волновых функций системы слабо взаимодействующих частиц через функции отдельных частиц в отсутствие взаимодействия между ними.

Для частиц Бозе мы имеем другое разложение волновой функции системы частиц Ψ по произведениям функций отдельных частиц: $\psi_{n_1}(q_1)\psi_{n_2}(q_2)\ldots\psi_{n_k}(q_k)\ldots\psi_{n_j}(q_j)\ldots\psi_{n_N}(q_N)$. Переставляя

в разложении волновой функции системы

$$\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \sum_{n_1} \ldots \sum_{n_N} c(n_1, \ldots, n_N, t) \times$$
$$\times \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N) \qquad (117.9)$$

координаты k-й и j-й частиц и замечая, что функция Ψ для частиц Бозе при этом не должна измениться, мы, сравнивая коэффициенты при одинаковых произведениях, найдем, что

$$c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) =$$
$$= + c(n_1, \ldots, n_j, \ldots, n_k, \ldots, n_N, t). \qquad (117.10)$$

Для двух частиц будем поэтому иметь

$$\Psi(q_1, q_2) = \sum_{n_1 > n_2} c(n_1, n_2) \{\psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) + \psi_{n_2}(q_1) \psi_{n_1}(q_2)\}. \qquad (117.11)$$

Если взаимодействие между частицами слабо, то приближенное выражение для волновой функции состояния двух частиц, близкого к состоянию невзаимодействующих частиц, в котором одна из частиц находится в состоянии n_1, а другая в n_2 имеет вид

$$\Psi^0 = \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) + \psi_{n_2}(q_1) \psi_{n_1}(q_2). \qquad (117.12)$$

В случае N частиц на основании сходной аргументации получим

$$\Psi^0 = \sum_P \hat{P} \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N), \qquad (117.13)$$

где $\sum_P$ означает сумму по всем $N!$ перестановкам координат частиц $q_1, q_2, \ldots, q_N$.

Глава XX

ВТОРИЧНОЕ КВАНТОВАНИЕ И КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

§ 118. Вторичное квантование

Ансамбли одинаковых частиц могут быть рассмотрены особым методом, носящим название вторичного квантования. Сущность этого метода заключается в том, что в качестве независимых переменных для описания ансамбля вместо полного набора механических величин, характеризующих индивидуальные состояния отдельных частиц, берут *числа частиц в этих состояниях*. Каждое из этих состояний будем характеризовать тремя переменными: L_1, L_2, L_3, относящимися к движению центра тяжести частицы и спиновой переменной s, если частицы имеют спин. Ради упрощения математического аппарата будем считать, что эти переменные имеют дискретный спектр, так что все состояния можно перенумеровать числом n так же, как это делалось в § 116 (под n разумеется совокупность значений четырех величин: L_1, L_2, L_3, s).

Обычно гамильтониан дается в координатном представлении, поэтому мы выполним сначала преобразование от координатного представления к «L»-представлению, которое будем считать дискретным [1]).

Если в координатном представлении волновая функция системы N одинаковых частиц будет $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_N, t)$, то

---

[1]) В теории вторичного квантования часто берут импульсное представление ($L_1=p_x$, $L_2=p_y$, $L_3=p_z$). Однако импульсное представление непрерывно. Поэтому прибегают к искусственному приему, полагая $p_x=2\pi\hbar n_x/l$, $p_y=2\pi\hbar n_y/l$, $p_z=2\pi\hbar n_z/l$, где n_x, n_y, n_z — целые числа, а l — некоторая большая длина (ср. § 120). Тогда импульсное представление становится дискретным. В окончательном результате переходят к $l\to\infty$ и тем самым освобождаются от этого искусственного допущения. Исчерпывающая теория вторичного квантования, применимая также и к случаю непрерывной последовательности состояний, была разработана В. А. Фоком (V. A. Fock, Phys. Zs. d. Sov. Union 6, 425 (1934)).

уравнение Шредингера для этой системы имеет вид

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left\{\sum_{k=1}^{N}\hat{H}(q_k)+\sum_{k>j}^{N}W(q_k,\ q_j)\right\}\psi, \tag{118.1}$$

где $\hat{H}(q_k)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_k^2+U(q_k)$ есть оператор энергии k-й частицы, $U(q_k)$ — потенциальная энергия k-й частицы во внешнем поле, а $W(q_k,\ q_j)$ — энергия взаимодействия k-й и j-й частиц. Разложим теперь волновую функцию ψ по собственным функциям $\psi_{nk}(q_k)$ операторов L_1, L_2, L_3, s точно таким же путем, как это делалось в § 116. Тогда получим

$$\psi(q_1,\ q_2,\ \ldots,\ q_N,\ t)=$$
$$=\sum_{n_1}\sum_{n_2}\ldots\sum_{n_N}c(n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_N,\ t)\,\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2)\ldots\psi_{n_N}(q_N). \tag{118.2}$$

$c(n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_N,\ t)$ есть, очевидно, волновая функция нашей системы в «L»-представлении. $|c(n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_N,\ t)|^2$ есть вероятность того, что первая частица находится в состоянии n_1 (имеет четверку L_1, L_2, L_3, s, обозначенную одной буквой n_1), вторая частица в состоянии n_2 (имеет четверку L_1', L_2', L_3', s', обозначенную через n_2) и т. д. Подставляя (118.2) в (118.1), умножая уравнения слева на $\psi^*_{m_1}(q_1)\,\psi^*_{m_2}(q_2)\ldots\psi^*_{m_N}(q_N)$ и интегрируя по q_1, q_2, $\ldots$, q_N, получим

$$i\hbar\frac{d}{dt}c(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_k,\ \ldots,\ m_j,\ \ldots,\ m_N,\ t)=$$
$$=\sum_{k=1}^{N}\sum_{n_k}H_{m_k;\,n_k}\,c(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ n_k,\ \ldots,\ m_j,\ \ldots,\ m_N,\ t)+$$
$$+\sum_{k>j}^{N}\sum_{n_k}\sum_{n_j}W_{m_km_j,\,n_kn_j}c(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ n_k,\ \ldots,\ n_j,\ \ldots,\ m_N,\ t). \tag{118.3}$$

Здесь $H_{m_k;\,n_k}$ и $W_{m_km_j,\,n_kn_j}$ суть матричные элементы

$$H_{m_k;\,n_k}=\int\psi^*_{m_k}(q_k)\,\hat{H}(q_k)\,\psi_{n_k}(q_k)\,dq_k, \tag{118.4}$$

$$W_{m_km_j;\,n_kn_j}=$$
$$=\int\psi^*_{m_k}(q_k)\,\psi^*_{m_j}(q_j)\,W(q_k,\ q_j)\,\psi_{n_k}(q_k)\,\psi_{n_j}(q_j)\,dq_k\,dq_j. \tag{118.5}$$

Уравнение (118.3) есть уравнение (118.1) в «L»-представлении. В силу одинаковости частиц матричные элементы (118.4), (118.5) зависят лишь от значения квантовых чисел m_k, m_j, n_k, n_j, а не от номера частиц k, j. Обозначая какое-нибудь значение m_k через m, n_k через n, подобным образом m_j через m', n_j через n', координаты k-й частицы через q, а j — через q', мы можем написать

(118.4) и (118.5) в виде

$$H_{m_k;\, n_k} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\int \psi_m^*(q)\,\nabla^2\psi_n(q)\,dq + \int \psi_m^*(q)\,U(q)\,\psi_n(q)\,dq =$$
$$= \frac{\hbar^2}{2\mu}\int \nabla\psi_m^*(q)\,\nabla\psi_n(q)\,dq + \int \psi_m^*(q)\,U(q)\,\psi_n(q)\,dq = H_{mn}, \qquad (118.6)$$

$$W_{m_k m_j;\, n_k n_j} =$$
$$= \int \psi_m^*(q)\,\psi_{m'}^*(q')\,W(q,\,q')\,\psi_n(q)\,\psi_{n'}(q')\,dq\,dq' = W_{mm',\,nn'}. \qquad (118.7)$$

Амплитуды $c(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_N,\ t)$ (волновые функции в «L»-представлении) суть симметричные функции квантовых чисел m_1, m_2, ..., m_N для частиц Бозе и антисимметричные функции для частиц Ферми (см. § 116). Поэтому значения этих амплитуд зависят лишь от того, сколько аргументов из их полного числа $N(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_N)$ равно m, сколько равно m', m'', ... и т. д., а не от того, какие именно из этих аргументов равны m, m', m'', ..., т. е. эти амплитуды являются функциями числа частиц в каждом из состояний. Обозначим эти числа через N_1, N_2, ..., N_m, ..., $N_{m'}$, ..., $N_{m''}$, ... и т. д. Следовательно, например, N_m равно числу чисел m_k среди аргументов $c(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_N,\ t)$, значение которых равно m, $N_{m'}$ равно числу чисел m_k, значение которых равно m' и т. д.

В случае частиц Бозе числа N_m могут быть любыми. Напротив, в случае частиц Ферми, в силу принципа Паули, функция $c(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_N,\ t)$ обращается в нуль, если хотя два числа m_k, m_j равны между собою, так что N_m принимает только два значения 0 или 1: состояние может быть занято только одной частицей или вообще не занято.

Дальнейшие преобразования мы произведем для частиц Бозе. Наша задача заключается теперь в том, чтобы написать уравнение Шредингера (118.3), взяв в качестве переменных вместо квантовых чисел m_1, m_2, ..., m_N числа частиц в этих состояниях N_1, N_2, ..., N_m, ... Для этого нам нужно прежде всего изменить нормировку амплитуд c. В самом деле, если рассматривать c как функцию чисел N_1, N_2, ..., N_m, ..., то $|c(N_1,\ N_2,\ \ldots,\ N_m,\ \ldots,\ t)|^2$ есть вероятность нахождения N_1 частиц в состоянии 1, N_2 частиц в состоянии 2, ..., N_m частиц в состоянии m и т. д. Эта же вероятность выразится через $c(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_N,\ t)$ в виде

$$|c(N_1,\ N_2,\ \ldots,\ N_m,\ \ldots,\ t)|^2 = \sum |c(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_N,\ t)|^2, \qquad (118.8)$$

где сумма взята по всем $c(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_N,\ t)$, имеющим N_1 чисел m_k, равных 1, N_2 чисел m_k, равных 2, и т. д. В силу симметрии все эти c равны между собою. Поэтому

$$|c(N_1,\ N_2,\ \ldots,\ N_m,\ \ldots,\ t)|^2 =$$
$$= \frac{N!}{N_1!\,N_2!\ldots N_m!\ldots}\,|c(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_N,\ t)|^2, \qquad (118.8')$$

откуда

$$c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t) = \left(\frac{N!}{N_1!\,N_2!\ldots N_m!\ldots}\right)^{1/2} c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t). \qquad (118.9)$$

Подставляя теперь в (118.3) вместо $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ амплитуды $c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)$, мы можем выполнить суммирование по номерам частиц k и j. Для этого воспользуемся (118.6) и (118.7) и заметим, что $c(m_1, m_2, \ldots, m_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)$ отличается от $c(m_1, m_2, \ldots, n_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)$ тем, что число частиц в состоянии $m_k = m$ уменьшилось на 1, а число частиц в состоянии $n_k = n$ увеличилось на единицу.

Подобным же образом $c(m_1, m_2, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, m_N, t)$ отличается от $c(m_1, m_2, \ldots, m_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)$ тем, что число частиц в состояниях $m_k = m$, $m_j = m'$ уменьшилось на 1, а в состояниях $n_k = n$, $n_j = n'$ увеличилось на 1.

На основании этих замечаний находим

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{d}{dt}\left\{\left(\frac{N_1!\ldots N_m!\ldots N_{m'}!\ldots N_n!\ldots N_{n'}!\ldots}{N!}\right)^{1/2}\times\right.\\
\left.\times c(N_1, \ldots, N_m, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n, \ldots, N_{n'}, \ldots, t)\right\} =\\
= \sum_{n,m} N_m H_{mn}\left(\frac{N_1!\ldots(N_m-1)!\ldots N_{m'}!\ldots(N_n+1)!\ldots N_{n'}!\ldots}{N!}\right)^{1/2}\times\\
\times c(N_1, \ldots, N_m-1, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n+1, \ldots, N_{n'}, \ldots, t) +\\
+\frac{1}{2}\sum_{m,m'}\sum_{n,n'} N_m N_{m'} W_{mm',nn'}\times\\
\times\left(\frac{N_1!\ldots(N_m-1)!\ldots(N_{m'}-1)!\ldots(N_n+1)!\ldots(N_{n'}+1)!\ldots}{N!}\right)^{1/2}\times\\
\times c(N_1, \ldots, N_m-1, \ldots, N_{m'}-1, \ldots, N_n+1, \ldots, N_{n'}+1, \ldots, t).
\end{aligned} \qquad (118.10)$$

Деля на $\left(\frac{N!}{N_1!N_2!\ldots}\right)^{-\frac{1}{2}}$, получим

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{d}{dt}c(N_1, \ldots, N_m, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n, \ldots, N_{n'}, \ldots, t) =\\
= \sum_{n,m} N_m^{1/2}(N_n+1)^{1/2} H_{mn}\times\\
\times c(N_1, \ldots, N_m-1, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n+1, \ldots, N_{n'}, \ldots, t) +\\
+\frac{1}{2}\sum N_m^{1/2} N_{m'}^{1/2}(N_n+1)^{1/2}(N_{n'}+1)^{1/2} W_{mm',nn'}\times\\
\times c(N_1, \ldots, N_m-1, \ldots, N_{m'}-1, \ldots, N_n+1, \ldots, N_{n'}+1, \ldots, t).
\end{aligned} \qquad (118.11)$$

Это и есть искомое уравнение, в котором за независимые переменные взяты числа частиц в отдельных состояниях. Это уравнение может быть записано в очень удобной форме, если ввести операторы $\hat{a}_n$ и $\hat{a}_n^*$, которые действуют на функции от чисел N_n, следующим образом:

$$\hat{a}_n^* f(N_1, N_2, \ldots, N_n, \ldots, N_m, \ldots) = \\ = (N_n+1)^{1/2} f(N_1, N_2, \ldots, N_n+1, \ldots, N_m, \ldots), \quad (118.12)$$

$$\hat{a}_n f(N_1, N_2, \ldots, N_n, \ldots, N_m, \ldots) = \\ = N_n^{1/2} f(N_1, N_2, \ldots, N_n-1, \ldots, N_m, \ldots), \quad (118.12')$$

$$\hat{a}_n f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots) = 0. \quad (118.12'')$$

Эти операторы, очевидно, обладают следующими свойствами:

$$\hat{a}_n^* \hat{a}_n = N_n, \quad \hat{a}_n \hat{a}_n^* = N_n + 1, \quad (118.13)$$

$$\hat{a}_m \hat{a}_n^* - \hat{a}_n^* \hat{a}_m = \delta_{mn}. \quad (118.14)$$

Теперь нетрудно видеть, что с помощью этих операторов уравнение (118.11) может быть написано в виде

$$i\hbar \frac{dc(N_1, N_2, \ldots, t)}{dt} = \hat{H} c(N_1, N_2, \ldots, t), \quad (118.15)$$

где

$$\hat{H} = \sum_{m, n} \hat{a}_m^* H_{mn} \hat{a}_n + \frac{1}{2} \sum_{m, m'} \sum_{n, n'} \hat{a}_m^* \hat{a}_{m'}^* W_{mm', nn'} \hat{a}_n \hat{a}_{n'}. \quad (118.16)$$

Оператор $\hat{H}$ есть гамильтониан системы, выраженный через операторы $\hat{a}_n$ и $\hat{a}_n^*$. Его обычно называют вторично квантованным. Это уравнение вполне эквивалентно исходному уравнению (118.1) для N частиц в конфигурационном пространстве. В сущности уравнение (118.15) есть уравнение (118.1) в «N»-представлении, т. е. в представлении, в котором в качестве переменных взяты числа частиц N_1, N_2, ..., N_m, ... в различных квантовых состояниях 1, 2, ..., m, ...

Однако уравнение (118.15) в одном отношении общее уравнения (118.1); последнее написано для системы N частиц, в уравнении же (118.15) полное число частиц явным образом не входит. Оно является постоянной интегрирования. Действительно, оператор $\hat{H}$ (118.16) в каждом члене содержит одинаковое число операторов $\hat{a}$ и операторов $\hat{a}^*$. Так как операторы $\hat{a}^*$ увеличивают число частиц в каком-либо из состояний на 1, а операторы $\hat{a}$ уменьшают число частиц в каком-то из состояний на 1, то полное число частиц $N = \sum N_m$ под действием оператора $\hat{H}$ не

меняется, так что

$$\frac{dN}{dt}=[\hat{H},\ N]=0. \tag{118.17}$$

Таким образом, $N=\text{const}$. Поэтому *уравнение* (118.15) *справедливо для любого числа N одинаковых частиц Бозе.*

Гамильтониан (118.16) теории вторичного квантования можно написать в другой форме, которая соответствует энергии некоторого волнового поля.

Пусть волновая функция одной частицы есть $\psi(q)$. Разложим эту функцию по собственным функциям $\psi_n(q)$ операторов L_1, L_2, L_3, s:

$$\psi(q)=\sum_n a_n\psi_n(q). \tag{118.18}$$

Будем теперь рассматривать амплитуды a_n не как числа, а как операторы со свойствами (118.14). Тогда сама функция ψ будет оператором

$$\hat{\Psi}(q)=\sum_n \hat{a}_n\psi_n(q), \tag{118.19}$$

действующим на числа N_1, N_2, ..., N_m, ... Переход от (118.18) к (118.19) означает, что мы перешли от чисел к операторам, т. е. мы как бы перешли от классической теории к квантовой. Но так как описание движения одной частицы с помощью волнового поля $\psi(q)$ уже само по себе является квантовым, то замену амплитуд a_n на операторы $\hat{a}_n$ называют вторичным квантованием, а волновую функцию $\hat{\Psi}$ называют квантованной волновой функцией[1]).

Заметим, что переход от неквантованной волновой функции (118.18) к квантованной (118.19) может быть сформулирован непосредственно без обращения к операторам $\hat{a}_n$. Действительно, из (118.14) и (118.19) следует

$$\hat{\Psi}(q)\hat{\Psi}^*(q')-\hat{\Psi}^*(q')\hat{\Psi}(q)=\sum_{m,\,n}\left(\hat{a}_n\hat{a}_m^*-\hat{a}_m^*\hat{a}_n\right)\psi_n(q)\psi_m^*(q')=$$
$$=\sum_{m,n}\delta_{mn}\psi_m^*(q')\psi_n(q)=\sum_n\psi_n^*(q')\psi_n(q),$$

где сумма распространена по всем собственным функциям. Такая сумма, как можно доказать, равна $\delta(q'-q)$. Поэтому квантование волновой функции можно записать в виде

$$\hat{\Psi}(q)\hat{\Psi}^*(q')-\hat{\Psi}^*(q')\hat{\Psi}(q)=\delta(q'-q). \tag{118.20}$$

---

[1]) Следует не упускать из виду, что волновой функцией в обычном понимании этой величины в теории вторичного квантования является функция $c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)$, а не $\hat{\Psi}$!

С помощью квантованной волновой функции $\hat{\Psi}(q)$ (118.19) гамильтониан (118.16) может быть написан в виде

$$\hat{H}=\frac{\hbar^2}{2\mu}\int \nabla\hat{\Psi}^*(q)\,\nabla\hat{\Psi}(q)\,dq+\int \hat{\Psi}^*(q)\,U(q)\,\hat{\Psi}(q)\,dq+$$
$$+\frac{1}{2}\int\int \hat{\Psi}^*(q)\,\hat{\Psi}^*(q')\,W(q,\ q')\,\hat{\Psi}(q)\,\hat{\Psi}(q')\,dq\,dq'. \quad (118.21)$$

Эквивалентность (118.21) и (118.16) очевидна, если учесть (118.19) и выражения для матричных элементов (118.6) и (118.7).

В этой форме гамильтониан $\hat{H}$ (118.21) можно рассматривать как энергию некоторого волнового поля, которое «квантовано» в том смысле, что классическое поле $\psi(q)$ заменено на оператор $\hat{\Psi}(q)$. Действительно, будем понимать под $\psi(q)$ волновое поле де Бройля — Шредингера и предположим, что отдельные элементы этого поля взаимодействуют между собой так, что энергия взаимодействия двух элементов пропорциональна произведению плотностей $|\psi(q)|^2\,|\psi(q')|^2$. «Классическое» уравнение для такого поля будет [1])

$$i\hbar\frac{\partial\psi(q)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(q)+U(q)\,\psi(q)+$$
$$+\psi(q)\int W(q,\ q')\,|\psi(q')|^2\,dq'. \quad (118.22)$$

Полная энергия такого поля будет равна [2])

$$H=\frac{\hbar^2}{2\mu}\int|\nabla\psi(q)|^2\,dq+\int|\psi(q)|^2\,U(q)\,dq+$$
$$+\frac{1}{2}\int|\psi(q)|^2\,|\psi(q')|^2\,W(q,\ q')\,dq\,dq'. \quad (118.23)$$

Если теперь расположить здесь ψ и ψ^* надлежащим образом и заменить их операторы $\hat{\Psi}$ и $\hat{\Psi}^*$, подчиняющиеся правилу перестановки (118.20), то мы получим в точности гамильтониан (118.21) теории вторичного квантования. Отсюда видно, что теория вторичного квантования допускает следующий замечательный подход к теории систем одинаковых частиц: *рассматривается некоторое классическое поле* ψ. *Для него находится выражение энергии* H. *В этом выражении классическое поле* ψ *заменяется на оператор* $\hat{\Psi}$. Тогда мы приходим к гамильтониану $\hat{H}$ теории вторичного квантования и получаем право говорить о частицах,

---

[1]) Это уравнение отличается от правильного уравнения Шредингера для одной частицы последним членом, который выражает допущенное нами самовоздействие ψ-волн.

[2]) Пользуясь уравнением (118.22), можно убедиться, что $dH/dt=0$, т. е. H есть интеграл движения. Так как второй член в (118.22) заведомо есть потенциальная энергия во внешнем поле, то все выражение, поскольку $H=\text{const}$, следует рассматривать как полную энергию поля.

свойственных данному полю ψ: *после квантования поле обнаруживает дискретную, корпускулярную природу*. Эта процедура носит название «квантования поля». Сила ее заключается в том, что она применима к любому классическому полю [1]).

В приведенном выше примере речь шла о квантовании поля де Бройля — Шредингера для случая частиц Бозе.

Совершенно таким же путем можно выполнить квантование для случая частиц Ферми. Различие заключается лишь в свойствах операторов $\hat{a}$, $\hat{a}^*$. Чтобы найти эти операторы, нужно выполнить заново преобразование уравнения (118.3) от переменных $m_1, m_2, \ldots, m_N$ к переменным $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots$, которое для частиц Ферми несколько более кропотливо ввиду того, что при перестановке частиц функции $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ меняют свой знак. Далее, как уже отмечалось, числа N_m могут иметь лишь два значения: 1 и 0. Выполняя сходные преобразования [2]), мы получим из (118.3) опять уравнение (118.15) с гамильтонианом (118.16), но операторы $\hat{a}_n$, $\hat{a}_n^*$ будут определены в этом случае иначе, именно,

$$\hat{a}_n^* f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots) = \pm f(N_1, N_2, \ldots, 1_n, \ldots, N_m, \ldots), \tag{118.24}$$

$$\hat{a}_n^* f(N_1, N_2, \ldots, 1_n, \ldots, N_m, \ldots) = 0, \tag{118.24'}$$

$$\hat{a}_n f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots) = 0, \tag{118.24''}$$

$$\hat{a}_n f(N_1, N_2, \ldots, 1_n, \ldots, N_m, \ldots) = \pm f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots), \tag{118.24'''}$$

причем знак $+$ или $-$ берется, смотря по тому, четное или нечетное число занятых ($N_m = 1$) состояний предшествует состоянию n, если состояния расположить в порядке возрастания [3]) n.

Из этих правил следует

$$\hat{a}_n^* \hat{a}_n = N_n (0 \text{ или } 1), \quad \hat{a}_n \hat{a}_n^* = 1 - N_n, \tag{118.25}$$

$$\hat{a}_n \hat{a}_m^* + \hat{a}_m^* \hat{a}_n = \delta_{mn}. \tag{118.26}$$

---

[1]) Общая теория этого квантования изложена в книге: Г. Вентцель, Введение в квантовую теорию волновых полей, Гостехиздат, 1947.

[2]) См., например, П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, Физматгиз, 1960, § 65, или оригинальную работу В. А. Фока, Zs. f. Phys. **75**, 622 (1932).

[3]) Можно ввести вигнеровскую функцию ν_n, определяемую формулой

$$\nu_n = \prod_{m \leqslant n} (1 - 2N_m),$$

вместо знака $\pm$ в формулах (118.24) писать ν_n ($\nu_n = \pm 1$).

Как видно, правило перестановки для операторов $\hat{a}$ в случае частиц Ферми отличается знаком от правил перестановки для частиц Бозе.

Пользуясь (118.18) и повторяя выкладки, ведущие к (118.20), получим

$$\hat{\Psi}(q)\,\hat{\Psi}^*(q') + \hat{\Psi}^*(q')\,\hat{\Psi}(q) = \delta(q'-q). \qquad (118.27)$$

Все остальные формулы, в частности, выражение для $\hat{H}$ (118.21), остаются без изменения. Таким образом, гамильтониан $\hat{H}$ совместно с правилом квантования (118.27) можно рассматривать как вторично квантованный гамильтониан для электронных волн, «классическое» уравнение для которых есть (118.23). Правило квантования для обоих случаев может быть записано в одной формуле

$$\left[\hat{\Psi}(q),\ \hat{\Psi}^*(q')\right]_{\mp} = \delta(q'-q), \qquad (118.28)$$

причем знак $+$ берется для частиц Ферми, а знак $-$ для частиц Бозе.

В современной физике приходится иметь дело с явлениями рождения и уничтожения частиц. Эти явления, строго говоря, выходят за рамки квантовой механики. Однако метод вторичного квантования ввиду того, что в него не входит явным образом полное число частиц, допускает простое обобщение на случай переменного числа частиц и тем самым оказывается пригодным для описания явлений рождения и уничтожения частиц. Действительно, если к гамильтониану $\hat{H}$ (118.16) добавить член вида

$$\hat{Q} = \sum_n \hat{Q}_n \hat{a}_n + \sum_n \hat{Q}_n^* \hat{a}_n^*, \qquad (118.29)$$

где $\hat{Q}_n$, $\hat{Q}_n^*$ суть некоторые операторы, характеризующие взаимодействие частиц с какими-либо другими частицами, способными поглощать или излучать первые, то полное число частиц N уже не будет интегралом движения, так как $[\hat{Q}, \hat{N}] \neq 0$. При этом члены, содержащие $\hat{a}^*$, описывают *рождение* частиц, а члены, содержащие $\hat{a}$, — их *уничтожение* (см. (118.12) и (118.12′)).

Если кванты света (общее — фотоны) рассматривать как частицы, то можно процессы испускания и поглощения света рассматривать как процессы рождения и уничтожения фотонов. Основанная на этой мысли квантовая теория излучения была развита Дираком [1]). Подобным же путем можно изучить явления возникновения и уничтожения электронов и позитронов при $\beta^{\mp}$-распаде,

---

[1]) П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, Физматгиз, 1960, гл. 10; В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.

при рождении и уничтожении пар, явления образования и распада мезонов и др. Все эти явления рассматриваются *квантовой теорией полей* [1]).

Помимо квантовой теории поля, теория вторичного квантования находит также обширные приложения в области квантовой статистики.

§ 119. Теория квантовых переходов и метод вторичного квантования

Вычислим теперь вероятности перехода под влиянием возмущения из одного квантового состояния в другое в ансамбле одинаковых частиц. Для расчета воспользуемся методом вторичного квантования. Чтобы конкретизировать задачу, рассмотрим переходы под влиянием слабого взаимодействия между частицами.

В этом случае целесообразно выбрать переменные L_1, L_2, L_3, s, описывающие состояние частиц таким образом, чтобы одна из них (скажем L_1) равнялась энергии частицы $L_1(q_k) = E(q_k)$. Тогда матрица H_{mn} будет диагональной. Если через ε_m обозначить собственные значения энергии частиц, то $H_{mn} = \varepsilon_m \delta_{mn}$. При таком выборе переменных уравнение (118.15) имеет вид

$$i\hbar \frac{d}{dt} c(N_1, N_2, \ldots, t) = \sum_m \varepsilon_m N_m c(N_1, N_2, \ldots, t) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{m, m', nn'} \hat{a}_m^* \hat{a}_{m'}^* W_{mm'nn'} \hat{a}_n \hat{a}_{n'} c(N_1, N_2, \ldots, t). \qquad (119.1)$$

Сумма $\sum_m \varepsilon_m N_m = E$ есть полная энергия всех частиц без учета их взаимодействия. Вводя вместо функций $c(N_1, N_2, \ldots, t)$ медленно меняющиеся амплитуды $b(N_1, N_2, \ldots, t) = c(N_1, N_2, \ldots, t) e^{\frac{i}{\hbar} \sum \varepsilon_m N_m t}$, получим вместо (119.1) уравнение для $b(N_1, N_2, \ldots, t)$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b(N_1, N_2, \ldots, t) = \frac{1}{2} \sum_{m, m', n, n'} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} - \varepsilon_n - \varepsilon_{n'})t} \times \\ \times \hat{a}_m^* \hat{a}_{m'}^* W_{mm'nn'} \hat{a}_n \hat{a}_{n'} b(N_1, N_2, \ldots, t). \qquad (119.2)$$

Допустим, что в начальный момент времени населенность различных состояний характеризуется числами N_1^0, N_2^0, ..., так что все амплитуды b при $t = 0$ равны нулю, кроме

$$b^0 = b(N_1^0, N_2^0, \ldots, N_m^0, \ldots, N_{m'}^0, \ldots, N_n^0, \ldots, N_{n'}^0, \ldots) = 1.$$

---

[1]) Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, «Наука», 1973; А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, «Наука», 1969.

Пользуясь обычным приемом теории возмущений, подставим в правую часть уравнения (119.2) начальное значение b^0. Тогда, имея в виду свойства операторов $\hat{a}^*_m$, $\hat{a}^*_{m'}$, $\hat{a}_n$, $\hat{a}_{n'}$ (см. (118.12) и (118.12')), получим уравнение для определения $b^{(1)}$ в первом приближении

$$i\hbar\frac{d}{dt}b^{(1)}(N^0_1,\ N^0_2,\ \ldots,\ N^0_m+1,\ \ldots,\ N^0_{m'}+1,\ \ldots,\ N^0_n-1,\ \ldots$$

$$\ldots,\ N^0_{n'}-1,\ \ldots,\ t)=e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_m+\varepsilon_{m'}-\varepsilon_n-\varepsilon_{n'})t}(N^0_m+1)^{1/2}\times$$

$$\times(N^0_{m'}+1)^{1/2}N^{0\,1/2}_n N^{0\,1/2}_{n'}W_{mm',\,nn'}. \qquad (119.3)$$

Интегрируя это уравнение по времени и вычисляя вероятность перехода в единицу времени $P_{mm',\,nn'}=\frac{d}{dt}|b^{(1)}|^2$ (ср. вычисления § 84), найдем

$$P_{mm',\,nn'}=(N^0_m+1)(N^0_{m'}+1)N^0_nN^0_{n'}\frac{2\pi}{\hbar}\times$$

$$\times|W_{mm',\,nn'}|^2\,\delta(\varepsilon_m+\varepsilon_{m'}-\varepsilon_n-\varepsilon_{n'}), \qquad (119.4)$$

причем наличие «δ»-функции обеспечивает закон сохранения энергии.

Подобным же образом, понимая в (119.2) под $\hat{a}^*_m$, $\hat{a}^*_{m'}$, $\hat{a}_n$ и $\hat{a}_{n'}$ операторы Ферми — Дирака (118.24), получим для случая частиц Ферми

$$P_{mm',\,nn'}=(1-N^0_m)(1-N^0_{m'})N^0_nN^0_{n'}\frac{2\pi}{\hbar}|W_{mm',\,nn'}|^2\times$$

$$\times\delta(\varepsilon_m+\varepsilon_{m'}-\varepsilon_n-\varepsilon_{n'}). \qquad (119.5)$$

Эти формулы показывают, что в системе одинаковых частиц вероятность перехода из начального состояния $(n,\ n')$ в конечное $(m,\ m')$ зависит не только от числа частиц в начальном состоянии $(n,\ n')$, но от населенности конечного состояния $(m,\ m')$. Это совершенно новый результат квантовой теории, не имеющий места в классической механике. Для частиц Бозе вероятность перехода тем больше, чем больше частиц уже находится в конечном состоянии. Частицы Бозе имеют, таким образом, тенденцию накапливаться в одном состоянии. Напротив, для частиц Ферми вероятность перехода равна нулю, если состояние, в которое происходит переход, занято ($N^0_m=1$ или $N^0_{m'}=1$). Это есть новое выражение для принципа Паули.

§ 120. Гипотеза о столкновениях. Газ Ферми — Дирака и газ Бозе — Эйнштейна

В классической кинетической теории предполагается, что вероятность перехода частиц в результате столкновения из некоторого состояния n и n' (энергии частиц ε_n и $\varepsilon_{n'}$) в другое состояние m

и m' (энергии частиц ε_m и $\varepsilon_{m'}$) пропорциональна числам частиц в начальных состояниях N_n и $N_{n'}$:

$$P_{mm',\,nn'} = A_{mm',\,nn'} N_n N_{n'}. \qquad (120.1)$$

Если $\bar{N}_n$ и $\bar{N}_{n'}$ — среднее число частиц в состояниях n и n', то *предполагается* в соответствии с (120.1), что среднее число переходов из n, n' в m, m' равно

$$\bar{P}_{mm',\,nn'} = A_{mm',\,nn'} \bar{N}_n \bar{N}_{n'}, \qquad (120.1')$$

при этом $A_{mm',\,nn'} = A_{nn',\,mm'}$ (так называемый «принцип детального баланса» [1]).

На основании квантовой механики мы должны для газа, состоящего из одинаковых частиц, сделать другое предположение о среднем числе переходов под влиянием столкновений. Как было показано в предыдущем параграфе, вероятность перехода зависит не только от числа частиц в исходных состояниях, но и от степени населенности конечных состояний, именно, вместо (120.1) в согласии с (119.4) и (119.5) имеем для вероятности столкновения в случае частиц Ферми

$$P_{mm',\,nn'} = A_{mm',\,nn'} (1 - N_m)(1 - N_{m'}) N_n N_{n'} \qquad (120.2)$$

(N_m, $N_{m'}$, N_n, $N_{n'} = 1$ или 0). В этой формуле явно выражен принцип Паули: если одно из конечных состояний занято $N_m = 1$ или $N_{m'} = 1$, то перехода быть не может. Подобным же образом для частиц Бозе имеем

$$P_{mm',\,nn'} = A_{mm',nn'} (N_m + 1)(N_{m'} + 1) N_n N_{n'}. \qquad (120.3)$$

Здесь множители $(N_m + 1)$ и $(N_{m'} + 1)$ не имеют столь наглядного значения, какое имеют множители $(1 - N_m)$, $(1 - N_{m'})$ в случае частиц Ферми. Однако необходимость наличия таких множителей была нами доказана (§ 119). Как уже отмечалось, частицы Бозе имеют тенденцию к ассоциации: они переходят в наиболее населенные состояния [2]).

Равенство величин $A_{mm',\,nn'}$ и $A_{nn',\,mm'}$ (обратный переход) вытекает в квантовой механике из того факта, что $A_{mm',\,nn'}$ пропор-

---

[1]) Этот принцип справедлив не всегда. Он, во всяком случае, справедлив в первом приближении теории квантовых переходов (см. §§ 84, 85) и строго справедлив, если силы взаимодействия между частицами — центральные (ср. § 44 и цитированную там работу Д. И. Блохинцева).

[2]) Это приводит к замечательному свойству газа из частиц Бозе: при низкой температуре наступает своеобразная конденсация этого газа, даже если предположить, что газ — совершенно идеальный, так что силы взаимодействия бесконечно малы. См. A. Einstein, Berichte der Preuss. Akad. 3 (1925). Теория идеального газа Бозе была развита Н. Н. Боголюбовым (Journ. Phys. USSR **XI**, 23 (1947)). Эта теория позволяет дать толкование интересному явлению сверхтекучести гелия.

ционально квадрату модуля матричного элемента энергии взаимодействия $W_{mm', nn'}$, а $W_{mm', nn'} = W^*_{nn', mm'}$ (см. сноску на стр. 519).

В соответствии с (120.2) и (120.3) для газа из одинаковых частиц в квантовой механике для среднего числа переходов под влиянием столкновений берут вместо (120.1′) выражение

$$\bar{P}_{mm', nn'} = A_{mm', nn'} (1 \pm \bar{N}_m)(1 \pm \bar{N}_{m'}) \bar{N}_n \bar{N}_{n'}, \qquad (120.4)$$

причем знак — берут для частиц Ферми, а знак + для частиц Бозе. Формулу (120.4) мы будем рассматривать как *новое предположение о среднем числе столкновений частиц*, основанное на квантовой механике [1]). Очевидно, что (120.4) превращается в классическое выражение (120.1), если среднее число частиц в каждом из состояний мало́ в сравнении с единицей.

Найдем теперь распределение по энергиям при тепловом равновесии в газе частиц Бозе или Ферми. При тепловом равновесии число переходов в состояния n и n' в результате столкновения частиц, находившихся в состоянии m и m', должно равняться числу обратных переходов. Из (120.4) тогда получаем (в силу равенства $A_{mm', nn'} = A_{nn', mm'}$)

$$(1 \pm \bar{N}_m)(1 \pm \bar{N}_{m'}) \bar{N}_n \bar{N}_{n'} = (1 \pm \bar{N}_n)(1 \pm \bar{N}_{n'}) \bar{N}_m \bar{N}_{m'}. \qquad (120.5)$$

Далее, при равновесии среднее число частиц в каждом из состояний N_m будем считать только функцией энергии этого состояния ε_m [$\bar{N}_m = \bar{N}(\varepsilon_m)$]. На основании закона сохранения энергии при столкновениях (ср. (119.4) и (119.5)) имеем

$$\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} = \varepsilon_n + \varepsilon_{n'}. \qquad (120.6)$$

Из (120.5) получаем, что

$$\frac{\bar{N}_m}{1 \pm \bar{N}_m} \frac{\bar{N}_{m'}}{1 \pm \bar{N}_{m'}} = \frac{\bar{N}_n}{1 \pm \bar{N}_n} \frac{\bar{N}_{n'}}{1 \pm \bar{N}_{n'}} = C, \qquad (120.5')$$

где C — некоторая постоянная, которая может зависеть (на основании сделанного предположения об $\bar{N}$ и закона сохранения (120.6)) лишь от суммы $\varepsilon_m + \varepsilon_{m'}$ (или $\varepsilon_n + \varepsilon_{n'} = \varepsilon_m + \varepsilon_{m'}$). Таким образом,

$$\frac{\bar{N}_m}{1 \pm \bar{N}_m} \frac{\bar{N}_{m'}}{1 \pm \bar{N}_{m'}} = C(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'}). \qquad (120.5'')$$

Обозначая $\dfrac{\bar{N}_m}{1 \pm \bar{N}_m} = \varphi(\varepsilon_m)$, мы перепишем (120.5″) в виде

$$\varphi(\varepsilon_m)\, \varphi(\varepsilon_{m'}) = C(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'}). \qquad (120.7)$$

---

[1]) Мы называем (120.4) «предположением», так как в выражении для вероятности перехода (120.2) разумеются истинные значения населенности уровней N_n, $N_{n'}$, N_m, $N_{m'}$, а в (120.4) стоят средние значения $\bar{N}_n$, $\bar{N}_{n'}$, $\bar{N}_m$, $\bar{N}_{m'}$. Равенство $\overline{(1 \pm N_m)(1 \pm N_{m'})\, N_n N_{n'}} = (1 \pm \bar{N}_m)(1 \pm \bar{N}_{m'})\, \bar{N}_n \bar{N}_{n'}$ не является очевидным и выполняется не при всех условиях.

Дифференцируя это равенство один раз по ε_m и другой раз по $\varepsilon_{m'}$ и деля один результат на другой, найдем

$$\frac{\varphi''(\varepsilon_m)}{\varphi(\varepsilon_m)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_{m'})}{\varphi(\varepsilon_{m'})} = -\frac{1}{\Theta}, \tag{120.8}$$

где Θ — некоторая постоянная, не зависящая от ε. Интегрируя теперь (120.8) по ε_m, находим

$$\varphi(\varepsilon_m) = e^{-\frac{\varepsilon_m}{\Theta}+\alpha}, \tag{120.9}$$

где α — постоянная интегрирования. Отсюда находим для среднего числа частиц в состоянии с энергией ε_m:

$$\bar{N}_m = \overline{N(\varepsilon_m)} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m}{\Theta}-\alpha} \pm 1} \tag{120.10}$$

(знак + для частиц Ферми, знак — для частиц Бозе). При большой энергии частицы ($\varepsilon \to \infty$) закон распределения по энергиям должен совпадать с классическим законом Больцмана

$$\bar{N}(\varepsilon_m) = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}, \tag{120.11}$$

где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Переходя в (120.10) к пределу $\varepsilon_m \to \infty$ и сравнивая с (120.11), находим, что $\Theta = kT$. Таким образом, окончательно

$$\bar{N}_m = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m}{kT}-\alpha} \pm 1}. \tag{120.12}$$

Постоянная интегрирования α определится из условия равенства числа частиц во всех состояниях полному числу частиц в рассматриваемом объеме газа:

$$\sum_m \bar{N}_m = N. \tag{120.13}$$

Совокупность частиц, подчиняющихся закону распределения (120.12) со знаком (+), носит название газа Ферми — Дирака, а со знаком (—) — газа Бозе — Эйнштейна. Закон (120.12) явно написан для дискретных состояний.

Введем число состояний на интервал энергии $d\varepsilon$. Обозначим его через $V\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon$, где V — объем всего газа. Тогда, суммируя (120.12) по всем квантовым состояниям, энергия которых попадает в интервал ε, $\varepsilon + d\varepsilon$, мы получаем среднее число частиц газа, имеющих энергию между ε, $\varepsilon + d\varepsilon$ (закон распределения по энергиям):

$$F(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{V\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta}-\alpha} \pm 1},$$

и деля на V, получаем то же число для единицы объема газа

$$f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta}-\alpha} \pm 1}. \tag{120.14}$$

Вместо (120.13) теперь следует написать

$$\int_0^\infty f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta}-\alpha} \pm 1} = n, \tag{120.15}$$

где $n = N/V$ — плотность числа частиц [1]).

Распределение (120.14) со знаком (+) носит название распределения Ферми—Дирака, а со знаком (—) — распределения Бозе—Эйнштейна. Наиболее существенной особенностью распределения Ферми — Дирака является существование нулевой энергии газа. Чтобы в этом убедиться, положим $\alpha = \frac{\varepsilon_0}{\Theta}$; тогда имеем

$$\int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\Theta}}+1} = n, \quad f(\varepsilon) = \frac{\rho(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\Theta}}+1}. \tag{120.16}$$

При $\Theta \to 0$ (низкие температуры) ε_0 должно быть больше нуля (если энергию ε отсчитывать от нуля так, что $\varepsilon > 0$), иначе при $\Theta \to 0$ $f(\varepsilon) \to 0$ и нельзя удовлетворить первому равенству (120.16). Далее, мы видим, что при $\Theta \to 0$ $f(\varepsilon) = \rho(\varepsilon)$ для $\varepsilon < \varepsilon_0$ и $f(\varepsilon) = 0$ для $\varepsilon > \varepsilon_0$, т. е. при абсолютном нуле все состояния в газе Ферми — Дирака заняты вплоть до состояний с $\varepsilon = \varepsilon_0$, остальные же состояния свободны. Энергия частиц, занимающих состояния от $\varepsilon = 0$ до $\varepsilon = \varepsilon_0$, и есть нулевая энергия газа. Более подробное рассмотрение показывает, что такое распределение очень мало меняется с температурой, если только температура остается такой, что $\Theta = kT \ll \varepsilon_0$. ε_0, очевидно, есть *максимальная энергия частицы в газе Ферми — Дирака при абсолютном нуле температуры*.

Мы вывели распределения Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна, исходя из гипотезы о столкновениях (120.4). Эти же распределения могут быть найдены из общих положений термодинамической статистики (ансамбль Гиббса) без каких-либо предположений о кинетике процессов [2]).

---

[1]) Очевидно, что $\rho(\varepsilon)$ не может зависеть от объема газа, так как иначе функция распределения также зависела бы от него. Такая независимость $\rho(\varepsilon)$ от V всегда имеет место, если объем газа V значительно больше λ^3, где λ — длина волны в преобладающем числе занятых состояний.

[2]) См. М. А. Леонтович, Статистическая физика, Гостехиздат, 1944.

Отличие расчетов, базирующихся на квантовой механике, от расчетов, базирующихся на классической механике, заключается в разном способе подсчета числа возможных состояний. В квантовой механике состояние характеризуется заданием симметричной или антисимметричной волновой функции Ψ, и различные перестановки частиц по отдельным состояниям не дают нового состояния (Ψ переходит сама в себя или меняет знак). С точки зрения классической механики каждая такая перестановка означает новое состояние частиц. Классическая статистика, базирующаяся на таком подсчете состояний, представляет собой предельный случай квантовой статистики, в которой число состояний исчисляется по числу различных волновых функций (можно показать, что классическая статистика получается из квантовой, если число частиц в объеме средней длины волны λ^3 много меньше единицы). В квантовой области различают две статистики — статистику Ферми — Дирака (для частиц, подчиняющихся принципу Паули, — антисимметричные Ψ) и статистику Бозе — Эйнштейна (симметричные Ψ, частицы Бозе). В своих принципиальных основах эти две статистики, конечно, не различаются.

Применим статистику Ферми — Дирака к электронам проводимости в металле. Последние приближенно можно рассматривать как свободные частицы [1]). Подсчитаем число состояний на интервал энергии $\rho(\varepsilon)$. В объеме металла $L^3 = V$ состояния свободных частиц будут стоячими волнами. Удобнее рассматривать бегущие волны, считая металл бесконечно большим, но мы будем предполагать, что в каждом объеме $L^3 = V$ состояние полностью повторяется («условие периодичности»). Такое рассмотрение вполне законно, если $L \gg \lambda$, где λ есть длина волны преобладающего числа занятых состояний. Волновые функции будут плоскими бегущими волнами вида

$$\psi = \frac{e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}}{(2\pi L)^{3/2}} \tag{120.17}$$

(нормированы к 1 в L^3), причем k_x, k_y, k_z имеют значения

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}. \tag{120.18}$$

Благодаря такому выбору k_x, k_y, k_z состояние в объемах L^3 повторяется. Состояния у нас нумеруются числами n_x, n_y, n_z. Эту тройку чисел и следует теперь понимать под одним индексом m, фигурировавшим в (120.12).

Образуем сумму $\sum \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$ ($\Delta n = \pm 1$) по состояниям, которые попадают в интервал энергии ε, $\varepsilon + d\varepsilon$. На основании

[1]) Строгое доказательство возможности такого приближения и установление границ его применимости до сих пор еще не произведены.

(120.18) имеем

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z,$$

следовательно,

$$\sum_{\varepsilon,\ \varepsilon+d\varepsilon} \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\varepsilon,\ \varepsilon+d\varepsilon} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z =$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int\limits_{\varepsilon,\ \varepsilon+d\varepsilon} dk_x\, dk_y\, dk_z =$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int\limits_{\varepsilon,\ \varepsilon+d\varepsilon}\int\int k^2 \frac{dk}{d\varepsilon}\, d\varepsilon\, d\Omega = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} k^2 \frac{dk}{d\varepsilon}\, d\varepsilon. \quad (120.19)$$

Замечая, что для свободных частиц $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2$ и что каждому значению $\mathbf{k}$ соответствуют два состояния с различной ориентацией спина электрона, мы получаем

$$V\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2\mu)^{3/2}}{2} \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon. \quad (120.20)$$

Подставляя это значение $\rho(\varepsilon)$ в (120.14), находим закон распределения свободных электронов

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2\mu)^{3/2}}{2} \frac{\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\Theta}} + 1}. \quad (120.21)$$

Вычислим максимальную энергию ε_0 для $\Theta = 0$. Так как при $\Theta = 0$ $f(\varepsilon) = 0$ для $\varepsilon > \varepsilon_0$, то из (120.16) и (120.21) имеем

$$n = \int\limits_0^{\varepsilon_0} f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2\mu)^{3/2}}{2} \int\limits_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2\mu)^{3/2}}{2} \frac{2}{3} \varepsilon_0^{3/2}. \quad (120.22)$$

Отсюда

$$\varepsilon_0 = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2\mu} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \quad (120.23)$$

Величина максимальной энергии электрона ε_0 для металлов ($n \sim 10^{22}$ *см*$^{-3}$) получается равной нескольким электронвольтам. Такого же порядка величины средняя нулевая энергия электронов $\bar{\varepsilon}(0)$ (точно $\bar{\varepsilon}(0) = {}^3/_5\varepsilon_0$). По классической теории средняя энергия электронов должна быть гораздо меньше (${}^3/_2 kT$). Более детальное исследование показывает, что ε_0 очень мало зависит от температуры, если только последняя много меньше $T_0 = \frac{\varepsilon_0}{k}$. Эта температура для электронного газа составляет $\sim 10\,000°$. Для температур $T \gg T_0$ можно доказать, что распределение Ферми — Дирака переходит в максвелловское распределение

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon. \quad (120.24)$$

Температуру T_0 называют температурой вырождения газа. Применение статистики Ферми — Дирака к электронному газу позволило преодолеть многочисленные принципиальные затруднения классической электронной теории металлов и в настоящее время является исходным пунктом современной теории [1]).

В качестве примера распределения Бозе — Эйнштейна рассмотрим черное излучение. Будем считать кванты света (фотоны) частицами. Соотношение между энергией ε и волновым числом k для этих частиц есть $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck$, т. е. $\frac{d\varepsilon}{dk} = \hbar c$. Так как состояния фотона представляются плоской волной, то число состояний на интервал энергии будет (120.19). При этом еще нужно умножить (120.19) на 2, так как для каждого значения $\mathbf{k}$ возможны две независимые поляризации. Следовательно, из (120.19) получаем

$$\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi)^3}\left(\frac{\varepsilon}{\hbar c}\right)^2 \frac{1}{\hbar c}\, d\varepsilon. \tag{120.25}$$

Таким образом, закон распределения фотонов по энергии получается в виде

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar c)^3} \frac{\varepsilon^2\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta} - \alpha} - 1}. \tag{120.26}$$

Полное число фотонов неопределенно ($= \infty$), поэтому условие (120.15) для определения α не может быть использовано. Энергия в единице объема в интервале $d\varepsilon$ будет равна $\varepsilon f(\varepsilon)\, d\varepsilon$. Имея в виду, что $\varepsilon = \hbar\omega$, перейдем к плотности излучения $u(\omega)$ на интервал частот $d\omega$: $u(\omega)\, d\omega = \varepsilon f(\varepsilon)\, \hbar\, d\omega$. На основании этого получаем

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\Theta} - \alpha} - 1}. \tag{120.26'}$$

При $\hbar\omega \ll \Theta$ закон распределения должен переходить в классический закон Рэлея — Джинса (§ 6). Чтобы получить этот закон, следует взять $\alpha = 0$. Таким образом, получаем

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\Theta}} - 1}, \tag{120.26''}$$

т. е. формулу Планка [2]).

---

[1]) Литература по квантовой теории металлов весьма обширна. Укажем книги: А. А. Абрикосов, Введение в теорию нормальных металлов, «Наука», 1972; Физика металлов. Электроны, под ред. Дж. Займана, «Мир», 1972; И. М. Лифшиц и др., Электронная теория металлов, «Наука», 1971.

[2]) Применяя метод Гиббса, можно непосредственно вывести формулу (120.26''), не прибегая к классическому закону Рэлея — Джинса. (См. сноску на стр. 522).

Глава XXI

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

§ 121. Атом гелия

Атом гелия, второй атом периодической системы, является наиболее простым из многоэлектронных атомов. Однако уже на нем классическая механика потерпела полный крах. Попытки рассчитать его методами классической механики (с учетом квантовых условий Бора) привели к выводу о невозможности применения классической механики к атомным системам с двумя и большим числом электронов. Было сделано предположение о существовании некоторого рода «немеханических действий». Современная квантовая механика в проблеме многоэлектронных систем не встречает никаких принципиальных трудностей (вычислительные трудности довольно значительны).

Начнем с качественного анализа возможных состояний атома гелия, опираясь при этом на общую теорию систем, состоящих из одинаковых частиц, изложенную в §§ 114—117. Определим прежде всего вид оператора Гамильтона $\hat{H}$ для электронов атома гелия. Взаимодействия в атоме гелия можно разбить на две группы. В первую входят значительные кулоновские взаимодействия между ядром и электронами, во вторую — слабые магнитные взаимодействия, обусловленные взаимодействием спинов электронов между собой и с орбитальным движением [1]).

Обозначим координаты электронов через x_1, y_1, $z_1(\mathbf{r}_1)$ и x_2, y_2, $z_2(\mathbf{r}_2)$, а их спины через $\hat{\mathbf{s}}_1$ и $\hat{\mathbf{s}}_2$. Оператор кулоновских взаимодействий будет равен

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \tag{121.1}$$

где первые два члена представляют энергии взаимодействия первого и соответственно второго электрона с ядром атома, имеющим

---

[1]) В эту же группу следует отнести поправки, обусловленные зависимостью массы электрона от скорости (ср. § 65).

заряд $+2e$, а третий член определяет энергию кулоновского взаимодействия электронов (рис. 87).

Оператор магнитных взаимодействий обозначим через $\hat{W}$. Он будет зависеть от спинов, положения и скоростей электронов

$$\hat{W} = \hat{W}(\hat{\mathbf{s}}_1, \hat{\mathbf{s}}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, -i\hbar\nabla_1 - i\hbar\nabla_2). \qquad (121.2)$$

Учитывая еще кинетическую энергию обоих электронов, мы можем написать полный гамильтониан электронов атома гелия в виде

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \hat{\mathbf{s}}_1, \hat{\mathbf{s}}_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} + \hat{W}. \qquad (121.3)$$

Последний член, как мы знаем (ср. § 74), очень мал и обусловливает мультиплетную структуру спектров. Ограничиваясь в дальнейшем качественным анализом мультиплетного строения уровней гелия, мы вовсе отбросим этот член и будем исходить из гамильтониана

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \qquad (121.4)$$

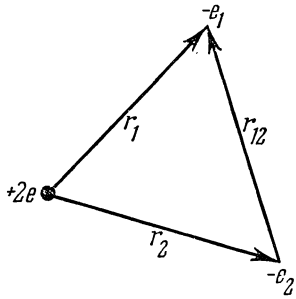


Рис. 87. Взаимодействия в атоме He.

В этом приближении, когда игнорируются малые спиновые взаимодействия, переменные, относящиеся к движению центров тяжестей электронов и к их спину, разделяются. Выбирая в качестве спиновых переменных проекции спинов на некоторое направление (например, OZ): s_{z1} и s_{z2}, мы можем (ср. § 60) написать полную волновую функцию двух электронов атома гелия в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot S(s_{z1}, s_{z2}), \qquad (121.5)$$

где через $S(s_{z1}, s_{z2})$ обозначена часть волновой функции Ψ, зависящая от спинов.

Оператор Гамильтона $\hat{H}$ (121.4) (а также и точный (121.3)) симметричен относительно обоих электронов ввиду их тождественности. Поэтому к рассматриваемому случаю применимо утверждение общей теории (§ 115), согласно которому волновая функция Ψ (121.5) должна быть антисимметричной или симметричной относительно частиц, в зависимости от того, подчиняются ли они принципу Паули или нет.

Опыт показывает, что электроны подчиняются принципу Паули (впервые именно для электронов он и был установлен). Следовательно, волновая функция (121.5) должна быть антисимметричной

относительно перестановки электронов, т. е.

$$\hat{P}_{12}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}). \quad (121.6)$$

Оператор перестановки мы можем представить в виде произведения двух операторов перестановки $\hat{P}'_{12}$ и $\hat{P}''_{12}$, из которых первый переставляет координаты центра тяжести электронов $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, а второй — спины электронов s_{z1} и s_{z2}. Тогда (121.6) с помощью (121.5) можно написать в виде [1])

$$\hat{P}'_{12}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\cdot\hat{P}''_{12}S(s_{z1}, s_{z2}) = -\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\cdot S(s_{z1}, s_{z2}). \quad (121.7)$$

Отсюда мы получаем две возможности: либо

$$\hat{P}'_{12}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = +\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (121.8)$$

и тогда

$$\hat{P}''_{12}S(s_{z1}, s_{z2}) = -S(s_{z1}, s_{z2}), \quad (121.9)$$

либо же

$$\hat{P}'_{12}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (121.8')$$

и тогда

$$\hat{P}''_{12}S(s_{z1}, s_{z2}) = +S(s_{z1}, s_{z2}). \quad (121.9')$$

Первая возможность означает, что координатная функция симметрична, а спиновая антисимметрична, вторая возможность означает, что координатная функция антисимметрична, а спиновая — симметрична. Поэтому мы получаем два класса волновых функций для возможных состояний атома He, именно,

$$\Psi_I = \Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, S_a(s_{z1}, s_{z2}), \quad (121.10)$$

$$\Psi_{II} = \Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, S_s(s_{z1}, s_{z2}), \quad (121.10')$$

где значками s и a обозначены симметричные и соответственно антисимметричные функции.

Рассмотрим теперь подробнее спиновые функции S_a и S_s. Поскольку мы игнорируем взаимодействие спинов, каждую функцию можно было бы написать в виде произведения спиновых функций, рассмотренных в § 60 (60.6), (60.6′), относящихся к каждому электрону в отдельности, т. е. в виде

$$S(s_{z1}, s_{z2}) = S_{\alpha 1}(s_{z1})\, S_{\alpha 2}(s_{z2}), \quad (121.11)$$

где значки α_1 и α_2 и указывают, как направлен спин электрона — по оси OZ или против нее. Но функция (121.11) не является ни симметричной, ни антисимметричной функцией спинов электро-

---

[1]) Утверждение (121.6) справедливо и в тех условиях, когда спиновым взаимодействием не пренебрегают. Дальнейшее, напротив, базируется на приближении (121.5).

нов. Легко, однако, построить из функций (121.11) антисимметричные функции S_a и симметричные S_s.

Рассмотрим сначала случай, когда спины электронов противоположны друг другу. Тогда волновая функция (121.11) имеет вид

$$S'(s_{z1}, s_{z2}) = S_{+1/2}(s_{z1})\, S_{-1/2}(s_{z2}), \qquad (121.12)$$

но возможно и другое состояние, когда спин первого электрона противоположен оси OZ, а спин второго — направлен по оси OZ:

$$S''(s_{z1}, s_{z2}) = S_{-1/2}(z_{z1})\, S_{+1/2}(s_{z2}). \qquad (121.12')$$

Оба состояния отвечают суммарному спину по оси OZ, равному нулю, и оба принадлежат одной и той же энергии E. Поэтому этой же энергии может принадлежать и любая суперпозиция этих состояний. Среди них единственная, описываемая антисимметричной функцией S_a, имеет вид [1])

$$S_a(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[S_{+1/2}(s_{z1})\, S_{-1/2}(s_{z2}) - S_{-1/2}(s_{z1})\, S_{+1/2}(s_{z2})]. \qquad (121.13)$$

Таким образом, мы определили вид антисимметричной спиновой функции. Если спины электронов параллельны, то антисимметричные состояния, очевидно, невозможны. В этом случае мы можем иметь следующие состояния спина электронов:

$$S'_s(s_{z1}, s_{z2}) = S_{+1/2}(s_{z1})\, S_{+1/2}(s_{z2}), \qquad (121.14)$$

$$S''_s(s_{z1}, s_{z2}) = S_{-1/2}(s_{z1})\, S_{-1/2}(s_{z2}). \qquad (121.14')$$

Эти состояния с самого начала симметричны по спину электронов. Кроме того, из функций (121.12), (121.12′) можно образовать еще одну симметричную в спинах электронов функцию, именно,

$$S'''_s(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[S_{+1/2}(s_{z1})\, S_{-1/2}(s_{z2}) + S_{-1/2}(s_{z1})\, S_{+1/2}(s_{z2})]. \qquad (121.14'')$$

Таким образом, мы имеем всего три симметричные по спину функции S'_s, S''_s и S'''_s. Первые две относятся к суммарному спину 1, но в состоянии S'_s спин направлен по оси OZ, а в состоянии S''_s — против оси OZ. Несколько менее ясно то обстоятельство, что состояние S'''_s также относится к суммарному спину 1, но только он ориентирован перпендикулярно оси OZ. В этом можно убедиться

---

[1]) Множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$ присоединен из соображений нормировки S_a к 1. В самом деле, функции $S_{\pm 1/2}(s_z)$ нормированы к 1 (согласно (60.7). Если мы образуем произведение

$$S^*_a(s_{z1}, s_{z2})\, S_a(s_{z1}, s_{z2})$$

и просуммируем по обоим спинам $s_{z1} = \pm\frac{\hbar}{2}$, $s_{z2} = \pm\frac{\hbar}{2}$, то мы, как легко убедиться, пользуясь (60.7), получим 1 (см. также § 106).

проще всего следующим образом. Мы берем в качестве спиновых переменных проекции спина на ось OZ. Если речь идет о состоянии, в котором спин ориентирован перпендикулярно к оси OZ, то эти переменные s_{z1} и s_{z2} должны иметь неопределенное значение $\pm\frac{\hbar}{2}$, т. е. состояние со спином, перпендикулярным к оси OZ, должно записываться в s_{z1} и s_{z2} переменных так, чтобы фигурировали все возможные значения s_{z1} и s_{z2}. Кроме того, мы ищем состояние, симметричное в спинах. Тогда (121.14″) есть единственный способ написать волновую функцию этого состояния [1]). На рис. 88 приведено схематически расположение спинов для найденных нами состояний.

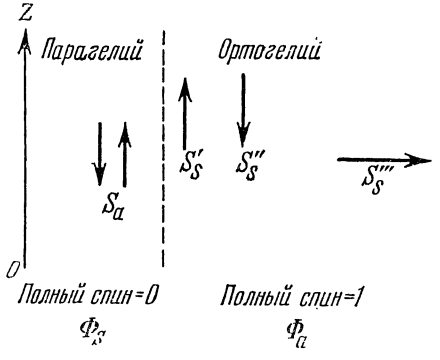


Рис. 88. Схема сложения спинов двух электронов.

На схеме отменены принятые в тексте обозначения волновых функций соответствующих состояний.

Таким образом, состояния, симметричные в координатах центров тяжести электронов Φ_s, суть состояния с суммарным спином электронов, равным нулю. Состояния, антисимметричные в координатах центров тяжести электронов Φ_a, суть состояния с параллельными спинами электронов (суммарный спин равен 1). Таких состояний имеется три соответственно трем квантовым ориентациям суммарного спина. Уровни атома гелия распадаются поэтому на два класса: на *уровни с антипараллельными спинами* и на *уровни с параллельными спинами*.

---

[1]) Утверждение о принадлежности состояний S'_S, S''_S и S'''_S к спину 1 (сложение спинов электронов) может быть проверено прямым вычислением. Если обозначить операторы спинов электронов, определяемые матрицами (59.12), через $\hat{s}_1$ и $\hat{s}_2$, то оператор полного спина представится матрицей

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1\hat{s}_2.$$

Собственная функция S оператора $\hat{s}^2$ должна удовлетворять уравнению

$$\hat{s}^2 \cdot S = \hbar^2 l_s (l_s + 1) \cdot S,$$

где l_s — число, определяющее полный спин. Из этого уравнения можно убедиться, что l_s имеет всего два значения: $l_s = 0$ (антипараллельные спины) или $l_s = 1$ (параллельные спины). Далее непосредственной подстановкой в это же уравнение S'_S, S''_S и S'''_S можно убедиться, что эти функции суть функции, принадлежащие $l_s = 1$.

Простые выкладки, нужные для доказательства этих предложений, предоставляем сделать самому читателю.

Если мы учтем, что от ориентации спина по отношению к орбитальному движению хотя очень мало, но все же зависит энергия квантового уровня, то мы должны будем прийти к заключению, что уровни с антипараллельными спинами будут одиночные (синглетные), а уровни с параллельными спинами будут *распадаться на три близких* соответственно трем возможным ориентациям суммарного спина относительного магнитного поля, создаваемого орбитальным движением. Таким образом, эти уровни будут тройные (триплетные)[1]).

Самым замечательным свойством этих двух классов состояний гелия является то, что между ними невозможны (почти невозможны) квантовые переходы. В самом деле, спиновые взаимодействия очень малы, и если ими пренебречь, то гамильтониан электронов атома гелия, даже при действии внешних полей, например светового поля, будет симметричным относительно координат электронов, так как внешнее поле одинаково действует на оба электрона. Таким образом,

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \tag{121.15}$$

Изменение волновой функции $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)$ за время dt дается уравнением Шредингера, которое мы напишем в виде

$$d_t\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t) = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)\,dt \tag{121.16}$$

подобно тому, как мы это делали в § 115. Если $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)$ есть в какой-то момент симметричная функция координат электронов $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, то приращение этой функции $d_t\Psi$, согласно (121.16) и ввиду (121.15), будет также симметричным. Подобным же образом, если $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)$ антисимметрична, то и приращение будет антисимметричным. Следовательно, симметричное в координатах состояние остается симметричным при всех возможных изменениях. Равным образом, антисимметричное состояние также остается антисимметричным. Следовательно, невозможны переходы из состояний Ψ_{I} (121.10) в состояния Ψ_{II} (121.10′) и обратно.

Заметим, что следует иметь в виду отличие доказанной сейчас теоремы от общей теоремы § 115. Функции Ψ_{I} и Ψ_{II} являются антисимметричными функциями в частицах, поэтому между состояниями Ψ_{I} и Ψ_{II} с точки зрения общей теоремы § 115 возможны переходы. Мы доказываем сейчас невозможность перехода между Ψ_{I} и Ψ_{II} при условии, что не учитывается взаимодействие со спином. Поскольку эти взаимодействия все же существуют, то переходы между Ψ_{I} и Ψ_{II} на самом деле возможны, но ввиду малости взаимодействия со спином они будут очень маловероятны.

[1]) Расчет величины этого расщепления см. в книге Г. Бете, Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960, § 40.

В качестве иллюстрации приведем оценки для действия световой волны. Энергия взаимодействия световой волны с зарядом электрона, по порядку величины, будет равна

$$W' = e\mathscr{E}a,$$

где a — размеры атома, e — заряд электрона, а $\mathscr{E}$ — электрическое поле световой волны (ea есть электрический момент атома). Взаимодействие же световой волны с магнитным моментом электрона, по порядку величины, равно произведению магнитного момента электрона $\frac{e\hbar}{2\mu c}$ на магнитное поле волны $\mathscr{H}$:

$$W'' = \frac{e\hbar}{2\mu c}\mathscr{H};$$

так как $\mathscr{E}$ и $\mathscr{H}$ в световой волне равны, то

$$\frac{W''}{W'} \approx \frac{\hbar}{2\mu ca}.$$

$\hbar/a$ есть, по порядку величины, импульс электрона в атоме, а $\hbar/\mu a$ — его скорость v. Итак,

$$\frac{W''}{W'} \approx \frac{v}{c}.$$

Это отношение составляет менее 1/100. Поэтому весьма маловероятно, что свет вызовет переход, при котором изменится направление спина электрона [1]). Иными словами, будут преобладать переходы без изменения спина, т. е. переходы между состояниями с одинаковой симметрией в координатах электронов. Это и утверждает только что доказанная теорема.

Следовательно, если гелий находится в состоянии с параллельными спинами (антисимметричное в координатах состояние), то весьма маловероятно, чтобы его состояние изменилось на состояние с антипараллельными спинами (симметричное в координатах), и наоборот. Положение вещей таково, как если бы существовало два сорта гелия — с параллельными и с антипараллельными спинами. Первый сорт гелия называют *ортогелием*, а второй — *парагелием* (см. схему на рис. 89). Для того чтобы перевести один сорт гелия в другой, нужно изменить направление спина одного из электронов. Ввиду малости магнитного момента спина это изменение произвести весьма трудно. Видно, что энергетически нижнее состояние гелия должно быть состоянием парагелия. В самом деле, мы неоднократно указывали на то, что нижнее состояние характеризуется волновой функцией без узлов. Но антисимметричная функция $\Phi_a(r_1, r_2)$ имеет узел (узловую поверхность при

[1]) Следует еще учесть, что вероятность перехода пропорциональна квадрату энергии возмущения, поэтому отношение вероятностей будет 10^{-4}.

$r_1 = r_2$). В самом деле,

$$\Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Phi_a(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1);$$

при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ получаем

$$\Phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\Phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}),$$

т. е. $\Phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 0$. Поэтому функцией нижнего состояния должна быть симметричная функция $\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Следовательно, это будет состояние, антисимметричное в спинах, т. е. состояние парагелия. Таким образом, *гелий в нормальном состоянии есть парагелий*.

В связи с этим возникает вопрос: как получить ортогелий? Если освещать светом, то практически будут получаться возбужденные состояния опять-таки с антипараллельными спинами, т. е.

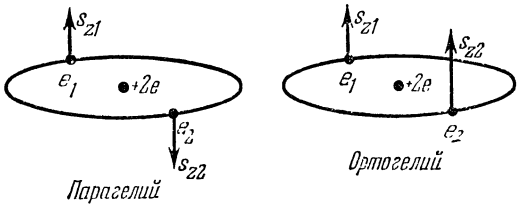


Рис. 89. Расположение спинов в орто- и парагелии.

парагелий. Таким путем мы не добьемся никакого результата. Иначе обстоит дело, если бомбардировать гелий электронами. В этом случае мы имеем дело с тремя одинаковыми частицами: два электрона атома гелия и один падающий извне. Поэтому данный нами анализ состояний для двух одинаковых частиц будет в этом случае непригоден. Физически дело сводится к тому, что падающий электрон может стать на место атомного, а атомный вылететь из атома. Так как в пучке падающих электронов есть электроны со всяким направлением спина, то в результате такого обмена в атоме могут оказаться электроны с одинаково направленным спином: парагелий превратится в ортогелий.

Доказательство существования двух гелиев (точнее, двух классов состояний гелия) позволило полностью истолковать всю совокупность спектроскопических данных, относящихся к спектру гелия и к его поведению в различных условиях. На рис. 90 мы приводим схему уровней атома гелия. В парагелии суммарный спин равен нулю. Мультиплетная структура отсутствует. Линии являются одиночными (синглетными). Соответствующие термы обозначаются буквами, с присоединением слева вверху значка 1 (например: ^1S, ^1P). Напротив, термы ортогелия распадаются на три, близких между собою. Спектральные линии ортогелия соответственно этому расщеплению уровней состоят из трех близких

линий (триплеты). Термы ортогелия обозначаются присоединением слева вверху значка 3 (триплет), например, ^3S, ^3P. На рис. 90

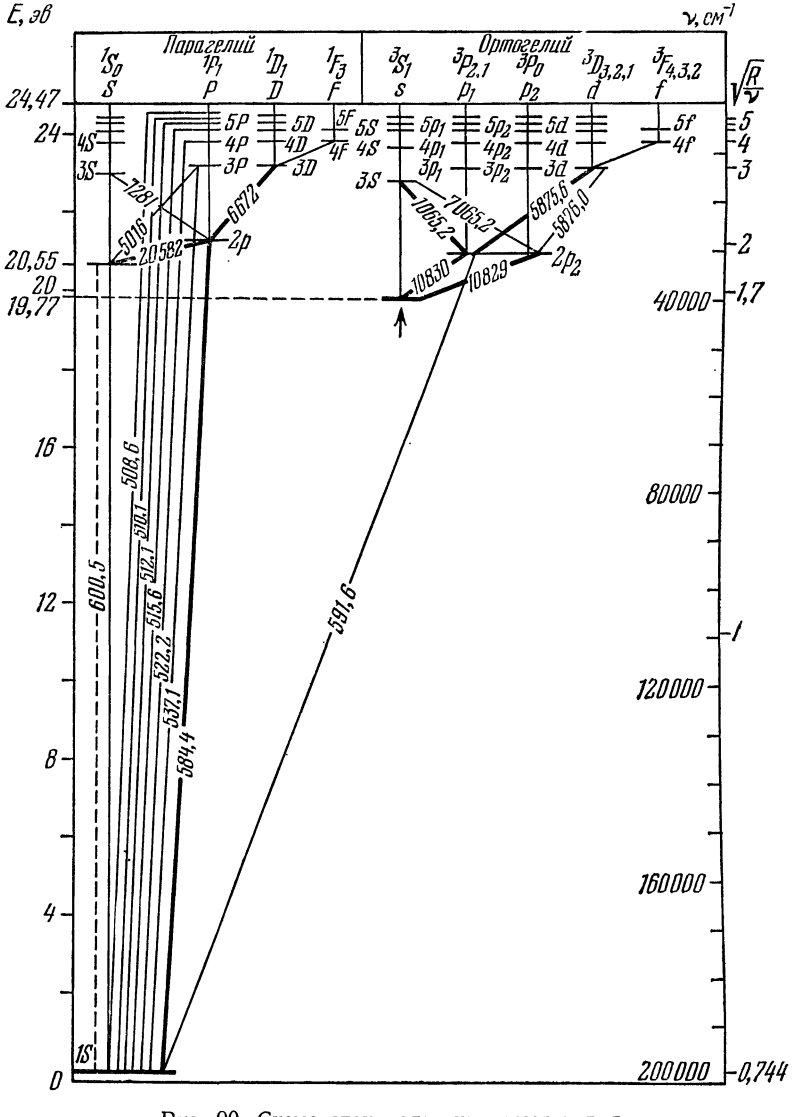


Рис. 90. Схема спектральных термов гелия.

отмечено состояние ортогелия 2^3S как *метастабильное*. Дело в том, что это состояние есть низшее состояние ортогелия. Переход в нижнее состояние есть переход в состояние 1^1S парагелия

и связан с изменением направления спина. Он маловероятен, и атом гелия, оказавшийся в таком состоянии, будет находиться в нем весьма долго, несмотря на наличие запаса энергии в 19,77 *эв*.

На этом мы закончим качественный анализ состояний атома Не и перейдем к приближенной количественной теории.

§ 122. Приближенная количественная теория атома гелия

Для расчета квантовых уровней атома гелия мы применим метод, который хотя и не является лучшим с точки зрения достигаемой точности расчетов, но зато отличается простотой и наглядностью. Уравнение Шредингера для определения квантовых уровней атома Не и волновых функций стационарных состояний имеет вид

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2})\,\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}). \quad (122.1)$$

Так как мы пренебрегаем спиновыми взаимодействиями, то это уравнение, пользуясь (121.5), можно сократить на $S(s_{z1}, s_{z2})$. Тогда мы получим

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (122.2)$$

причем оператор полной энергии дается формулой (121.4). Этот оператор можно написать в виде

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \hat{W}(\mathbf{r}_{12}), \quad (122.3)$$

где

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2), \quad (122.4)$$

$$\hat{W}(\mathbf{r}_{12}) = \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (122.5)$$

Оператор $H_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ есть оператор полной энергии двух электронов в поле ядра без взаимодействия их между собой. $\hat{W}(\mathbf{r}_{12})$ есть энергия взаимодействия электронов. Наше приближение будет заключаться в том, что эту энергию взаимодействия мы будем рассматривать как малую поправку и в качестве нулевого приближения будем брать движение невзаимодействующих электронов в поле ядра [1]).

Волновые функции и квантовые уровни для такого движения известны, так как это есть движение в кулоновском поле. Пусть первый электрон находится в состоянии $\psi_n(\mathbf{r}_1)$, энергия E_n, а

---

[1]) В конце концов оказывается, что энергия взаимодействия не очень мала (поэтому приближение не является особенно хорошим), но все же она меньше разности энергии низших уровней примерно в три раза.

второй электрон — в состоянии $\psi_m(\mathbf{r}_2)$, энергия E_m. Тогда в качестве функции нулевого приближения, принадлежащей энергии E_n+E_m, можно взять

$$\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2). \tag{122.6}$$

В самом деле,

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2)\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) = \\ = E_n\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + E_m\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2),$$

т. е.

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (E_n+E_m)\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{122.7}$$

Однако энергии E_n+E_m принадлежит, очевидно, и другое состояние, когда первый электрон находится в состоянии E_m, а второй в состоянии E_n. Волновая функция этого состояния есть

$$\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2). \tag{122.6'}$$

Подобно тому как мы нашли (122.7), мы найдем, что

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (E_n+E_m)\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{122.7'}$$

Таким образом, уровню E_n+E_m невозмущенной системы принадлежат два состояния ψ_1 и ψ_2, отличающихся обменом состояний электронов (1) и (2). Мы имеем дело с вырождением. Это вырождение называют *обменным*. Согласно общей теории возмущений (§ 69) правильная волновая функция нулевого приближения должна быть суперпозицией вырожденных состояний [1])

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_1\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + c_2\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{122.8}$$

Амплитуды c_1 и c_2 и квантовые уровни E возмущенной системы определятся из основных уравнений теории возмущения. Так как мы ограничиваемся рассмотрением двукратного обменного вырождения (функции ψ_1 и ψ_2), то мы можем прямо применить теорию для двукратного вырождения, изложенную в § 69. Для определения амплитуд c_1 и c_2 тогда получаются уравнения (69.5), которые в нашем случае имеют вид

$$\left.\begin{aligned}(E^0_{nm} + W_{11} - E)c_1 + W_{12}c_2 = 0,\\ W_{21}c_1 + (E^0_{nm} + W_{22} - E)c_2 = 0,\end{aligned}\right\} \tag{122.9}$$

---

[1]) Строго говоря, мы должны были бы снабдить волновые функции ψ_n тремя индексами (n, l, m), ибо, как мы знаем, уровню E_n принадлежит всего n^2 различных состояний (вырождение в кулоновском поле!). Соответственно этому для правильного расчета уровней He в качестве функции нулевого приближения следует брать суперпозицию состояний, отличающихся не только обменом электронов, как мы это сделали, но и всех состояний, принадлежащих уровням E_n и E_m и отличающихся вращательными моментами и их ориентациями. Мы, однако, будем вести расчет так, как если бы уровни E_n не были вырождены. Это делается только для того, чтобы выявить особенности задачи, вытекающие исключительно из того факта, что мы имеем дело с двумя одинаковыми частицами.

где E^0_{nm} есть энергия невозмущенного движения

$$E^0_{nm} = E_n + E_m \tag{122.10}$$

(в обозначениях § 69 индексы n, m обозначены одной буквой k), а величины W_{11}, W_{12}, W_{22}, W_{21} суть матричные элементы энергии возмущения W (см. (69.9)). Так как в (69.6) имеется в виду интегрирование по всем переменным, от которых зависят волновые функции, то в нашем случае формулы (69.9) получают вид

$$W_{11} = \int \psi_1^* W \psi_1 \, dv_1 \, dv_2, \tag{122.11}$$

$$W_{12} = \int \psi_1^* W \psi_2 \, dv_1 \, dv_2, \tag{122.11'}$$

где $dv_1 = dx_1 \, dy_1 \, dz_1$, $dv_2 = dx_2 \, dy_2 \, dz_2$, а W есть энергия возмущения (122.5).

Уровни энергии возмущенной системы E определяются из векового уравнения (69.7), которое полностью сохраняет свой вид

$$\begin{vmatrix} W_{11} - \varepsilon & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \tag{122.12}$$

где в теперешних обозначениях поправка к энергии равна

$$\varepsilon = E - E^0_{nm} = E - (E_n + E_m). \tag{122.13}$$

Прежде чем решать это уравнение, установим некоторые специальные особенности матричных элементов (122.11). Подставляя в (122.11), (122.11'), вместо ψ_1 и ψ_2 и их значения из (122.6) и W из (122.5), мы получаем

$$W_{11} = e^2 \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2 \, |\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} \, dv_1 \, dv_2 = W_{22}. \tag{122.14}$$

Далее, легко заметить, что W_{12} равно W_{21}. В самом деле,

$$W_{12} = e^2 \int \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}_1) \, \psi_m(\mathbf{r}_1) \, \psi_n(\mathbf{r}_2) \, \psi_m^*(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \, dv_1 \, dv_2, \tag{122.15}$$

с другой стороны,

$$W_{21} = \int \psi_2^* W \psi_1 \, dv_1 \, dv_2 =$$

$$= e^2 \int \frac{\psi_m^*(\mathbf{r}_1) \, \psi_n(\mathbf{r}_1) \, \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \, \psi_m(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \, dv_1 \, dv_2. \tag{122.6}$$

Так как переменные интегрирования $\mathbf{r}_1(x_1, y_1, z_1)$ и $\mathbf{r}_2(x_2, y_2, z_2)$ пробегают одни и те же значения, то мы можем заменить x_1, y_1, z_1 на x_2, y_2, z_2, а x_2, y_2, z_2 на x_1, y_1, z_1 (это просто новое обозначение), и так как $r_{12} = r_{21}$, то при такой замене W_{12} просто совпадает с W_{21}. Следовательно,

$$W_{12} = W_{21} = W_{12}^* = W_{21}^*, \tag{122.17}$$

т. е. величины W_{12} действительны. Мы положим

$$W_{11} = W_{22} = K, \quad W_{12} = W_{21} = A, \tag{122.18}$$

K и A суть действительные величины. В этих обозначениях вековое уравнение (122.12) принимает вид

$$\begin{vmatrix} K-\varepsilon & A \\ A & K-\varepsilon \end{vmatrix} = 0, \tag{122.19}$$

откуда получаем

$$(K-\varepsilon)^2 = A^2, \quad \varepsilon = K \pm A. \tag{122.20}$$

Уравнения (122.9) с помощью новых обозначений запишутся в виде

$$(K-\varepsilon)\, c_1 + A c_2 = 0, \quad (K-\varepsilon)\, c_2 + A c_1 = 0. \tag{122.9'}$$

Подставляя сюда первый корень (ε) из (122.20), находим $c_1 = c_2$. Подставляя второй корень ε, находим $c_1 = -c_2$. Следовательно, решение (122.8) будет

$$\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2), \quad E_s = E_n + E_m + K + A, \tag{122.21}$$

$$\Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2), \quad E_a = E_n + E_m + K - A \tag{122.22}$$

$\left(\text{множитель } \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ введен для нормировки}\right)$.

Таким образом, благодаря обменному вырождению получается два рода состояний: симметричные Φ_s и антисимметричные Φ_a (напомним, что, согласно (122.6) и (122.6'), при перестановке координат электронов ψ_1 переходит в ψ_2). Существование этих двух родов состояний находится в полном согласии с общей теорией § 115. Мы знаем, что первые состояния суть состояния парагелия, а вторые — состояния ортогелия. Формулы (122.21) и (122.22) суть, следовательно, приближенные выражения для функций пара- и ортогелия.

Излагая качественную теорию атома гелия, мы указали на то, что нормальное состояние должно описываться симметричной функцией (парагелий). Этот результат также содержится в решениях (122.21) и (122.22). В самом деле, нижнему уровню E_1 принадлежит лишь одна волновая функция $\psi_{100}(\mathbf{r}_1)$. Поэтому, чтобы образовать нижнее состояние атома гелия, имеется лишь одна возможность — поместить второй электрон в это же состояние (отсюда, уже из элементарного понимания принципа Паули, следует, что второй электрон должен иметь спин, противоположный спину первого). Следовательно, в нижнем состоянии $\psi_1 = \psi_2$ и $\Phi_a = 0$. Таким образом, для нижнего состояния имеем единственное решение

$$\Phi_s = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\, \psi_{100}(\mathbf{r}_2), \tag{122.23}$$

$$E = 2E_1 + K + A. \tag{122.23'}$$

Разность энергии пара- и ортосостояний, согласно (122.21) и (122.22), равна $2A$. Следовательно, система уровней гелия распадается на две энергетически различные системы уровней пара- и ортогелия. Каждому уровню атома гелия E_n+E_m, которые получаются без учета взаимодействия электронов, соответствуют при учете взаимодействия два уровня — уровень парагелия E_n+E_m+K+A и уровень ортогелия E_n+E_m+K-A. Так, например, если один электрон находится в нижнем состоянии E_1, а второй в следующем верхнем E_2 (энергия E_1+E_2), то, учитывая обмен электронов и их взаимодействие, мы получим два уровня: E_1+E_2+K+A и E_1+E_2+K-A. Это расщепление, а также уровень $2E_1+K+A$ изображены на диаграмме рис. 91. Эта диаграмма дает менее многообразное расщепление, чем приведенное в полной спектроскопической схеме рис. 90. Это объясняется тем, что мы игнорировали (для простоты) то обстоятельство, что уровни невозмущенной проблемы (например, E_2) вырождены (кроме первого). Более полный расчет показал бы, что расщепление уровней получается не только благодаря обменному вырождению, но и благодаря снятию «l»-вырождения. Последнее ясно уже из того, что «l»-вырождение существует только в кулоновском поле ядра. Присутствие второго электрона неминуемо должно его снять. Учет этого снятия «l»-вырождения дает более богатую картину расщепления уровней, совпадающую со схемой рис. 90.

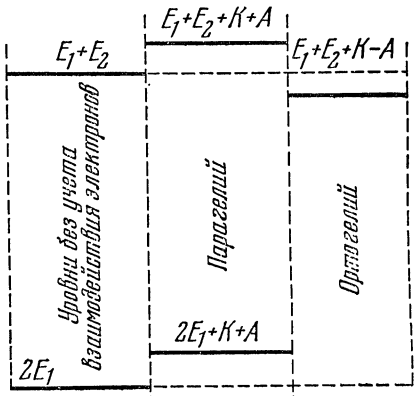


Рис. 91. Схема обменного расщепления уровней гелия.

Отсылая читателя, интересующегося вычислительными вопросами, к специальной литературе [1]), ограничимся здесь указанием на положение дел с теоретическим расчетом уровней Не. Расчеты гелия по методу, изложенному выше, приводят к далеко не идеальному согласию с опытом. Именно, поправка ε отличается на $10-20\%$ от той, которая следует из экспериментальных измерений. В настоящее время существуют гораздо более совершенные методы расчета. Хиллераас получил (в восьмом приближении) значение для основного уровня гелия (ионизационный

[1]) См. Г. Бете и Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960, §§ 23 — 37; Г. Бете, Квантовая механика, «Мир», 1965, стр. 49—57.

потенциал), величину $I = 198\,308\ см^{-1}$ (мы приводим величину энергии в обратных сантиметрах, как это принято в спектроскопии), в то время как экспериментальное значение ионизационного потенциала Не равно $I = 198\,298 \pm 6\ см^{-1}$. Совпадение теории и эксперимента поразительное, особенно если иметь в виду, что в расчет не входят никакие произвольные постоянные, которые можно было бы «подгонять» к опытным данным.

Вычисление возбужденных термов благодаря «l»-вырождению гораздо сложнее, и достигнутая там точность значительно меньше приведенной для основного терма.

§ 123. Обменная энергия

Рассмотрим теперь подробнее значение поправки $\varepsilon = K + A$, обусловленной кулоновским взаимодействием электронов. Для этого вместо волновых функций ψ_n и ψ_m введем новые величины

$$\rho_{nn}(\mathbf{r}_1) = -e\,|\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2, \qquad \rho_{mm}(\mathbf{r}_2) = -e\,|\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2, \tag{123.1}$$

$$\rho_{mn}(\mathbf{r}_1) = -e\psi^*_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_1), \quad \rho^*_{mn}(\mathbf{r}_2) = -e\psi_m(\mathbf{r}_2)\psi^*_n(\mathbf{r}_2). \tag{123.2}$$

Первые две имеют простой физический смысл. Именно, $\rho_{nn}(\mathbf{r}_1)$, очевидно, означает среднюю плотность электрического заряда в точке $\mathbf{r}_1$, создаваемую электроном, находящимся в состоянии $\psi_n(\mathbf{r}_1)$. Подобным же образом $\rho_{mm}(\mathbf{r}_2)$ означает среднюю плотность электрического заряда в точке $\mathbf{r}_2$, создаваемого электроном, находящимся в состоянии $\psi_m(\mathbf{r}_2)$.

Две последние величины $\rho_{mn}(\mathbf{r}_1)$ и $\rho_{mn}(\mathbf{r}_2)$ не имеют такого простого смысла. Это — плотности зарядов, обусловленные тем, что каждый из электронов может находиться частью в состоянии $\psi_n(\mathbf{r}_1)$, частью в состоянии $\psi_m(\mathbf{r}_2)$. Мы будем называть их *обменными плотностями*. Эти величины могут быть комплексными, поэтому название «плотность заряда» употребляется здесь весьма формально. С помощью введенных плотностей величина K на основании (122.18) и (122.14) может быть написана в виде

$$K = \int \frac{\rho_{nn}(\mathbf{r}_1)\,\rho_{mm}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}\,dv_1\,dv_2, \tag{123.3}$$

а величина A на основании (122.8) и (122.15) в виде

$$A = \int \frac{\rho_{mn}(\mathbf{r}_1)\,\rho^*_{mn}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}\,dv_1\,dv_2. \tag{123.4}$$

Величина K имеет простое и наглядное значение. В самом деле, интеграл в (123.3) есть не что иное, как взаимная кулоновская энергия двух зарядов, один из которых распределен в пространстве с плотностью ρ_{nn}, а второй — с плотностью ρ_{mm}. Образно мы могли бы истолковать эту энергию как энергию кулоновского

взаимодействия двух электронов, заряды которых размазаны в пространстве. Поэтому эту часть энергии взаимодействия электронов называют кулоновской (в узком смысле слова). Другая часть (A) не может быть наглядно истолкована. Формально величину A можно рассматривать как электростатическую энергию двух зарядов, распределенных с плотностями ρ_{mn} и ρ^*_{mn}. Эту часть энергии взаимодействия электронов называют обменной энергией. В этом смысле говорят, что энергия взаимодействия двух электронов состоит из двух частей — кулоновской K и обменной A.

На самом деле следует иметь в виду, что как K, так и A обусловлены кулоновским взаимодействием (при $e=0$ и $K=0$, и $A=0$). Различие между кулоновской энергией (в узком смысле слова) и обменной A основано на приближенном представлении функций системы Φ_a и Φ_s в виде $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \pm \psi_2)$. Тем не менее это разделение энергии взаимодействия на кулоновскую и обменную части оказывается очень плодотворным и поэтому получило право на существование.

Согласно теории возмущений поправка к энергии ε должна просто равняться средней энергии возмущения в соответствующем состоянии. Это утверждение легко проверить для рассматриваемого нами случая. Энергией возмущения является кулоновская энергия взаимодействия электронов $\frac{e^2}{r_{12}}$. Чтобы вычислить среднее значение этой энергии в некотором состоянии $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, нужно умножить $\frac{e^2}{r_{12}}$ на вероятность положения первого электрона в области dv_1 и второго в области dv_2, т. е. на $|\Phi|^2 dv_1 dv_2$, и проинтегрировать по всем возможным положениям электронов, т. е. вычислить интеграл

$$\overline{\frac{e^2}{r_{12}}} = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Phi|^2 dv_1 dv_2. \qquad (123.5)$$

Подставляя Φ_a или Φ_s из (122.21) и (122.22) вместо Φ, мы находим

$$\overline{\frac{e^2}{r_{12}}} = \frac{1}{2}\int \frac{e^2}{r_{12}} (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 \pm \psi_1\psi_2^* \pm \psi_1^*\psi_2)\, dv_1 dv_2, \qquad (123.6)$$

что в силу (122.6) и (122.6′) равно

$$\overline{\frac{e^2}{r_{12}}} = K \pm A, \qquad (123.6')$$

т. е. поправка ε есть просто *средняя энергия кулоновского взаимодействия электронов в состоянии* Φ_s *или* Φ_a.

Этот расчет позволяет нам глубже взглянуть на происхождение обменной энергии. Величина $|\psi_1|^2 dv_1 dv_2$ есть вероятность того, что первый электрон находится в области dv_1 и в состоянии n, а второй — в области dv_2 и в состоянии m. Аналогично величина $|\psi_2|^2 dv_1 dv_2$ есть вероятность того, что первый электрон находится в области dv_1 и в состоянии m, а второй — в области dv_2 и в состоянии n. Если бы состояния ψ_1 и ψ_2 были независимы, то мы получили бы, что вероятность первому электрону находиться в области dv_1, а второму — в области dv_2, независимо от того, в каких состояниях эти электроны находятся, равна (считая ψ_1 и ψ_2 равновероятными)

$$dP_{12} = \frac{1}{2}(|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2)\, dv_1\, dv_2. \tag{123.7}$$

На самом деле состояния ψ_1 и ψ_2 оказываются не независимыми, и фактически реализующееся состояние есть

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \pm \psi_2). \tag{123.8}$$

Волновые функции ψ_1 и ψ_2 находятся при этом в определенных фазовых соотношениях, и мы получаем в выражении для вероятности нахождения частиц в областях dv_1 и dv_2 интерференционный член

$$dP'_{12} = |\Phi|^2 dv_1\, dv_2 = dP_{12} \pm (\psi_1\psi_2^* + \psi_1^*\psi_2)\, dv_1\, dv_2, \tag{123.9}$$

который и приводит к существованию обменной энергии.

Легко видеть, что обменная энергия вовсе не связана специально с кулоновским взаимодействием электронов. Предположив любое другое взаимодействие наших частиц $W(r_{12})$, мы все равно получили бы среднюю энергию $\overline{W(r_{12})}$ в виде двух частей: энергии W, которая получилась бы, если бы в (123.3) вместо $\frac{e^2}{r_{12}}$ ввести $W(r_{12})$, и обменной энергии A, которая получилась бы из (123.4), если опять-таки вместо $\frac{e^2}{r_{12}}$ ввести туда $W(r_{12})$. Таким образом, всякое классическое взаимодействие $W(r_{12})$ двух одинаковых частиц ведет к обменной энергии.

Обменная энергия не имеет никаких аналогов в классической механике. Открытие ее существования является одним из фундаментальных и новых результатов квантовой теории.

Название «обменная энергия» выяснится гораздо полнее, если мы рассмотрим состояния Φ, в которых распределение частиц по состояниям n и m фиксировано. Для этого обратимся к временной зависимости состояний Φ_a и Φ_s. Так как это —

стационарные состояния, то

$$\left.\begin{aligned}\Phi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1+\psi_2)\,e^{-\frac{i}{\hbar}(E^0+K+A)\,t},\\ \Phi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1-\psi_2)\,e^{-\frac{i}{\hbar}(E^0+K-A)\,t}.\end{aligned}\right\} \tag{123.10}$$

Обозначим

$$\omega_0 = \frac{E^0+K}{\hbar},\quad \delta = \frac{A}{\hbar} \tag{123.11}$$

и рассмотрим вместо Φ_s и Φ_a состояние, являющееся их суперпозицией (это будет уже не стационарное состояние):

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_s+\Phi_a) = \\ = \frac{1}{2}e^{-i\omega_0 t}\left[\psi_1(e^{-i\delta t}+e^{i\delta t})+\psi_2(e^{-i\delta t}-e^{i\delta t})\right], \tag{123.12}$$

или

$$\Phi = c_1(t)\,\psi_1 + c_2(t)\,\psi_2, \tag{123.13}$$

где

$$c_1(t) = e^{-i\omega_0 t}\cos\delta t,\quad c_2(t) = ie^{-i\omega_0 t}\sin\delta t. \tag{123.14}$$

Согласно статистическому значению амплитуд c_1 и c_2 величина $|c_1|^2$ есть вероятность нахождения системы в состоянии ψ_1 (т. е. первый электрон в n, а второй в m), а $|c_2|^2$ — вероятность того, что система находится в состоянии ψ_2 (т. е. первый электрон в m, а второй в n). Имеем

$$|c_1(t)|^2 = \cos^2\delta t,\quad |c_2(t)|^2 = \sin^2\delta t, \tag{123.15}$$

отсюда взятое нами состояние Φ (123.12) таково, что при $t=0$ первый электрон находится в состоянии ψ_n, второй в состоянии ψ_m. Спустя время $\tau = \frac{\pi}{2\delta}$ получим $|c_1|^2 = 0$, $|c_2|^2 = 1$, т. е. первый электрон перейдет в состояние ψ_m, а второй в ψ_n — произойдет обмен состояниями. На основании (123.11) мы видим, что это время обмена можно выразить через обменную энергию. Именно, мы получаем, что

$$\tau = \frac{\pi\hbar}{2A}. \tag{123.16}$$

Отсюда следует важный вывод: *время обмена состояниями обратно пропорционально обменной энергии.*

Интересно посмотреть те условия, при которых обменная энергия столь мала, а время обмена столь велико, что обменом можно совсем пренебречь. Обменная энергия зависит от плотности $\rho_{mn}(\mathbf{r}) = \psi_m^*(\mathbf{r})\,\psi_n(\mathbf{r})$, следовательно, она зависит от того, насколько

перекрываются функции состояний ψ_m и ψ_n. Если $\psi_m = 0$ там, где $\psi_n \neq 0$, или $\psi_m \neq 0$ там, где $\psi_n = 0$, то $\rho_{mn} = 0$ и обменная энергия вовсе отсутствует. Этот крайний случай является, однако, идеализацией. Тем не менее мы можем вывести из него важное заключение: если состояния ψ_m и ψ_n таковы, что $|\psi_m|^2$ и $|\psi_n|^2$ сосредоточены в разных частях пространства, то обменная энергия мала (стремится к нулю).

Допустим теперь, что состояния ψ_n суть состояния электрона в атоме, но энергии E_n и E_m предположим сильно отличающимися: $E_m \gg E_n$. Тогда функция ψ_n сосредоточена в области, очень близкой к ядру, а ψ_m довольно широко распространяется от ядра. Так как обе функции нормированы к 1, то это означает, что ψ_m мало там, где ψ_n заметно велико. Следовательно, плотность ρ_{mn} опять-таки мала. Таким образом, обменная энергия мала и обменом можно пренебречь, если идет речь либо об обмене состояниями, сосредоточенными в разных частях пространства, либо об обмене состояниями, сильно отличающимися по энергии.

Последнее обстоятельство оправдывает, например, то, что во многих случаях можно пренебречь обменом оптического электрона с электронами внутренних оболочек.

§ 124. Квантовая механика атома и периодическая система элементов Менделеева

Открытый Менделеевым периодический закон является важнейшим законом природы. Он составляет основу не только химии, но и вообще всей современной атомной и ядерной физики.

Теория этого закона далеко еще не завершена. Проблема структуры атомных ядер находится еще в зачаточном состоянии, а между тем именно ядро атома определяет полностью структуру его электронной оболочки, и вместе с тем — химические и физические свойства атома в целом. Однако если рассматривать характеристики атомных ядер как данные из опыта, то квантовая механика позволяет понять периодичность в структуре электронных оболочек атомов, исходя из теории движения системы электронов в электрическом поле ядра. Таким образом, для выяснения природы периодичности можно ограничиться расчетом движения электронов в атомах, исходя из заданной массы ядра и его заряда. Поставленная таким образом задача представляется все же еще чрезвычайно трудной математически из-за большого числа электронов в атомах. Напомним, что в классической механике даже проблема движения трех тел не получила до сих пор общего и полного решения. К счастью, в атомной механике положение лучше и многие практически важные результаты могут быть получены с помощью приближенных методов. Причиной такого упро-

щения является дискретность состояний электронов в атомах. Благодаря этому, на основе принципа Паули и теории движения электрона в поле центральной силы, удается достигнуть существенных результатов в понимании распределения электронов в атомах и вместе с тем периодичности в химических свойствах элементов.

При этом первостепенное значение имеет понятие порядкового номера (Z) элемента в таблице Менделеева. Это понятие было введено еще самим Менделеевым, поскольку в ряде мест своей таблицы он отступил от исходного принципа — расположения элементов по возрастающему атомному весу и придал большее значение периодичности химических свойств. Позднее классические исследования Резерфорда и Мозли показали, что атомный номер имеет глубокий физический смысл, именно номер элемента Z равен заряду ядра, измеренному в единицах элементарного заряда ($+e$). Вместе с тем этот же номер для нейтрального атома равен числу электронов в его электронной оболочке. Поэтому, зная номер элемента Z, мы знаем важнейшие для атомной механики данные — заряд ядра и число электронов в атоме. Как теперь хорошо известно, ядра атомов образуются из незаряженных частиц — нейтронов (заряд 0, масса 1,00898, если массу кислорода принять за 16) и протонов (заряд $+e$, масса 1,00759). Число протонов в ядре, согласно сказанному выше, должно быть равно Z. Атомы с одинаковым числом протонов, но отличающиеся друг от друга числом нейтронов, имеют один и тот же номер Z, но разный атомный вес A. Такие атомы называются *изотопами*. Химические свойства зависят от числа электронов в нейтральном атоме, т. е. от Z, поэтому изотопы химически равноценны [1]), и совокупность изотопов, принадлежащих одному и тому же Z, представляет собой один и тот же химический элемент. Оказывается, что атомный вес $A \approx 2Z$, так что число протонов и нейтронов в ядрах приблизительно равно друг другу. Благодаря этому расположение элементов в порядке возрастания атомного веса ведет (за немногими исключениями) к тому же расположению, что и расположение по заряду ядра $+eZ$.

Чтобы разобраться в распределении электронов в элементах, мы будем представлять себе каждый последующий элемент образованным из предыдущего путем прибавления к ядру одного протона (и надлежащего числа нейтронов) и соответственно прибавления одного электрона в электронной оболочке атома. Далее,

---

[1]) Речь идет о свойствах валентности. В кинетике реакций имеет значение не только число электронов, но и масса атома. Поэтому нельзя сказать, что изотопы с химической точки зрения вполне тождественны. Однако различия, возникающие из-за изотопии, все же крайне малы, если не считать, например, изотопов водорода, для которых массы сильно различны, именно, равны 1, 2 и 3.

мы будем игнорировать взаимодействие электронов и внесем, где будет нужно, поправки на это взаимодействие [1]).

Нейтрон можно рассматривать как нулевой элемент периодической системы ($Z=0$), образующий нулевой период. Первым элементом будет водород ($Z=1$). Ядро водорода образовано из одного протона [2]).

Нормальное состояние единственного электрона атома водорода характеризуется квантовыми числами $n=1$, $l=0$, $m=0$, $m_s=\pm 1/2$. Соответствующая волновая функция будет $\psi_{nlmm_s}(q)$, где через q обозначены координаты центра тяжести электрона и спиновая координата.

Увеличивая заряд ядра на $+e$, мы получим ядро гелия. В состояние $n=1$, $l=0$, $m=0$ можно поместить второй электрон, если спин его противоположен спину первого электрона (для одного $m_s=+1/2$, для другого $m_s=-1/2$). Точнее говоря, мы должны из функций $\psi_{1,\,0,\,0+1/2}(q_1)$ и $\psi_{1,\,0,\,0-1/2}(q_2)$ образовать антисимметричную волновую функцию так, как это делалось в § 117. Два электрона гелия занимают все возможные состояния, принадлежащие $n=1$. Эта группа состояний ($n=1$, $l=0$, $m=0$, $m_s=\pm 1/2$) называется K-оболочкой (рентгеноскопическое обозначение термов). Таким образом, K-оболочка заполнена, вместе с тем закончен первый период периодической системы, состоящий всего из двух элементов H и He.

Увеличивая заряд ядра еще на $+e$ и добавляя один электрон, мы перейдем к Li. При этом приближенной волновой функцией должна быть антисимметрическая комбинация из

$$\psi_{n_1l_1m_1m_{s1}}(q_1)\cdot\psi_{n_2l_2m_2m_{s2}}(q_2)\cdot\psi_{n_3l_3m_3m_{s3}}(q_3),$$

принадлежащая наименьшей энергии (нормальное состояние Li). Следуя таким образом далее, мы можем сказать, что в нашем приближении волновая функция многоэлектронного атома, номера Z, будет являться антисимметричной комбинацией из функций $\psi_{n_kl_km_km_{sk}}(q_k)$, каждая из которых описывает движение одного электрона в кулоновском поле ядра, с зарядом $+eZ$. На основании (117.6′) мы можем написать эту функцию в виде

$$\Phi(q_1, q_2, \ldots, q_Z)=\sum_P(\pm 1)\hat{P}\psi_{n_1l_1m_1m_{s1}}(q_1)\ldots\psi_{n_Zl_Zm_Zm_{sZ}}(q_Z). \quad (124.1)$$

---

[1]) Этот путь толкования периодической системы на основании атомной механики был впервые указан Н. Бором. См. Н. Бор, Избранные научные труды, т. I, «Наука», 1970, стр. 318.

[2]) Кроме того, имеются изотопы водорода, встречающиеся в естественных условиях в незначительных количествах; именно, $Z=1$, $A=2$ (дейтерий) и $Z=1$, $A=3$. Первый из них удается получать в довольно больших количествах («тяжелая вода»).

Эта функция равна нулю, если для двух электронов числа n, l, m, m_s совпадают (принцип Паули!). Так как нас интересует нормальное состояние атома, то числа n_1, l_1, ..., n_Z, l_Z должны быть выбраны так, чтобы энергия всей системы электронов

$$E = \sum_{k=1}^{Z} E_{n_k l_k} \tag{124.2}$$

была наименьшей. Если под функциями $\psi_{n_k l_k m_k m_{sk}}$ понимать волновые функции для движения в кулоновском поле ядра (полное игнорирование взаимодействия электронов), то энергия отдельных состояний E_{nl} зависит лишь от n. На самом деле существует зависимость E_{nl} от l, так как электроны движутся не только в поле ядра, но и в поле других электронов. Эта зависимость более слабая, но все же для достаточно больших n может оказаться, что состояния с большим n и малым l могут иметь меньшую энергию, нежели состояния с малым n, но с бо́льшим l. Такой случай, как мы увидим, впервые встречается для калия.

Итак, для Li приближенная волновая функция имеет вид (124.1) при $Z=3$. Так как K-оболочка уже заполнена, то третий электрон должен быть помещен в состояние $n=2$, $l=0$, $m=0$, $m_s=\pm 1/2$. Группа состояний с $n=2$ называется L-оболочкой. Таким образом, в Li начинает заполняться L-оболочка. Всего в L-оболочке имеется $2n^2=2\cdot 2^2=8$ состояний. Два из них принадлежат s-терму ($l=0$, $m=0$, $m_s=\pm 1/2$), и шесть — p-терму ($l=1$, $m=0$, ± 1, $m_s=\pm 1/2$).

Увеличивая далее заряд ядра и прибавляя электрон, мы перейдем от Li к Be, от Be к B и т. д. через C, N, O, F до Ne. В неоне все 8 мест L-оболочки заняты. Мы получаем опять инертный газ и вместе с тем заканчиваем второй период периодической системы. Дальнейшие электроны могут быть помещены лишь в состояния с $n=3$. Это — так называемая M-оболочка. В M-оболочке имеется всего $2\cdot 3^2=18$ состояний ($l=0$, $l=1$, $l=2$). Группа состояний с $l=0$ и $l=1$ вполне аналогична L-оболочке и заполнится на протяжении от Na до Ar. Мы получим третий период периодической системы. Увеличивая заряд Ar на $+e$ и добавляя электрон, мы получим калий. Если бы мы поместили электрон калия в M-оболочку, то состояние этого электрона характеризовалось бы $l=2$ (d-терм). Однако и в оптическом, и в химическом отношениях атом K вполне схож с атомами Li и Na, которые имеют внешний валентный электрон в s-терме. Поэтому мы должны поместить электрон калия в состояние $n=4$, $l=0$, начав новую оболочку (N-оболочка), не закончив заполнения M-оболочки. Это означает, что состояние $n=4$, $l=0$ имеет меньшую энергию E_{40}, нежели состояние $n=3$, $l=2$ (E_{32}), что вполне может быть, если учесть взаимодействие электронов. Таким

образом, мы получаем в калии распределение электронов, вполне аналогичное их распределению в Na (см. табл. 4).

Следующий за калием элемент есть кальций (Ca, $Z=20$). Опять-таки спектроскопические данные указывают на необходимость поместить электрон Ca в s-терм (N-оболочка). В дальнейших элементах происходит заполнение M-оболочки (от Sc ($Z=21$) до Zn ($Z=30$)). Далее заполняется N-оболочка до криптона (Kr, $Z=36$) и этим заканчивается следующий период (мы получаем инертный газ). Таким образом, для инертных газов (кроме He) характерна конфигурация из 8 электронов: два в s-состоянии и шесть в p-состоянии.

Следующий за криптоном элемент — рубидий (Rb, $Z=37$). Он аналогичен Na и K. Следовательно, внешний электрон Rb помещается не в N-оболочке, а начинает новую оболочку ($n=5$, O-оболочка). Электрон Sr (щелочноземельный) находится опять в O-оболочке, так что Sr аналогичен Ca. В следующих за Sr элементах заполняются O-оболочка и свободные места в N-оболочке (см. табл. 4). С цезия начинает заполняться P-оболочка ($n=6$).

Элементы группы редких земель (от La, $Z=57$, до Hf, $Z=72$, включительно) обладают сходными химическими свойствами, так как они все имеют сходное распределение электронов в O- и P-оболочках. Они отличаются друг от друга степенью заполнения N-оболочки и в отдельных случаях — заполнением оболочки O (см. табл. 4). Это заполнение начинается от Ce и заканчивается у Lu. Группу редких элементов часто называют «лантанидами». 72-й элемент (Hf) долго считали также редкой землей. Однако, как мы видели, в Lu вся оболочка Hf уже заполнена и следующий 72-й электрон должен быть помещен в оболочку $5d$. Это обстоятельство привело Бора к заключению, что Hf должен быть аналогом Zr. И действительно, этот элемент вскоре был найден в цирконовых рудах.

В последнее время система Менделеева была пополнена вновь открытыми зауpановыми элементами: нептунием (Np), плутонием (Pu), америцием (Am), кюрием (Cm) и др. Эти элементы образуют группу, весьма аналогичную группе редких земель. Роль лантана в этой группе играет актиний (Ac). Поэтому элементы этой группы объединяют под названием «актинидов». Элементы группы имеют сходные внешние оболочки и в основном отличаются заполнением оболочки $5f$ [1]).

Приведенная здесь табл. 4 могла бы быть заменена символической формулой, указывающей распределение электронов в атоме

---

[1]) Подробности об электронных оболочках и термах лантанидов и актинидов см. Н. Хайд и Г. Сиборг, Трансурановые элементы, ИЛ, 1959; Химия изотопов, ИЛ, 1948.

Таблица 4

Распределение электронов в атомах

Элемент		K	L		M			N		Основной терм	Ионизационный потенциал, эв
		1.0 1s	2.0 2s	2.1 2p	3.0 3s	3.1 3p	3.2 3d	1.0 4s	4.1 4p		
H	1	1	—	—	—	—	—	—	—	$^2S_{1/2}$	13,595
He	2	2	—	—	—	—	—	—	—	$^1S_0$	24,58
Li	3	2	1	—	—	—	—	—	—	$^2S_{1/2}$	5,39
Be	4	2	2	—	—	—	—	—	—	$^1S_0$	9,32
B	5	2	2	1	—	—	—	—	—	$^2P_{1/2}$	8,296
C	6	2	2	2	—	—	—	—	—	$^3P_0$	11,264
N	7	2	2	3	—	—	—	—	—	$^4S_{3/2}$	14,54
O	8	2	2	4	—	—	—	—	—	$^3P_2$	13,614
F	9	2	2	5	—	—	—	—	—	$^2P_{3/2}$	17,418
Ne	10	2	2	6	—	—	—	—	—	$^1S_0$	21,559
Na	11				1	—	—	—	—	$^2S_{1/2}$	5,138
Mg	12				2	—	—	—	—	$^1S_0$	7,644
Al	13				2	1	—	—	—	$^2P_{1/2}$	5,984
Si	14	Конфигурация			2	2	—	—	—	$^3P_0$	8,149
P	15	неона			2	3	—	—	—	$^4S_{3/2}$	10,55
S	16				2	4	—	—	—	$^3P_2$	10,357
Cl	17				2	5	—	—	—	$^2P_{3/2}$	13,01
Ar	18				2	6	—	—	—	$^1S_0$	15,755
K	19					—	1	—		$^2S_{1/2}$	4,339
Ca	20					—	2	—		$^1S_0$	6,111
Sc	21					1	2	—		$^2D_{3/2}$	6,56
Ti	22	Конфигурация				2	2	—		$^3F_2$	6,83
V	23	аргона				3	2	—		$^4F_{3/2}$	6,74
Cr	24					5	1	—		$^7F_3$	6,764
Mn	25					5	2	—		$^6S_{5/2}$	7,432
Fe	26					6	2	—		$^5D_4$	7,90
Co	27					7	2	—		$^4F_{9/2}$	7,86
Ni	28					8	2	—		$^3F_4$	7,633
Cu	29					10	1	—		$^2S_{1/2}$	7,724
Zn	30					10	2	—		$^1S_0$	9,391
Ga	31					10	2	1		$^2P_{1/2}$	6,00
Ge	32					10	2	2		$^3P_0$	7,88
As	33					10	2	3		$^4S_{3/2}$	9,81
Se	34					10	2	4		$^3P_2$	9,75
Br	35					10	2	5		$^2P_{3/2}$	11,84
Kr	36					10	2	6		$^1S_0$	13,996

Продолжение табл. 4

Элемент		Конфигурация внутренних слоев	N		O			P	Основной терм	Ионизационный потенциал, *эв*
			4,2 $4d$	4,3 $4f$	5,0 $5s$	5,1 $5p$	5,2 $5d$	6,0 $6s$		
Rb	37		—	—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	4,176
Sr	38		—	—	2	—	—	—	$^1S_0$	5,692
Y	39		1	—	2	—	—	—	$^2D_{3/2}$	6,38
Zr	40	Конфигурация криптона	2	—	2	—	—	—	$^3F_2$	6,835
Nb	41		4	—	1	—	—	—	$^6D_{1/2}$	6,88
Mo	42		5	—	1	—	—	—	$^7S_3$	7,131
Tc	43		6	—	1	—	—	—	$^6S_{5/2}$	7,23
Ru	44		7	—	1	—	—	—	$^5F_5$	7,36
Rh	45		8	—	1	—	—	—	$^4F_{9/2}$	7,46
Pd	46		10	—	—	—	—	—	$^1S_0$	8,33
Ag	47			—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	7,574
Cd	48			—	2	—	—	—	$^1S_0$	8,991
In	49			—	2	1	—	—	$^2P_{1/2}$	5,785
Sn	50	Конфигурация палладия		—	2	2	—	—	$^3P_0$	7,332
Sb	51			—	2	3	—	—	$^4P_{3/2}$	8,64
Te	52			—	2	4	—	—	$^3P_2$	9,01
I	53			—	2	5	—	—	$^2P_{3/2}$	10,44
Xe	54			—	2	6	—	—	$^1S_0$	12,127
Cs	55			—			—	1	$^2S_{1/2}$	3,893
Ba	56			—			—	2	$^1S_0$	5,810
La	57			—			1	2	$^2D_{3/2}$	5,61
Ce	58			2			—	2	^2H	6,91
Pr	59			3			—	2	^4I	5,76
Nd	60			4			—	2	^5I	6,31
Pm	61			5			—	2	^6H	—
Sm	62	Слои от 1s до $4d$ содержат 46 электронов		6	Слои $5s$ и $5p$ содержат 8 электронов		—	2	^7F	5,6
Eu	63			7			—	2	^8S	5,67
Gd	64			7			1	2	^9D	6,16
Tb	65			9			—	2	^6H	6,74
Dy	66			10			—	2	^5I	6,82
Ho	67			11			—	2	^4I	—
Er	68			12			—	2	^3H	6,08
Tm	69			13			—	2	^2F	5,81
Yb	70			14			—	2	^1S	6,2
Lu	71			14			1	2	$^3D_{3/2}$	6,15

Продолжение табл. 4

Элемент		Конфигурация внутренних слоев	O		P			Q	Основной терм	Ионизационный, *эв*
			5,2 $5d$	5,3 $5f$	6,0 $6s$	6,1 $6p$	6,2 $6d$	7,0 $7s$		
Hf	72	Слои от $1s$ до $5p$ содержат 68 электронов	2	—	2	—	—	—	$^3F_2$	5,5
Ta	73		3	—	2	—	—	—	$^4F_{3/2}$	7,7
W	74		4	—	2	—	—	—	$^5D_0$	7,98
Re	75		5	—	2	—	—	—	$^6S_{5/2}$	7,87
Os	76		6	—	2	—	—	—	$^5D_4$	8,7
Ir	77		7	—	2	—	—	—	$^4F_{9/2}$	9,2
Pt	78		8	—	1	—	—	—	$^3D_3$	8,96
Au	79	Слои от $1s$ до $5d$ содержат 78 электронов		—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	9,223
Hg	80			—	2	—	—	—	$^1S_0$	10,434
Tl	81			—	2	1	—	—	$^2P_{1/2}$	6,106
Pb	82			—	2	2	—	—	$^3P_0$	7,415
Bi	83			—	2	3	—	—	$^4S_{3/2}$	7,287
Po	84			—	2	4	—	—	$^3P_2$	8,2
At	85			—	2	5	—	—	$^2P_{3/2}$	9,2
Rn	86			—	2	6	—	—	$^1S_0$	10,745
Fr	87	Слои от $1s$ до $5d$ содержат 78 электронов		—	2	6	—	1	$^2S_{1/2}$	3,98
Ra	88			—	2	6	—	2	$^1S_0$	5,277
Ac	89			—	2	6	1	2	$^2D_{3/2}$	6,89
Th	90			—	2	6	2	2	^3F	6,95
Pa	91			2	2	6	1	2	^4K	—
U	92			3	2	6	1	2	^5L	6,08
Np	93			4	2	6	1	2	^6M	—
Pu	94			6	2	6	—	2	^7F	5,1
Am	95			7	2	6	—	2	^8S	—
Cm	96			7	2	6	1	2	^9D	
Bk	97			8	2	6	1	2		
Cf	98			10	2	6	—	2		
Es	99			11	2	6	—	2		
Fm	100			12	2	6	—	2		
Md	101			13	2	6	—	2		
(No)	102			14	2	6	—	2		
Lr	103			14	2	6	1	2		
Ku	104			14	2	6	2	2		

по различным оболочкам. Например, для Li такая формула гласит $(1s)^2\,2s$, что означает, что в атоме лития два электрона находятся в состоянии 1s и один в состоянии 2s. В предпоследней колонке таблицы указан основной терм атома. Напомним, что основной терм атома в целом обозначается большими буквами S, P, D, F соответственно значению квантового числа $L=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$, определяющего суммарный орбитальный момент (ср. § 65). Справа, внизу символа указано число J, определяющее полный момент. Слева, вверху индексом указана мультиплетность терма $2S+1$, где S — число, определяющее полный спин. Для лития орбитальный момент электронов равен нулю, а спины двух внутренних электронов компенсированы. Поэтому основной уровень атома Li будет дублетным $^2S_{1/2}$.

Из подобной же формулы, например для неона, следует $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6$. Все спины и все орбитальные моменты компенсированы, поэтому основной терм неона, так же как и всех других инертных газов, будет $^1S_0$. В алюминии мы имеем дело с одним p-электроном ($3p$), орбитальный и спиновой моменты которого нескомпенсированы. Поэтому его основной терм будет $^2P_{1/2}$ (формула строения оболочек $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)^2\,3p$). Нетрудно разобраться и в обозначениях для других элементов.

Как мы видим, открытая Менделеевым периодичность в химических свойствах элементов, с точки зрения атомной механики, означает повторимость в структуре внешних электронных оболочек. Так, инертные газы Ne, Ar, Kr, Xe и Rn имеют одинаковые внешние оболочки из 8 электронов. Все щелочные металлы имеют один электрон в s-терме, сверх оболочки инертного газа (терм $^2S_{1/2}$). Щелочноземельные металлы имеют два электрона сверх оболочки инертного газа (терм $^1S_0$). Галоиды F, Cl, Br, J имеют оболочки, в которых недостает одного электрона до оболочки инертного газа (терм $^2P_{3/2}$). Длина же периодов, в существенном, определяется числом квантовых состояний в каждой из оболочек. Это число, согласно (50.26), если еще учесть, что в каждом из состояний могут находиться два электрона с различно направленными спинами, будет $2n^2$ (n — главное квантовое число, характеризующее оболочку). Поэтому длина периодов определяется числами 2, 8, 18, 32, ...

Таким образом, современная атомная механика внесла существенный вклад в понимание одного из самых замечательных законов природы — закона периодичности химических свойств элементов, открытого нашим великим соотечественником.

На рис. 92 приведена таблица Менделеева в схематической форме, приданной ей Бором.

Как уже отмечалось, представление волновой функции системы электронов в виде антисимметричной комбинации индивидуальных функций электронов $\psi_{nlmm_s}(q)$ (124.1) является приближенным. Это приближение будет совсем

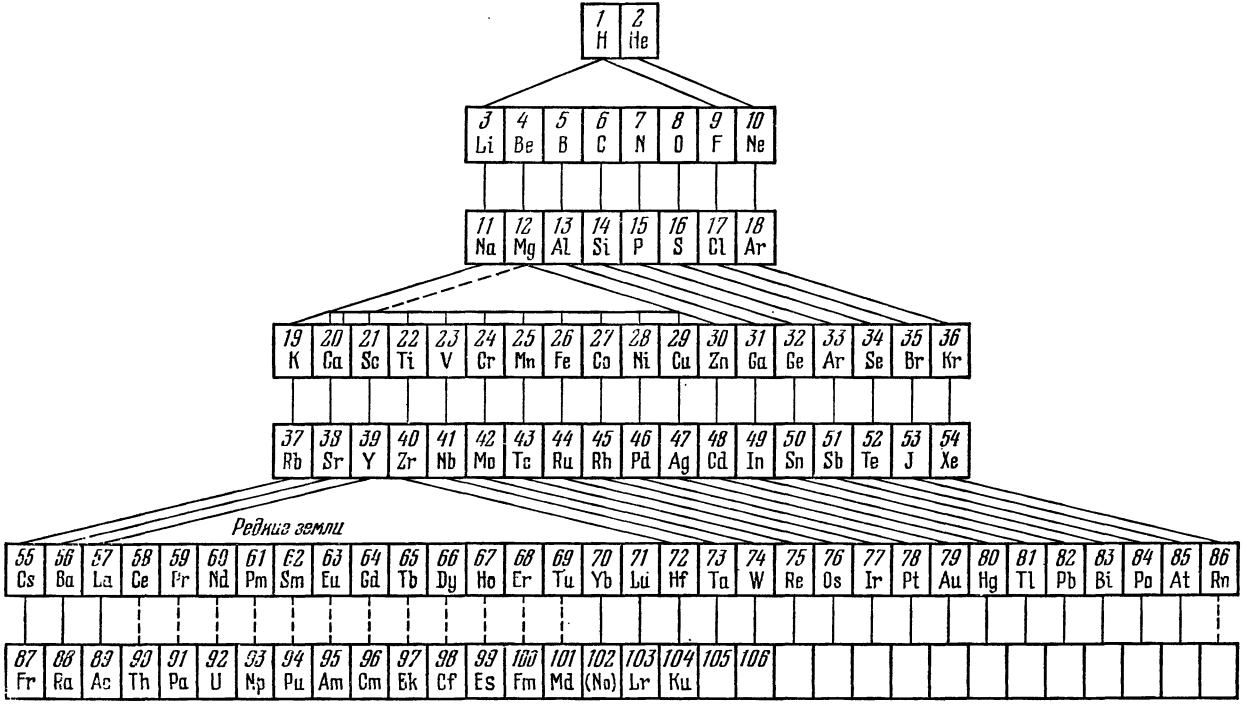


Рис. 92. Периодическая система элементов.

грубым, если в качестве этих функций взять функции для движения электрона в кулоновском поле ядра, совсем не учитывая взаимодействие электронов.

Можно, однако, поставить вопрос: как найти такие функции $\psi_{nlmm_s}(q)$, чтобы истинная функция системы электронов $\Phi(q_1, q_2, \ldots, q_N)$ наилучшим образом представлялась в виде определителя (124.1)? На этот вопрос отвечает метод Фока [1]). Сущность этого метода заключается в отыскании таких $\psi_{nlmm_s}(q)$, которые обращают в минимум полную энергию системы

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi \, dq_1 \, dq_2 \ldots dq_N, \tag{124.3}$$

при добавочном условии (условие нормировки)

$$\int \Phi^* \Phi \, dq_1 \, dq_2 \ldots dq_N = 1. \tag{124.4}$$

Здесь под $\hat{H}$ разумеется гамильтониан всей системы электронов. Эта вариационная задача приводит к системе нелинейных уравнений для определения индивидуальных функций $\psi_{nlmm_s}(q)$. Получаемое при этом значение энергии для нижнего терма E_0 является наиболее точным из совместимых с видом функции (124.1).

Эта же вариационная задача может быть решена прямыми методами вариационного исчисления (метод Ритца). В этом методе в качестве нулевого приближения рассматривается некоторый класс функций Ф, зависящий от параметров a, b, ... (например, a, b, ... могут быть и радиусами электронных оболочек). Выполняя интегрирование, найдем E как функцию a, b, ...

Из условия минимума

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial b} = 0 \tag{124.5}$$

и условия (124.4) найдутся те значения параметров, которые дают наилучшее приближение для E и Ф, совместимое с избранным классом функций. Точность приближения в значительной мере зависит от того, насколько хорошо удается угадать тип функций Ф, допущенных к конкуренции в качестве первого приближения. Этот метод практически оказывается весьма эффективным (см., например, цитированные выше книги Хартри и Гомбаша).

---

[1]) См. Д. Хартри, Расчет атомных структур, ИЛ, 1960; П. Гомбаш, Проблема многих частиц в квантовой механике, ИЛ, 1952; А. С. Давыдов, Квантовая механика, «Наука», 1973, § 75.

Глава XXII

ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛ

§ 125. Молекула водорода

Теперь мы рассмотрим на основе квантовой механики молекулу водорода H_2.

Молекула H_2 обладает типичной гомополярной связью. Поэтому, рассмотрев этот простейший случай гомополярной молекулы, мы можем рассчитывать на выяснение природы сил, обусловливающих гомополярные валентные связи. Для того чтобы вычислить силу взаимодействия между двумя атомами водорода, нужно определить их потенциальную энергию $U(R)$ как функцию расстояния между центрами атомов (между ядрами) R. $U(R)$ складывается из двух частей: из энергии кулоновского взаимодействия ядер $\frac{e^2}{R}$ и из энергии электронов E, которая зависит от расстояния между ядрами и поэтому входит в потенциальную энергию взаимодействия двух атомов. Итак, мы можем написать, что искомая энергия $U(R)$ равна

$$U(R) = \frac{e^2}{R} + E(R). \tag{125.1}$$

Таким образом, задача сводится к определению энергии электронов $E(R)$. Для больших расстояний R между атомами, очевидно, можно пренебречь влиянием одного атома на движение электрона в другом атоме, поэтому для $R \to \infty$ энергия электронов просто равна сумме энергий электронов в каждом из атомов водорода.

В дальнейшем нас будет интересовать молекула водорода в нижнем энергетическом состоянии. Соответственно этому при удалении атомов на бесконечное расстояние друг от друга мы получим атомы водорода в нормальном состоянии. Обозначим энергию атома водорода в нормальном состоянии через E_0 (E_0 равна 13,595 *эв*). Тогда для интересующих нас состояний молекулы энергия для больших R равна $2E_0$. Мы положим

$$E(R) = 2E_0 + \varepsilon(R). \tag{125.2}$$

Очевидно, $\varepsilon(R)$ будет означать изменение энергии электронов при сближении атомов водорода. Эта величину нам следует определить.

Вся энергия электронов $E(R)$ определится из уравнения Шредингера как собственное значение оператора Гамильтона для нашей системы электронов. Этот оператор Гамильтона легко написать:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (125.3)$$

Здесь кроме очевидных операторов кинетической энергии обоих электронов входят: а)потенциальная энергия первого электрона (1) и первого ядра $\left(-\frac{e^2}{r_{a1}}\right)$, б) потенциальная энергия второго электрона (2) и второго ядра $\left(-\frac{e^2}{r_{b2}}\right)$, в) потенциальная энергия первого электрона (1) и второго ядра $\left(-\frac{e^2}{r_{b1}}\right)$, г) потенциальная энергия второго электрона (2) и первого ядра $\left(-\frac{e^2}{r_{a2}}\right)$ и, наконец, д) энергия взаимодействия обоих электронов $\left(\frac{e^2}{r_{12}}\right)$. Рис. 93 поясняет примененные здесь обозначения для расстояний r_{a1}, r_{b1}, r_{b2}, r_{a2}, r_{12}.

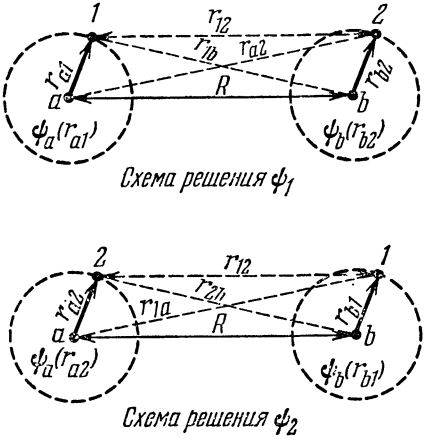


Рис. 93. Схема взаимодействия в молекуле H_2.

Сплошные линии соединяют частицы, между которыми взаимодействие учтено в решении ψ_1 или ψ_2. Пунктирные линии соединяют частицы, взаимодействие между которыми в нулевом приближении игнорируется.

Если волновую функцию для системы наших электронов мы обозначим через

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

то уравнение Шредингера для определения Φ и E будет иметь вид

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Phi = E\Phi, \quad (125.4)$$

где $\hat{H}$ дается выражением (125.3).

Решить уравнение (125.4) можно лишь приближенно. Мы будем здесь следовать методу, который хотя и не является самым лучшим в смысле достигаемой точности, но зато он отличается большой простотой и наглядностью и весьма близок к методу, применяемому при решении задачи об атоме He, рассмотренной в § 122.

В качестве исходного приближения для волновой функции в этом методе принимаются волновые функции невзаимодействующих атомов водорода. Иными словами, нулевое приближение

есть решение для далеко раздвинутых друг от друга атомов H ($R \to \infty$). Соответствующее значение энергии системы есть $2E_0$. Мы можем считать расстояния R большими до тех пор, пока изменение энергии электронов при сближении атомов мало в сравнении с разностью между нижним уровнем $2E_0$ и ближайшим высшим $E_0 + E_1$:

$$|\varepsilon(R)| \ll |(E_1 - E_0)|. \tag{125.5}$$

Последняя величина составляет 10,15 *эв*. Для таких расстояний величину $\varepsilon(R)$ можно рассматривать как поправку к энергии невзаимодействующих атомов $2E_0$, а саму волновую функцию системы электронов Φ — как функцию, близкую к волновой функции невзаимодействующих атомов водорода.

Для того чтобы произвести подсчет таким путем, т. е. исходя из удаленных друг от друга атомов водорода, мы должны подробнее рассмотреть гамильтониан нашей системы (125.3). Обозначим через $\hat{H}_a(1)$ часть гамильтониана $\hat{H}$ (125.3), равную

$$\hat{H}_a(1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}}, \tag{125.6}$$

а через $\hat{H}_b(2)$ — другую его часть, равную

$$\hat{H}_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b2}}. \tag{125.7}$$

Очевидно, что гамильтониан $\hat{H}_a(1)$ есть гамильтониан, соответствующий движению первого электрона (1) вокруг ядра (a), а $H_b(2)$ есть гамильтониан для движения второго электрона около ядра (b). Полный гамильтониан $\hat{H}$ может быть написан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{W}(1, 2), \tag{125.3'}$$

где

$$\hat{W}(1, 2) = -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \tag{125.8}$$

Обратимся к случаю больших расстояний R. Пусть первый электрон находится в атоме (a) (около ядра a), а второй — в атоме (b) (около ядра b). Тогда величиной $W(1, 2)$ можно пренебречь, так как эта величина есть энергия взаимодействия второго электрона с ядром (a) плюс энергия взаимодействия первого электрона с ядром (b) и, наконец, плюс энергия взаимодействия обоих электронов. Если атомы далеки друг от друга, то все эти три величины малы. Поэтому приближенно в уравнении (125.4) величину $W(1, 2)$ можно отбросить, и мы получим уравнение

$$[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2)]\Phi = E\Phi. \tag{125.9}$$

Это уравнение описывает два невзаимодействующих атома водорода при условии, что первый электрон находится в атоме (a), а второй в атоме (b). Решение этого уравнения тотчас же может быть написано. Это — не что иное, как произведение волновых функций для нормального состояния атома водорода. Действительно, пусть $\psi_a(r_{a1})$ есть волновая функция нормального состояния атома водорода (a) для первого электрона, а $\psi_b(r_{b2})$ — волновая функция нормального состояния атома (b) для второго электрона; тогда в силу (125.6), (125.7)

$$\hat{H}_a(1)\,\psi_a(r_{a1}) = E_0\psi_a(r_{a1}), \tag{125.10}$$

$$\hat{H}_b(2)\,\psi_b(r_{b2}) = E_0\psi_b(r_{b2}). \tag{125.10'}$$

В качестве решения уравнения (125.9) мы можем взять

$$\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(r_{a1})\,\psi_b(r_{b2}). \tag{125.11}$$

Соответствующее ему значение энергии E будет $2E_0$.

Если бы не было вырождения, то решение (125.11) и было бы нулевым приближением. Однако на самом деле в рассматриваемой задаче имеется обменное вырождение. Очевидно, что кроме решения ψ_1 (125.11) возможно и такое решение, когда на первом атоме (a) находится второй электрон (2), а на втором атоме (b) находится первый электрон (1). Чтобы усмотреть это решение, разобьем гамильтониан (125.3) на отдельные слагаемые следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) + W(2,\ 1), \tag{125.3''}$$

где

$$\hat{H}_a(2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a2}}, \tag{125.6'}$$

$$\hat{H}_b(1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{b1}} \tag{125.7'}$$

суть гамильтонианы для атомов водорода, когда второй электрон (2) находится в атоме (a) и соответственно когда первый электрон находится в атоме (b). Далее,

$$\hat{W}(2,\ 1) = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{125.8'}$$

есть взаимодействие электронов и электронов и ядер, принадлежащих разным атомам. При достаточно большом расстоянии между атомами (a) и (b) этой величиной можно пренебречь, и уравнение (125.4) превратится в упрощенное

$$\left[\hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1)\right]\Phi = E\Phi. \tag{125.9'}$$

Это опять, подобно (125.9), есть уравнение для двух невзаимодействующих атомов водорода, и его решение будет

$$\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(r_{a2})\,\psi_b(r_{b1}), \tag{125.11'}$$

т. е. отличается от (125.11) перестановкой (обменом) электронов. Разумеется, соответствующее значение энергии E есть опять-таки $2E_0$. Таким образом, для больших R уравнение (125.4) имеет два решения (125.11) и (125.11′), принадлежащих энергии $2E_0$. Эти два решения иллюстрируются схемой, изображенной на рис. 93. При учете взаимодействия между атомами $W(1, 2)$ и $W(2, 1)$ решение Φ не будет, конечно, совпадать ни с ψ_1, ни с ψ_2, но нулевое приближение к Φ будет линейной комбинацией из ψ_1 и ψ_2, как всегда, при наличии вырождения. Поэтому мы можем положить

$$\Phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \varphi, \tag{125.12}$$

где c_1 и c_2 — подлежащие определению коэффициенты, а φ — малый (поскольку расстояния R не очень малы) добавок к нулевому приближению.

Рассматривая φ как малый добавок, мы будем пренебрегать произведениями $W(1, 2)\varphi$, $W(2, 1)\varphi$, $\varepsilon\varphi$, так как W и ε сами рассматриваются как малые величины. Вставляя (125.12) в (125.4) и пользуясь обозначением (125.2), мы получим

$$\begin{aligned} c_1\hat{H}\psi_1 + c_2\hat{H}\psi_2 + \hat{H}\varphi = \\ = 2E_0(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + \varepsilon(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + (2E_0 + \varepsilon)\varphi. \end{aligned} \tag{125.13}$$

Здесь мы произведем разбиение на части согласно (125.3′) и (125.3″):

$$\begin{aligned} c_1\left[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{W}(1, 2)\right]\psi_1 + c_2\left[\hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) + \hat{W}(2, 1)\right]\psi_2 + \\ + \left[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2)\right]\varphi + \hat{W}(1, 2)\varphi = \\ = 2E_0(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + \varepsilon(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + (2E_0 + \varepsilon)\varphi. \end{aligned} \tag{125.14}$$

Пользуясь тем, что ψ_1 и ψ_2 суть решения уравнений (125.9) и (125.9′) с $E = 2E_0$, и пренебрегая произведениями $W\varphi$, $\varepsilon\varphi$, мы найдем

$$\begin{aligned} \left[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2)\right]\varphi - 2E_0\varphi = \\ = [\varepsilon - W(1, 2)]c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2,1)]c_2\psi_2. \end{aligned} \tag{125.15}$$

Это — неоднородное уравнение для определения поправок к волновой функции ψ и к собственному значению ε. Однако у нас еще не определены коэффициенты c_1 и c_2, входящие в правую часть уравнения (125.15).

Для определения их заметим, что если бы справа в (125.15) стоял нуль, то мы имели бы для φ однородное уравнение, совпадающее с (125.9), которое имеет решение ψ_1. Согласно известной математической теореме неоднородное уравнение имеет решение лишь в том случае, если его правая часть ортогональна к решению однородного уравнения. Иными словами, должно иметь

место равенство

$$\int \{[\varepsilon - W(1, 2)]\, c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2, 1)]\, c_2\psi_2\}\, \psi_1\, dv_1\, dv_2 = 0, \quad (125.16)$$

где $dv_1 = dx_1\, dy_1\, dz_1$, $dv_2 = dx_2\, dy_2\, dz_2$. Это дает нам одно уравнение для двух коэффициентов c_1 и c_2. Легко получить и второе. Для этого в (125.13) член $\hat{H}\varphi$ представим в другом виде, именно,

$$\hat{H}\varphi = [\hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1)]\,\varphi + W(2, 1)\,\varphi;$$

пренебрегая опять $W\varphi$ как величиной второго порядка малости, мы получим вместо (125.15)

$$[\hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1)]\,\varphi - 2E_0\varphi = \\ = [\varepsilon - W(1, 2)]\, c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2, 1)]\, c_2\psi_2. \quad (125.15')$$

Левая часть совпадает с уравнением (125.9′), которое имеет решение ψ_2. Опять-таки правая часть неоднородного уравнения для φ должна быть ортогональна к решению однородного уравнения ψ_2. Это и дает нам второе уравнение

$$\int \{[\varepsilon - W(1, 2)]\, c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2, 1)]\, c_2\psi_2\}\, \psi_2\, dv_1\, dv_2 = 0. \quad (125.16')$$

Для дальнейшего введем сокращенные обозначения

$$K = \int W(1, 2)\, \psi_1\psi_1\, dv_1\, dv_2 = \int W(2, 1)\, \psi_2\psi_2\, dv_1\, dv_2, \quad (125.17)$$

$$A = \int W(1, 2)\, \psi_2\psi_1\, dv_1\, dv_2 = \int W(2, 1)\, \psi_1\psi_2\, dv_1\, dv_2. \quad (125.18)$$

Приведенные здесь равенства интегралов вытекают из того, что $W(1, 2) = P_{12}W(2, 1)$ и $\psi_2 = P_{12}\psi_1$, так что интегралы отличаются лишь обозначением подынтегральных переменных и поэтому равны. Функции ψ_1 и ψ_2 неортогональны между собой, поэтому мы введем еще третий интеграл [1]):

$$S^2 = \int \psi_1\psi_2\, dv_1\, dv_2. \quad (125.19)$$

С помощью этих обозначений (125.16) и (125.16′) записываются в виде

$$(\varepsilon - K)\, c_1 + (\varepsilon S^2 - A)\, c_2 = 0, \quad (125.20)$$

$$(\varepsilon S^2 - A)\, c_1 + (\varepsilon - K)\, c_2 = 0. \quad (125.20')$$

Отсюда находим сначала уравнение для ε:

$$(\varepsilon - K)^2 - (\varepsilon S^2 - A)^2 = 0. \quad (125.21)$$

---

[1]) ψ_1 и ψ_2 ортогональны лишь для $R = \infty$. Для $R = 0$ $S = 1$. Поэтому излагаемая теория не является вполне строгой теорией возмущения, в которой всегда предполагается ортогональность исходных, невозмущенных решений.

Это уравнение дает два корня

$$\varepsilon_1 = \frac{K-A}{1-S^2}, \tag{125.22}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{K+A}{1+S^2}. \tag{125.22'}$$

Подставляя эти значения в (125.20), найдем две системы решений для c_1, c_2. Именно, для $\varepsilon = \varepsilon_1$

$$c_1 = -c_2 \tag{125.23}$$

и для $\varepsilon = \varepsilon_2$

$$c_1 = c_2. \tag{125.23'}$$

Следовательно, наши решения могут быть написаны в таком виде:

$$E_a = 2E_0 + \frac{K-A}{1-S^2}, \quad \Phi_a = \psi_1 - \psi_2 \tag{125.24}$$

(антисимметричное решение) и

$$E_s = 2E_0 + \frac{K+A}{1+S^2}, \quad \Phi_s = \psi_1 + \psi_2 \tag{125.24'}$$

(симметричное решение).

Рассмотрим теперь подробнее значение полученных поправок к энергии. Для этого выпишем подробное значение интегралов (125.17) и (125.18). Подставляя в (125.17) $W(1, 2)$ из (125.8) и ψ_1 из (125.11), мы получим [1])

$$K = \int \left\{ -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \psi_a^2(r_{a1})\, \psi_b^2(r_{b2})\, dv_1\, dv_2,$$

так как член $\frac{e^2}{r_{b1}}$ не содержит координат второго электрона, а $\frac{e^2}{r_{a2}}$ — координат первого и так как в силу нормировки

$$\int \psi_b^2(r_{b2})\, dv_2 = 1, \quad \int \psi_a^2(r_{a1})\, dv_1 = 1,$$

то, обозначая через $\rho_b(2) = -e\psi_b^2(r_{b2})$ среднюю плотность электрического заряда, создаваемую электроном (2) в атоме (b), через $\rho_a(1) = -e\psi_a^2(r_{a1})$ — среднюю плотность электрического заряда, создаваемую электроном (1) в атоме (a), мы сможем выразить K в новой форме

$$K = \int \frac{e}{r_{a2}} \rho_b(2)\, dv_2 + \int \frac{e}{r_{b1}} \rho_a(1)\, dv_1 + \int \frac{\rho_a(1)\, \rho_b(2)}{r_{12}}\, dv_1\, dv_2. \tag{125.25}$$

Первый интеграл есть средняя потенциальная энергия электрона (2) атома (b) в поле ядра (a), второй интеграл — та же величина

[1]) Если подставить $W(2, 1)$ из (125.8') и ψ_2 из (125.11'), то читатель сможет непосредственно убедиться в справедливости равенства двух интегралов в (125.7).

для первого электрона (1) атома (a) в поле ядра (b) и, наконец, третий интеграл есть средняя потенциальная энергия электронов (1) и (2), находящихся в разных атомах. Таким образом, K есть не что иное, как *средняя энергия электростатического взаимодействия атомов*, кроме взаимодействия ядер, которое мы учитываем отдельно (см. (125.1)).

Интеграл (125.18) представляет собой *обменную энергию*. Подставляя в (125.18) значение $W(1, 2)$ и ψ_1 и ψ_2, мы получим

$$A = \int \left(- \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b2}) \psi_a(r_{a2}) \psi_b(r_{b1})\, dv_1\, dv_2.$$

Обозначая обменную плотность так, как мы это делали при рассмотрении атома He, через

$$\rho_{ab}(1) = -e\psi_a(r_{a1})\psi_b(r_{b1}),$$
$$\rho_{ab}(2) = -e\psi_a(r_{a2})\psi_b(r_{b2}),$$

мы можем написать A в виде

$$A = S \int \frac{e}{r_{a2}} \rho_{ab}(2)\, dv_2 + S \int \frac{e}{r_{b1}} \rho_{ab}(1)\, dv_1 + \\ + \int \frac{\rho_{ab}(1)\, \rho_{ab}(2)}{r_{12}}\, dv_1\, dv_2; \qquad (125.26)$$

последний член есть обменная энергия электронов совершенно такого же вида, как та, что была нами получена при рассмотрении атома He. Различие заключается в том, что там речь шла об обмене электронов, состояния которых различались энергией электронов, а здесь состояния ψ_a и ψ_b различаются положением электронов у атома (a) или у атома (b). Обмен электронами происходит между атомами (a) и (b).

Первые два члена представляют собой поправки к обменной энергии, происходящие из-за неортогональности волновых функций, именно,

$$S = \int \psi_a(r_{a1})\, \psi_b(r_{b1})\, dv_1 = \int \psi_a(r_{a2})\, \psi_b(r_{b2})\, dv_2. \qquad (125.19')$$

При $R \to \infty$ волновые функции ψ_a и ψ_b в силу экспоненциального убывания с увеличением расстояния от ядер (a) и (b) столь мало перекрываются (ψ_a отлично от нуля вблизи ядра (a), а ψ_b — вблизи ядра (b)), что S очень мало и стремится к 0. Напротив, при $R = 0$ ядра (a) и (b) совпадают. Тогда ψ_a и ψ_b суть волновые функции одного и того же атома водорода. В силу нормировки ψ_a и ψ_b при $R = 0$ S равно 1. Поэтому

$$0 \leqslant S \leqslant 1. \qquad (125.27)$$

Равным образом и S^2 (125.19) также заключено в этих пределах. Таким образом, полученные нами формулы (125.24) и (125.24') для энергии двух атомов водорода совпадают по своему физи-

ческому смыслу с формулами (122.21), (122.22) для энергии атома He, именно, и там, и здесь поправки складываются из энергии кулоновского взаимодействия K и обменной энергии A. Некоторое различие обусловлено лишь неортогональностью волновых функций (члены с S и S^2). Мы можем теперь написать энергию $U(R)$ двух атомов водорода для антисимметричного состояния Φ_a и симметричного Φ_s.

На основании (125.1), (125.2) и (125.24), (125.24′) имеем

$$U_a = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K-A}{1-S^2},$$

$$U_s = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K+A}{1+S^2}.$$

Эти формулы можно переписать в виде

$$U_a = 2E_0 + \left(\frac{e^2}{R} + K\right) - A + S^2\frac{K-A}{1-S^2}, \qquad (125.28)$$

$$U_s = 2E_0 + \left(\frac{e^2}{R} + K\right) + A - S^2\frac{K+A}{1+S^2}. \qquad (125.28')$$

Члены $\frac{e^2}{R} + K$ представляют собой среднюю кулоновскую энергию двух атомов водорода, находящихся на расстоянии R между собой, A — обменная энергия. Последний член, пропорциональный S^2, включает поправки на неортогональность волновых функций, послуживших нам в качестве нулевого приближения.

С помощью формул (125.25) и (125.26) может быть вычислена и кулоновская, и обменная энергия. Для этого достаточно подставить в эти интегралы выражение для волновой функции нормального состояния водорода. Эта функция известна и есть просто экспоненциальная функция

$$\psi(r) = \frac{2}{\sqrt{4\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}, \qquad (125.29)$$

где r — расстояние электрона от ядра, а a — радиус первой орбиты Бора. Чтобы получить функции $\psi_a(r_{a1})$, $\psi_b(r_{b2})$ и т. д., нужно вместо r в предыдущую формулу подставить r_{a1} или r_{b2} и т. д., так как эти величины суть как раз расстояния какого-либо из электронов до одного из ядер (см. рис. 93).

Мы не будем производить здесь вычисления этих интегралов. Заметим лишь то, что интегралы K и A содержат волновые функции, относящиеся к различным атомам (например, $\psi_a(r_{a1})$ и $\psi_b(r_{b2})$: каждая из этих функций экспоненциально убывает с увеличением r_{a1} и r_{b2}). Поэтому оба интеграла K и A отличны от нуля лишь постольку, поскольку волновые функции, а, стало быть, и электронные оболочки атомов взаимно перекрываются.

В результате оба интеграла убывают с увеличением расстояния между атомами R, как $e^{-\frac{2R}{a}}$. На рис. 94 изображена взаимная энергия атомов $U_a(R)$ и $U_s(R)$ как функция расстояния между атомами R, получающаяся в результате вычисления кулоновской K и обменной A энергией [1]). Величина $2E_0$ принята за 0 отсчета энергии. Расстояние R измерено в единицах боровского радиуса, так что по оси абсцисс отложено не R, а R/a. Как видно из рисунка, для антисимметричного состояния (Φ_a) энергия $U_a(R)$ отвечает отталкиванию двух атомов водорода, так что молекула H_2 образоваться не может. Напротив, для симметричного состояния Φ_s энергия $U_s(R)$ имеет минимум при $R_0 = 1{,}4 \cdot a = 0{,}74 \cdot 10^{-8}$ *см*, так что атомы водорода будут в этом случае иметь тенденцию находиться на расстоянии R_0 друг от друга. В симметричном состоянии, следовательно, образуется устойчивая молекула водорода H_2. Мы сейчас свяжем эти два рода состояний с направлениями спинов электронов. Это совсем нетрудно сделать, если вспомнить результаты, полученные нами для атома He (§ 122). Полученные нами волновые функции для молекулы H_2 зависят лишь от координат центров тяжестей электронов $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$. Полная волновая функция Ψ должна еще зависеть и от спинов электронов s_{z1} и s_{z2}. Так как взаимодействием спинов с орбитальным движением и взаимодействием спинов между собой мы пренебрегали, то волновая функция Ψ представляется как произведение функции Φ от координат центров тяжести электронов на функцию S от спинов s_{z1} и s_{z2}. Так как электроны подчиняются принципу Паули, то волновая функция Ψ должна быть антисимметрична при перестановке электронов. Так же как и в случае атома He, мы имеем две координатные функции Φ: симметричную Φ_s и антисимметричную Φ_a.

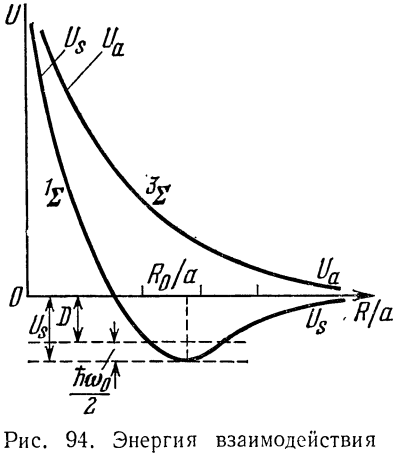


Рис. 94. Энергия взаимодействия двух атомов водорода для триплетного ($^3\Sigma$) и синглетного ($^1\Sigma$) состояний.

В последнем состоянии образуется устойчивая молекула H_2.

Чтобы в обоих случаях вся функция Ψ была антисимметрична, нужно, чтобы для $\Phi = \Phi_s$ спиновая функция $S(s_{z1}, s_{z2})$

[1]) По поводу вычисления интегралов K и A см. Дж. Слэтер, Электронная структура молекул, «Мир», 1965, гл. 3.

была антисимметрична по спину ($S = S_a$). Напротив, для антисимметричной функции $\Phi = \Phi_a$ спиновая функция должна быть симметрична ($S = S_s$). Очевидно, что спиновые функции S_a и S_s будут совершенно такими же, как и полученные нами в § 122. Именно, S_a описывает состояние с антипараллельными спинами (см. § 122). Таким образом, состояние Φ_s с энергией $U_s(R)$ есть синглетное состояние (противоположно направленные спины). Такое состояние в молекулах обычно обозначают знаком $^1\Sigma$. Состояние Φ_a с энергией $U_a(R)$, напротив, есть триплетное состояние (параллельные спины). Это состояние обозначают знаком $^3\Sigma$.

Обращаясь к кривым для U_a и U_s рис. 94, мы можем выразить приведенный там результат так: два атома водорода, имеющих электроны с противоположно направленными спинами ($^1\Sigma$-состояние), притягиваются и образуют молекулу. Два атома водорода, имеющих электроны с параллельными спинами ($^3\Sigma$-состояние), отталкиваются.

Притяжение или отталкивание атомов водорода зависит от знака обменной энергии A (так как энергии U_a и U_s отличаются знаком A). Таким образом, образование гомополярной молекулы H_2 определяется обменными силами, и этим объясняется то, что ни в классических теориях, ни в первоначальной квантовой теории Бора нельзя было построить теорию гомополярной связи. Мы обратимся теперь к некоторым подробностям, касающимся потенциальной энергии $U_s(R)$ молекулы водорода H_2. На рис. 94 кривая $U_s(R)$ изображена отдельно от кривой триплетного состояния $U_a(R)$. Зная аналитическое выражение для $U_s(R)$, мы можем найти положение равновесия (точку $R = R_0$) из уравнения

$$\frac{dU_s(R)}{dR} = 0. \tag{125.30}$$

Разлагая далее $U_s(R)$ по степеням отклонения от положения равновесия $(R - R_0)$, мы получим

$$U_s(R) = U_s(R_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U_s}{dR^2}\right)_{R_0}(R-R_0)^2 + \\ + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3U_s}{dR^3}\right)_{R_0}(R-R_0)^3 + \ldots \tag{125.31}$$

Это разложение справедливо для малых отклонений $(R - R_0)$. Если было бы достаточно, в смысле точности, ограничиться только членом разложения с $(R - R_0)^2$, то мы имели бы дело с гармоническим осциллятором. Частота этого осциллятора может быть получена следующим образом. Потенциальная энергия осциллятора, обладающего массой μ и частотой ω_0 и совершающего колебания около положения равновесия R_0, равна

$$U(R) = \text{const} + \frac{\mu\omega_0^2}{2}(R - R_0)^2.$$

Сравнивая это с предыдущей формулой для $U_s(R)$, мы находим

$$\mu\omega_0^2 = \left(\frac{d^2U_s}{dR^2}\right)_{R_0}. \tag{125.32}$$

Отсюда

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{\mu}\left(\frac{d^2U_s}{dR^2}\right)_{R_0}}.$$

Заметим, что так как речь идет об относительном движении ядер, то под μ следует разуметь приведенную массу двух атомов водорода, т. е. если через m_H обозначить массу атома водорода, то

$$\frac{1}{\mu} = \frac{2}{m_H}. \tag{125.33}$$

С помощью формулы (125.32) мы можем найти частоту молекулярных колебаний ω_0 по кривизне $\frac{d^2U_s}{dR^2}$ потенциальной кривой $U_s(R)$ в точке равновесия R_0. Третий член в (125.31) дает поправку на отклонение от гармоничности.

Для больших энергий колебания эта поправка будет играть все возрастающую роль. Если энергия колебаний E будет больше значения потенциальной энергии $U_s(R)$ на бесконечности (на рис. 94 $U_s(\infty)$ положено равным нулю, так что речь идет о $E > 0$), то молекула вообще не будет колебаться, а диссоциирует. Энергия D, необходимая для диссоциации, по классической механике была бы равна $-U_s(R_0)$.

Чтобы получить правильное значение энергии диссоциации молекулы, нужно еще учесть, что в самом нижнем состоянии молекула имеет положительную нулевую энергию колебаний $\frac{\hbar\omega_0}{2}$ (см. рис. 94). Эту энергию нужно вычесть.

Таким образом, D равно

$$D = -U_s(R_0) - \frac{\hbar\omega_0}{2};$$

таким путем мы можем найти и энергию диссоциации.

Итак, произведенный расчет позволяет найти: 1) положение равновесия R_0, 2) частоту молекулярных колебаний ω_0 и 3) энергию диссоциации D молекулы H_2. Все эти величины известны из опыта. Величина R_0 входит в момент инерции молекулы I, который равен $I = \mu R_0^2$; он может быть определен по спектральным данным из формулы Деландра ((см. 54.20)). Частота колебаний ω_0 опять-таки определяется по спектральным данным. Величина работы диссоциации может быть определена и оптически, и химически. Здесь мы приводим табл. 5, в которой даны результаты

Таблица 5

Теоретическое значение	Экспериментальное значение
$R_0 = 0{,}735 \cdot 10^{-8}$ *см*	$0{,}753 \cdot 10^{-8}$ *см*
$\omega_0 = 4280$ *см*$^{-1}$	4390 *см*$^{-1}$
$D = 4{,}37$ *эв*	4,38 *эв*

вычислений Хиллерааса [1]) для H_2 и опытные данные. Эти данные показывают прекрасное согласие, особенно если учесть то, что первые две величины (R_0 и ω_0) очень чувствительно зависят от формы кривой $U_s(R)$. Кроме того, отметим, что достигнутая Хиллераасом точность не является предельной и могла бы быть еще повышена. Достигнутый квантовой механикой успех в расчете молекулы H_2, основанном лишь на том факте, что эта молекула состоит из двух протонов и двух электронов (без привлечения каких-либо произвольных констант), является одним из крупнейших успехов квантовой механики.

§ 126. Природа химических сил

В химии различают два рода связей, приводящих к образованию молекул: ионные (гетерополярные) и гомополярные. Ионная связь реализуется в тех случаях, когда молекулу можно представить себе как образование из положительных и отрицательных ионов (пример NaCl). Гомополярная связь реализуется в тех случаях, когда деление на ионы провести невозможно. Типичным случаем гомополярной связи являются молекулы из одинаковых атомов (пример H_2).

Теорию ионных связей разрабатывали еще и до квантовой механики и не без успеха. Простейшая идея о природе ионной связи (валентности) заключается в следующем: гетерополярная валентность элемента попросту определяется числом электронов, которое нужно отнять (у электроположительного элемента) или прибавить (к электроотрицательному элементу), чтобы получить ион, имеющий электронную оболочку ближайшего инертного газа. Так, от Na нужно отнять один электрон, чтобы получить оболочку Ne. К Cl нужно прибавить один электрон, чтобы получить оболочку Ar. Таким образом, Na^+ и Cl^- являются как бы заряженными атомами инертных газов.

При этих условиях основную роль в ионной связи должно играть кулоновское притяжение разноименно заряженных ионов,

[1]) Другие расчеты молекулы водорода см., например, в книге Дж. Слэтер, Электронная структура молекул, «Мир», 1965.

поскольку электронные оболочки инертных газов химически неактивны. Однако известно, что одни электростатические силы не могут обеспечить устойчивого равновесия. Поэтому помимо кулоновского притяжения зарядов ионов — $\frac{e^2}{r^2}$ необходимо ввести еще некоторое отталкивание на близких расстояниях. Эти отталкивательные силы в классической теории не могли быть рассчитаны, но введение их казалось эмпирически обоснованным, поскольку атомы инертных газов отталкиваются друг от друга на малых расстояниях. Отталкивательные силы брались в виде $\frac{\alpha}{r^{m+1}}$, где α и m — эмпирически определяемые константы. Полная потенциальная энергия двух ионов имеет поэтому вид [1])

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{a}{r^m}. \tag{126.1}$$

Если на указанном пути удавалось подойти к проблеме гетерополярной связи, то проблема гомополярной связи оставалась совершенно темной. Попытки рассчитать молекулу H_2 никогда не приводили к удовлетворительному результату. Из изложенной выше квантовой теории молекулы H_2 ясна и причина этих неудач.

Главную роль в образовании молекулы H_2 играют обменные силы, существование которых является особенностью самой квантовой механики. Сами по себе эти силы не требуют привлечения какого-либо нового взаимодействия частиц. Они возникают из того же кулоновского взаимодействия электронов в молекуле H_2. Кроме того, как мы видели, для построения правильной теории молекулы H_2 необходим учет принципа Паули, т. е. принципа неразличимости частиц. Незнание этих сторон дела и являлось причиной невозможности решить проблему строения даже простейшей молекулы до открытия квантовой механики.

Напротив, успешное решение проблемы молекулы H_2 средствами квантовой механики послужило исходным пунктом для квантовой теории гомополярной валентности. Не имея здесь возможности входить в подробное освещение этого вопроса, ограничимся немногими замечаниями. Для H_2 мы получили два состояния: с параллельными и антипараллельными спинами. На рис. 95 изображено распределение плотности электрического заряда электронов ρ для этих двух состояний. Плотность электрического заряда в точке $\mathbf{r}$ вычисляется из волновой функции $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ по формуле

$$\rho(\mathbf{r}) = -2e \int |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 \, dv'. \tag{126.2}$$

---

[1]) Заметим, что квантовая механика дает иной вид отталкивательного члена, лучше согласующийся с опытом.

Если спины атомов параллельны, то $\Phi = \Phi_a$. В точке $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ функция $\Phi_a = 0$ (узловая плоскость). Благодаря этому плотность ρ в области между атомами имеет минимум (рис. 95, *а*). Напротив, в состоянии с антипараллельными спинами $\Phi = \Phi_s$ узловой плоскости не имеется и плотности зарядов обоих атомов как бы сливаются (рис. 95, *б*). Слияние плотностей (образование гомополярной связи) мы сопоставляем валентному штриху H — H. Образование минимума плотности — отсутствию такой связи.

Можно показать, что силы гомополярной связи обладают свойствами насыщения — признаком, характерным для валентных сил.

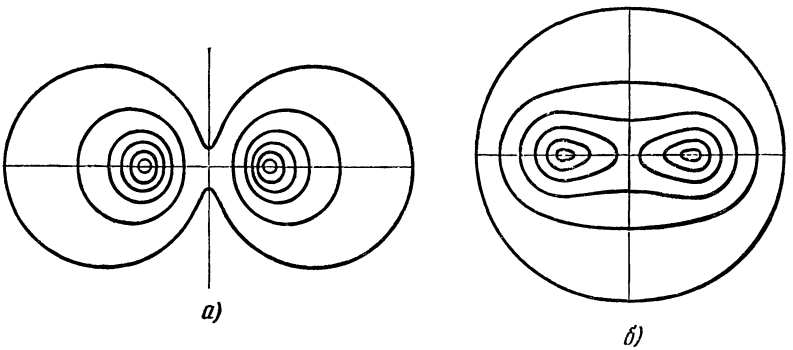


Рис. 95. Распределение плотности зарядов в двух отталкивающих атомах H ($^3\Sigma$) (*а*) и распределение плотности зарядов в молекуле H_2 ($^1\Sigma$) (*б*).

Нетрудно видеть, что присоединение третьего атома H к молекуле H_2 не приводит к созданию обменных сил между электронами молекулы и третьим атомом. В самом деле, обозначим волновую функцию электронов молекулы (атомов *a* и *b*) через $\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, S_a(s_1, s_2)$. Волновую функцию электрона третьего атома *c* обозначим через $\psi_c(\mathbf{r}_3)\, S_{1/2}(s_3)$. Спин третьего электрона мы взяли направленным по оси *OZ*. Можно было бы взять и противоположное направление. Важно лишь то, что спин третьего электрона противоположен спину одного из электронов молекулы. Чтобы получить функцию всей системы, нужно из $\Phi_s S_a$ и $\psi_c S_{1/2}$ образовать антисимметричную в частицах функцию (учет принципа Паули). Единственная и антисимметричная функция, которую можно построить из $\Phi_s S_a$ и $\psi_c S_{1/2}$, есть

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, s_1, s_2, s_3) = \frac{1}{\sqrt{3}}[\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\psi_c(\mathbf{r}_3)\,S_a(s_1, s_2)\,S_{1/2}(s_3) + \\ + \Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)\,\psi_c(\mathbf{r}_2)\,S_a(s_1, s_3)\,S_{1/2}(s_2) + \\ + \Phi_s(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)\,\psi_c(\mathbf{r}_1)\,S_a(s_2, s_3)\,S_{1/2}(s_1)]. \quad (126.3)$$

Функции $S_a(s_1, s_2)$, согласно (121.13), имеют вид

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{S_{1/2}(s_1)\,S_{-1/2}(s_2) - S_{1/2}(s_2)\,S_{-1/2}(s_1)\}.$$

Исходя из свойств ортогональности и нормировки спиновых функций $S_\alpha(s)$ $\left(\alpha = \pm\frac{1}{2}\right)$ (см. (60.7)), легко убедиться, что все три спиновые функции, фигурирующие в суперпозиции (126.3), ортогональны между собой. Поэтому, если мы возьмем $|\Phi|^2$ и просуммируем по всем значениям $\left(\pm\frac{\hbar}{2}\right)$ всех трех спинов, чтобы получить вероятность $w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ положения электронов в окрестности точек $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$, то мы получим

$$w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \sum_{s_1, s_2, s_3} |\Phi|^2 = \frac{1}{3}[|\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 |\psi_c(\mathbf{r}_3)|^2 + |\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)|^2 |\psi_c(\mathbf{r}_2)|^2 + |\Phi_s(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)|^2 |\psi_c(\mathbf{r}_1)|^2]. \quad (126.4)$$

Обозначая, как мы это делали в предыдущем параграфе, плотность заряда электрона, находящегося на атоме a, через ρ_a, на атоме b — через ρ_b, наконец на атоме c — через ρ_c, а обменную плотность через ρ_{ab}, мы можем, пользуясь значением Φ_s (125.24′), (125.11), (125.11′), написать полученную вероятность конфигурации электронов в виде

$$w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{3}\{[\rho_a(r_1)\rho_b(r_2) + 2\rho_{ab}(r_1)\rho_{ab}(r_2) + \rho_a(r_2)\rho_b(r_1)]\rho_c(r_3) + [\rho_a(r_1)\rho_b(r_3) + 2\rho_{ab}(r_1)\rho_{ab}(r_3) + \rho_a(r_3)\rho_b(r_1)]\rho_c(r_2) + [\rho_a(r_2)\rho_b(r_3) + 2\rho_{ab}(r_2)\rho_{ab}(r_3) + \rho_a(r_3)\rho_b(r_2)]\rho_c(r_1)\}, \quad (126.5)$$

где

$$\rho_a(r_1) = -e\psi_a^2(r_{1a}),\ \rho_b(r_1) = -e\psi_b^2(r_{1b}),\ \rho_c(r_1) = -e\psi_c^2(r_{1c}) \quad (126.6)$$

и

$$\rho_{ab}(r_1) = -e\psi_a(r_{1a})\psi_b(r_{1b}). \quad (126.6')$$

Из этого выражения мы видим, что для третьего атома c не возникает обменной плотности (типа ρ_{ac}, ρ_{bc}), следовательно, обменных сил с атомами a и b, образующими молекулу. Кулоновское же взаимодействие остается. Поэтому третий атом будет отталкиваться. Этим и доказывается способность обменных сил к насыщению и правомочность сопоставления валентного штриха слиянию плотности электрических зарядов двух атомов.

Заметим, что никакого строгого разграничения между гомополярной и ионной связью на самом деле провести нельзя. Это — просто два крайних случая. В типичном случае гомополярной связи заряд распределен симметрично между обоими атомами.

Если атомы неодинаковы, то такая симметрия нарушается. Если, наконец, симметрия нарушается резко, так что заряд электронов сосредоточивается преимущественно около одного из атомов, то мы получим случай ионной связи.

§ 127. Межмолекулярные дисперсионные силы

Выше были рассмотрены валентные силы. Эти силы, будучи связаны с ориентацией спинов электронов, обладают свойством насыщения. Кроме того, эти силы действуют на коротких расстояниях. Они определяются степенью перекрытия электронных плотностей, принадлежащих взаимодействующим атомам. Так как электронная плотность убывает экспоненциально с увеличением расстояния от центра атома, то и валентные силы убывают экспоненциально с увеличением расстояния между атомами.

Помимо этих валентных сил, между атомами и молекулами действуют еще особые силы, имеющие всегда характер сил притяжения. Это — межмолекулярные дисперсионные силы, или силы Ван-дер-Ваальса. Замечательным свойством этих сил является то, что они действуют между электрически нейтральными системами и системами, не обладающими электрическим моментом. Так, например, они действуют между атомами He, распределение заряда в которых обладает шаровой симметрией, так что эти атомы не обладают ни дипольным, ни квадрупольным, ни каким-либо высшим электрическим моментом. Второе важное свойство этих сил заключается в том, что эти силы не зависят от температуры. Природа этих сил оказывается также квантовой.

Силы Ван-дер-Ваальса можно вычислить, если рассмотреть взаимодействие достаточно удаленных друг от друга атомов. На большом расстоянии между атомами валентные силы, вычисляемые из первого приближения теории возмущения, очень малы. Напротив, на этих расстояниях оказывается уже невозможным игнорировать второе приближение, в котором учитывается деформация электронных оболочек атомов. Объясняется это тем, что дополнительные поправки к энергии взаимодействия атомов, вычисляемые во втором приближении, убывают с увеличением расстояния R между атомами пропорционально $1/R^6$, в то время как энергия валентных связей убывает пропорционально $e^{-\frac{2R}{a}}$. При больших R второе приближение оказывается больше первого.

Производя для больших расстояний подсчет энергии во втором приближении, можно вычислить силы Ван-дер-Ваальса. Не входя в эти расчеты, мы поясним основную идею квантовой теории сил Ван-дер-Ваальса на простом примере, допускающем точное решение задачи. Вместо реальных атомов рассмотрим два

одномерных осциллятора с собственной частотой ω_0 (такая модель атома фигурирует в классической теории дисперсии). Обозначим координату электрона в первом атоме через x_1, а его импульс через p_1, координату электрона во втором атоме через x_2, импульс через p_2. Расстояние между «атомами» пусть будет R. Электрический момент первого атома есть ex_1, а второго ex_2. Если расстояние R между этими атомами достаточно велико, то энергия взаимодействия этих атомов может быть представлена как потенциальная энергия взаимодействия двух диполей с моментами ex_1 и ex_2. Эта энергия равна

$$W = \frac{ex_1 \cdot ex_2}{R^3} = \frac{e^2}{R^3} x_1 x_2. \tag{127.1}$$

Если осцилляторы покоятся, то $x_1 = x_2 = 0$ и их дипольные моменты равны нулю. Так как, кроме того, оба «атома» электрически нейтральны, то никакого взаимодействия между ними не получается.

Согласно классической теории взаимодействие возникает лишь между колеблющимися осцилляторами. Не вдаваясь в расчет этого взаимодействия, можно предсказать, что его величина будет зависеть от температуры T. Это ясно уже из того, что при $T = 0°\,\mathrm{K}$ колебаний нет и $x_1 = x_2 = 0$. Иное дело получается по квантовой механике. Даже при абсолютном нуле имеются нулевые колебания, которые приводят к тому, что средняя энергия взаимодействия рассматриваемых нами осцилляторов не равна нулю.

Для вычисления этой энергии обратимся к расчетам § 109, где как раз рассмотрен интересующий нас случай взаимодействия двух одномерных осцилляторов, обладающих частотой ω_0 и массой μ. Энергия взаимодействия осцилляторов, была предположена в виде $\lambda x_1 x_2$ (см. (109.1)). В нашем случае энергия взаимодействия осцилляторов выражается формулой (127.1). Стало быть, полагая в формулах § 109

$$\lambda = \frac{e^2}{R^3}, \tag{127.2}$$

мы можем воспользоваться всеми результатами этого параграфа. Сейчас нас интересует наименьшая нулевая энергия наших осцилляторов. Эта энергия равна

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_1}{2} + \frac{\hbar\omega_2}{2} = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2), \tag{127.3}$$

где ω_1 и ω_2 определяются из формулы (109.5)

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 + \frac{\lambda}{\mu}, \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 - \frac{\lambda}{\mu}.$$

Отсюда, считая $\omega_0^2 \gg \frac{\lambda}{\mu}$, находим

$$\omega_1 = \omega_0\left[1+\frac{\lambda}{2\mu\omega_0^2}-\frac{1}{8}\left(\frac{\lambda}{\mu\omega_0^2}\right)^2+\ldots\right],$$

$$\omega_2 = \omega_0\left[1-\frac{\lambda}{2\mu\omega_0^2}-\frac{1}{8}\left(\frac{\lambda}{\mu\omega_0^2}\right)^2+\ldots\right]$$

и, следовательно,

$$\omega_1+\omega_2 = 2\omega_0-\frac{1}{4}\frac{\lambda^2}{\mu^2\omega_0^3}. \tag{127.4}$$

Имея в виду значение λ для нашего случая (127.2), находим из (127.3) и (127.4) нулевую энергию двух дипольно взаимодействующих осцилляторов

$$E_0(R) = \hbar\omega_0-\frac{\hbar}{8}\frac{e^4}{\mu^2\omega_0^3}\cdot\frac{1}{R^6}+\ldots \tag{127.5}$$

Мы видим, что нулевая энергия оказывается функцией расстояния R между осцилляторами — «атомами» и, стало быть, играет роль потенциальной энергии взаимодействия этих «атомов».

Отбрасывая несущественную аддитивную постоянную $\hbar\omega_0$, получаем для этой энергии выражение

$$U(R) = -\frac{\hbar}{8}\frac{e^4}{\mu^2\omega_0^3}\frac{1}{R^6}. \tag{127.6}$$

Мы видим, что эта энергия обусловлена силами притяжения (знак «—»!). Эти силы можно рассматривать как силы Ван-дер-Ваальса для наших идеализированных атомов. Квантовая природа этих сил ясна уже из того, что при $\hbar = 0$ $U = 0$, так что в предельном случае классической механики эти силы равны нулю.

Таким образом, *ван-дер-ваальсово притяжение есть результат уменьшения нулевой энергии при сближении осцилляторов*. Формулу (127.6) мы можем преобразовать, введя в нее коэффициент атомной поляризуемости β для постоянного поля. Из теории дисперсии мы знаем, что коэффициент атомной поляризуемости для осциллятора массы μ и частоты ω_0 равен [1]) (§ 92)

$$\beta = \frac{e^2}{\mu}\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2};$$

полагая здесь $\omega = 0$, получаем коэффициент поляризуемости для постоянного поля

$$\beta = \frac{e^2}{\mu\omega_0^2}. \tag{127.7}$$

[1]) Эта формула — классическая. Квантовая формула (92.5′) для осциллятора ведет к тому же результату, в чем предполагаем убедиться читателю самостоятельно, воспользовавшись матрицей x_{nk} для координаты осциллятора и формулой (92.25).

Внося его в формулы для потенциальной энергии ван-дер-ваальсовской силы (127.6), получаем

$$U(R) = -\frac{\varepsilon}{8}\beta^2\frac{1}{R^6}, \tag{127.8}$$

где

$$\varepsilon = \hbar\omega_0, \tag{127.9}$$

т. е. разности между квантовыми уровнями осциллятора. Так как в формулу для ван-дер-ваальсовых сил входит коэффициент поляризуемости, получаемый из теории дисперсии, то эти силы в последнее время и называются дисперсионными.

Расчет, проведенный во втором приближении для реальных атомов, приводит в основном к тому же результату, что и полученный нами (127.8) для модели атома в виде линейного осциллятора. Именно, квантовая формула для потенциальной энергии сил Ван-дер-Ваальса реальных атомов имеет вид

$$U(R) = -k\frac{I\beta^2}{R^6}, \tag{127.10}$$

где β — атомная поляризуемость в постоянном поле, I — ионизационный потенциал атома, а k — некоторый численный коэффициент, по порядку величины равный 1. Это выражение для ван-дер-ваальсового взаимодействия хорошо согласуется с экспериментальными данными, заимствуемыми из изучения отступлений газов от закона Клапейрона [1]).

§ 128. Роль спина ядер в двухатомных молекулах

Атомные ядра обладают спином и магнитным моментом [2]). Поэтому волновая функция ядер зависит не только от координат ядер, но и от спинов s_{z1}, s_{z2}. Выбирая в качестве координат относительные координаты ядер $\mathbf{r}_{12}$ (в сферической системе координат r, θ, φ) и пренебрегая взаимодействием магнитного момента ядер с их движением, мы можем написать волновую функцию ядер в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_{12}, s_{z1}, s_{z2}) = R_{nl}(r)\,P_l(\cos\theta)\,S(s_{z1}, s_{z2}). \tag{128.1}$$

Функция $R_{nl}(r)$ описывает колебание ядер, функция P_l — вращение (мы полагаем число $m = 0$, так как нас не будет интересовать сейчас ориентация молекулы в пространстве), и, наконец, функция S описывает состояние спинов ядер. Согласно принципу тождественности в случае одинаковых ядер (одинаковые изотопы)

---

[1]) См., например, М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 249—257.

[2]) Магнитный момент ядер, по порядку величины, измеряется ядерным магнетоном Бора (ср. § 63). Он в 1842 раза меньше магнетона Бора.

функция Ψ должна быть симметричной или антисимметричной, в зависимости от того, обладают ли ядра целым или полуцелым спином.

Для определенности рассмотрим последний случай, осуществляющийся в молекуле H_2, где оба ядра являются протонами. Тогда функция Ψ должна быть антисимметрична при перестановке протонов.

Перестановка протонов соответствует инверсии относительных координат $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. При этом $R_{nl}(r)$ не меняет знака. Четность состояния по координатам частиц будет определяться орбитальным числом l (см. §§ 25, 107). Энергетические уровни молекулы с четными l называются четными термами, с нечетным l — соответственно нечетными.

Так как полная функция Ψ антисимметрична, то четность термов связана с взаимной ориентацией спинов молекул. Рассмотрим обе возможные ориентации.

1) Спины ядер параллельны. Тогда $S = S_s$ есть симметричная функция и, стало быть, функция P_l должна быть нечетной. Поэтому молекула H_2, имеющая параелельные спины ядер («ортоводород»), может иметь только нечетное орбитальное число l. В частности, ее нижнее состояние соответствует состоянию вращения $l = 1$.

2) Спины ядер антипараллельны. Тогда $S = S_a$ есть антисимметричная функция спинов и, следовательно, P_l должна быть четной. Поэтому молекула H_2 с антипараллельными спинами ядер («параводород») может иметь только четное орбитальное число l. Нижнее состояние есть $l = 0$.

Таким образом, спин ядер благодаря принципу Паули оказывает значительное, косвенное влияние на орбитальное движение ядер в молекуле. Это влияние выражается замечательным образом в чередовании интенсивностей во вращательных спектрах молекул и в их теплоемкости [1]). Остановимся на этом последнем влиянии. Допустим, что установилось тепловое равновесие при столь низкой температуре, что вращение вымерзло (ср. § 54). Тогда водород будет находиться в состоянии параводорода ($l = 0$). Если теперь такой водород нагревать, то вероятность изменения направления спина ядер при столкновениях молекул будет очень мала (из-за малости взаимодействия с малым магнитным моментом ядер). Поэтому, несмотря на столкновения, водород будет оставаться в парасостоянии, и теплоемкость за счет вращения будет определяться переходами $l = 0 \to l = 2 \to l = 4, \ldots$

Если же дать водороду постоять при этой повышенной температуре (для этого требуется много дней), то спины ядер успеют

---

[1]) Относительно чередования интенсивностей в спектре молекул см. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, Физматгиз, 1959.

перераспределиться. Наряду с параводородом возникнет также и ортоводород. Тогда окажутся возможными также и переходы типа $l=1\to l=3\to l=5, \ldots$ Так как изменения вращательной энергии $\Delta E=\frac{\hbar^2}{2I}\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-\left(l'+\frac{1}{2}\right)^2\right]$ различны для четных и нечетных l, то теплоемкости параводорода и ортоводорода различны. В силу этого медленный процесс установления равновесия между пара- и ортоводородом будет сопровождаться изменением теплоемкости водорода.

При равновесии число молекул ортоводорода в три раза больше молекул параводорода (так как для параллельных спинов имеется три симметричные функции S_s, а для антипараллельных — только одна, антисимметричная S_a; ср. § 121). Поэтому нормально водород представляет собою смесь орто- и параводородов в отношении 3 : 1.

Это поразительное явление изменения теплоемкости водорода находит в квантовой механике не только описанное качественное объяснение, но и может быть рассчитано количественно в полном согласии с опытом [1]).

---

[1]) См., например, Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1976, § 48.

Глава XXIII

МАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 129. Парамагнетизм и диамагнетизм атомов

Основной и простейшей задачей атомной механики из области магнитных явлений является вычисление магнитных моментов атомов, помещенных во внешнее магнитное поле. Мы уже вычисляли элементарным способом магнитный момент орбитальных токов в атоме (§ 53). Обратимся теперь к общим методам.

Наиболее общим образом операторы проекций магнитного момента могут быть определены как производные (с обратным знаком) от оператора полной энергии (точнее, гамильтониана) по проекциям магнитного поля

$$\hat{\mathfrak{M}}_x = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathscr{H}_x}, \quad \hat{\mathfrak{M}}_y = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathscr{H}_y}, \quad \hat{\mathfrak{M}}_z = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathscr{H}_z}. \tag{129.1}$$

В частности, для одного электрона гамильтониан $\hat{H}$, описывающий движение электрона в магнитном поле, имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{\mathbf{P}} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + U(r) + \frac{e}{\mu c}(\hat{\mathbf{s}}\mathscr{H}) \tag{129.2}$$

(знак $+$ перед вектором-потенциалом $\mathbf{A}$ взят потому, что мы считаем заряд электрона равным $-e$). Направим ось OZ по направлению магнитного поля и возьмем вектор-потенциал в форме

$$A_x = -\frac{\mathscr{H}}{2}x, \quad A_y = \frac{\mathscr{H}}{2}x, \quad A_z = 0. \tag{129.3}$$

Дифференцируя $\hat{H}$ по $\mathscr{H}_z$, мы найдем

$$\hat{\mathfrak{M}}_z = -\frac{e}{2\mu c}\left[\left(\hat{P}_y + \frac{e}{c}A_y\right)x - \left(\hat{P}_x + \frac{e}{c}A_x\right)y\right] - \frac{e}{\mu c}\hat{s}_z. \tag{129.4}$$

Оператор, стоящий в квадратных скобках, есть оператор проекции на OZ момента истинного импульса [1]). Далее, $\hat{P}_y x - \hat{P}_x y$ есть

[1]) Напомним, что в магнитном поле оператором скорости является не $\frac{1}{\mu}\hat{\mathbf{P}}$, а $\frac{1}{\mu}\left(\hat{\mathbf{P}} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)$.

оператор проекции на OZ момента обобщенного импульса M_z. Пользуясь (129.3), представим (129.4) в виде

$$\hat{\mathfrak{M}}_z = -\frac{e}{2\mu c}(\hat{M}_z + 2\hat{s}_z) - \frac{e^2\mathscr{H}}{4\mu c^2}(x^2+y^2) = \\ = -\frac{e}{2\mu c}(\hat{J}_z + \hat{s}_z) - \frac{e^2\mathscr{H}}{4\mu c^2}(x^2+y^2). \qquad (129.5)$$

Как мы видим, оператор состоит из двух частей: не зависящей от магнитного поля и зависящей от него. Рассмотрим их порознь. Первая часть

$$\hat{\mathfrak{M}}'_z = -\frac{e}{2\mu c}(\hat{J}_z + \hat{s}_z) \qquad (129.6)$$

имеет собственные значения, которые мы уже находили в теории эффекта Зеемана. Действительно, энергия возмущения в магнитном поле $W = -(\mathscr{H}\mathfrak{M}'_z)$. Собственные значения оператора $\hat{W}$ различны, смотря по тому, имеем мы дело с сильными магнитными полями (простой эффект Зеемана) или со слабыми (сложный эффект Зеемана). В последнем случае собственные значения $\hat{W}$ даются формулой (74.23). Эти собственные значения отличаются от собственных значений $\hat{\mathfrak{M}}_z$ множителем $-\mathscr{H}$. Поэтому из (74.23) находим

$$\mathfrak{M}'_z = -\frac{\hbar e}{2\mu c} m_j \left[1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)}\right], \qquad (129.7)$$

где m_j есть магнитное число, j — число, определяющее полный механический момент, l — орбитальный, l_s — спиновый. Потенциальная энергия этого момента во внешнем магнитном поле есть как раз W. Она может принимать как положительные, так и отрицательные значения, смотря по значению $m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots$ $\ldots, \pm j$.

При термодинамическом равновесии будут предпочитаться отрицательные значения W и, следовательно, положительные значения $\mathfrak{M}'_z$. В результате получится средний момент, направленный по полю, т. е. случай п а р а м а г н е т и з м а. Существенно, что $\mathfrak{M}'_z$ не может равняться нулю. Следовательно, *одноэлектронные атомы всегда парамагнитны*. Второй член в (129.5)

$$\mathfrak{M}''_z = -\frac{e^2\mathscr{H}}{4\mu c^2}(x^2+y^2) \qquad (129.8)$$

представляет собой магнитный момент, который всегда направлен (как непосредственно видно) против поля. Таким образом, этот момент обусловливает д и а м а г н е т и з м. Он никогда не может быть равен нулю, так как $x^2+y^2 > 0$, и поэтому диамагнитный эффект имеет место во всех атомах. Однако легко заметить, что

момент $\mathfrak{M}_z''$ значительно меньше $\mathfrak{M}_z'$, им можно пренебречь в сравнении с последним. Действительно, $\mathfrak{M}_z'$ по порядку величины равняется магнетону $\frac{e\hbar}{2\mu c}$, а $\mathfrak{M}_z'' \approx \frac{e^2\mathscr{H}}{2\mu c^2} a^2$, где a — размеры атома. $\mathfrak{M}_z' \gg \mathfrak{M}_z''$ для всех полей $\mathscr{H}$, для которых

$$\mathscr{H} \ll \frac{e}{a^2}\frac{\hbar c}{e^2} = 137\frac{e}{a^2}. \tag{129.9}$$

Все практически достижимые поля удовлетворяют этому условию.

Если число электронов в атоме *четное*, полный момент импульса может оказаться равным нулю. Вместе с тем будет равен нулю и магнитный момент $\mathfrak{M}_z'$, обусловливающий парамагнетизм. Такой атом будет *диамагнитным*. Так, например, в атоме гелия, в основном состоянии, как мы знаем, орбитальный момент равен нулю, а спиновый компенсирован благодаря противоположному направлению спинов. Поэтому $\mathfrak{M}_z' = 0$. Гелий должен быть диамагнитным, что и наблюдается в действительности. Диамагнитную восприимчивость гелия можно вычислить, имея в виду, что для двух электронов $\mathfrak{M}_z''$ будет равно

$$\mathfrak{M}_z'' = -\frac{e^2\mathscr{H}}{4\mu c^2}\overline{\{x_1^2 + y_1^2 + x_2^2 + y_2^2\}}. \tag{129.10}$$

Средние значения $\overline{x_1^2}$, $\overline{y_1^2}$, $\overline{x_2^2}$, $\overline{y_2^2}$ в силу сферической симметрии основного состояния гелия и симметрии электронов в нем равны между собой и равны $\frac{\overline{r^2}}{3}$, где $\overline{r^2}$ — средний квадрат радиус-вектора. Таким образом,

$$\mathfrak{M}_z'' = -\frac{e^2\mathscr{H}}{4\mu c^2}\frac{4}{3}\overline{r^2}.$$

Диамагнитная восприимчивость, рассчитанная на один атом, будет равна

$$\chi = \frac{\partial\mathfrak{M}_z''}{\partial\mathscr{H}} = -\frac{e^2}{3\mu c^2}\overline{r^2}. \tag{129.11}$$

С помощью волновых функций для электронов атома гелия (122.23) можно вычислить среднее значение $\overline{r^2}$ и получить численное значение магнитной восприимчивости.

Вычисление χ с помощью волновых функций дает $\chi = -1{,}87 \times \times 10^{-6}$. Экспериментальное значение $\chi = -1{,}88 \cdot 10^{-6}$. Заметим, что выражение (129.8) для диамагнитного момента совпадает с тем, которое получается из классической электронной теории [1]). Однако только квантовая механика позволяет вычислить $\overline{x^2 + y^2}$, исходя из констант, характеризующих атом.

---

[1]) См. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, «Наука», 1976, § 69.

Если мы имеем дело с многоэлектронным атомом, то вместо (129.7) мы получим на основании изложенного в § 105 (см. формулу (105.33))

$$\mathfrak{M}'_z = -\frac{\hbar e}{2\mu c} m_J \left[1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{J(J+1)}\right], \qquad (129.12)$$

где J есть число, определяющее полный момент импульса всех электронов, L — число, определяющее полный орбитальный момент, а S — число, определяющее полный спиновый момент, $|m_J| \leqslant J$ и определяет проекцию полного момента на магнитное поле. Если $J = 0$, что может быть лишь для атомов с четным числом электронов, то $\mathfrak{M}'_z = 0$ и атом будет диамагнитным, причем

$$\mathfrak{M}''_z = -\frac{e^2 \mathscr{H}}{4\mu c^2} \sum_{k=1}^{N} \overline{(x_k^2 + y_k^2)}, \qquad (129.13)$$

где N — число электронов. Если $J \neq 0$, то величиной $\mathfrak{M}''_z$ можно пренебречь в сравнении с $\mathfrak{M}'_z$. Атома с $J \neq 0$ будут парамагнитными.

§ 130. Ферромагнетизм

Происхождение постоянного магнетизма ферромагнитных веществ представлялось в течение длительного времени совершенно загадочным. Сущность явления заключается, как известно, в том, что ферромагнитные тела могут оставаться намагниченными и в отсутствие внешнего магнитного поля $\mathscr{H}$. Для объяснения свойств ферромагнетиков Вейсс предложил теорию, объясняющую постоянный магнетизм наличием внутреннего магнитного поля $\mathscr{H}_i$, которое и заставляет ориентироваться элементарные магниты, даже если внешнее поле равно нулю. Теория Вейсса позволяла объяснить многие свойства ферромагнетиков, однако происхождение внутреннего поля $\mathscr{H}_i$ оставалось неразъясненным.

Для приведения теории Вейсса в согласие с опытом приходится допускать, что поле $\mathscr{H}_i$ имеет колоссальную величину: 10^6 *э*. Прямые опыты [1]) показывают, что такого магнитного поля внутри ферромагнетика на самом деле не существует. Гайзенбергу удалось показать, что силы, ориентирующие элементарные магниты, — обменные силы. Этим была объяснена природа загадочного вейссового поля. Гайзенберг, в согласии с данными опыта Эйнштейна и де Гааза (см. § 58), предполагает, что намагничение ферромагнитных тел обусловлено не орбитальным движением электронов, а магнитным моментом спина. Далее, ферромагнетизм, по-видимому, следует отнести не за счет валентных электронов («электроны проводимости»), а за счет электронов внутренних, незаконченных оболочек атомов ферромагнетиков (см. распределение электронов в Fe, Ni и Co в таблице на стр. 549).

[1]) Я. Г. Дорфман пропускал пучок быстрых электронов через намагниченную ферромагнитную фольгу. Поле в 10^6 *э* должно было отклонять электроны, чего на самом деле не наблюдалось.

Для простоты допустим, что в каждом из атомов, образующих кристалл, имеется лишь один такой электрон. Взаимодействие такого электрона с соседними атомами можно считать малым и поэтому можно рассматривать волновую функцию всех электронов (числом N), обусловливающих ферромагнетизм, как соответствующую системе невзаимодействующих электронов.

Для нумерации состояний заметим, что положение центров атомов в кристалле (узлы решетки) определяется вектором

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{130.1}$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа, а $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$ — основные векторы решетки. Таким образом, положение каждого атома определяется тройкой чисел n_1, n_2, n_3. Ради краткости эту тройку будем обозначать одной буквой n и называть номером атома. Пусть волновая функция k-го электрона, находящегося на n-м атоме, есть

$$\Phi_n(\mathbf{r}_k,\ s_{zk}) = \psi_n(\mathbf{r}_k)\, S_\alpha(s_{zk}),$$

где S_α — спиновая функция.

Поскольку мы пренебрегаем взаимодействием с соседними атомами, постольку волновая функция всего кристалла в целом будет антисимметричной комбинацией вида (117.6′) из произведений функций Φ_n, относящихся к отдельным электронам. Выбор значков α ($+\,{}^1/_2$ или $-\,{}^1/_2$) у каждой из функций S_α будет означать выбор определенного распределения спинов (направленных по оси OZ или против нее) среди атомов кристалла. Если спины всех электронов ориентированы в одном направлении, например по OZ, то мы будем иметь дело с полным насыщением (максимальное намагничение). Рассмотрим такое состояние, когда все спины направлены по OZ, за исключением одного, направленного против OZ. Пусть такой спин находится на атоме номера l. Тогда, согласно сказанному выше, волновая функция Ψ всех N электронов имеет вид

$$\Psi_l = \sum_P (\pm 1)\, \hat{P}\psi_1(\mathbf{r}_1)\, S_{+1/2}(s_{z1})\, \psi_2(\mathbf{r}_2)\, S_{+1/2}(s_{z2}) \ldots$$
$$\ldots \psi_l(\mathbf{r}_l)\, S_{-1/2}(s_{zl}) \ldots \psi_N(\mathbf{r}_N)\, S_{+1/2}(s_{zN}). \tag{130.2}$$

Учтем теперь взаимодействие электронов с соседними атомами. Для этого применим теорию возмущений. Мы имеем дело со случаем вырождения, так как, очевидно, электрон со спином, направленным против оси OZ, может находиться на любом из атомов. Поэтому правильная функция нулевого приближения будет линейной суперпозицией из Ψ_l:

$$\Psi = \sum_{l'=1}^{N} a_{l'}\Psi_{l'}, \tag{130.3}$$

причем амплитуды $a_{l'}$ надлежит еще определить. Для этого заметим, что оператор полной энергии $\hat{H}$ электронов равен

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \sum_{n>m=1}^{N} \frac{e^2}{r_{nm}} + \sum_{n>m=1}^{N} U_n(r_m), \tag{130.4}$$

$$\hat{H}^0 = \sum_{n=1}^{n} \hat{H}_n(r_n), \quad \hat{H}_n(r_n) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_n^2 + U_n(r_n), \tag{130.5}$$

где $\hat{H}_n$ — оператор полной энергии n-го электрона, находящегося на n-м атоме, $\frac{e^2}{r_{nm}}$ — энергия взаимодействия n-го и m-го электронов, а $U_n(r_m)$ — энергия взаимодействия m-го электрона с n-м ионом ($n \neq m$). Все члены в $\hat{H}$, кроме $\hat{H}^0$, будем рассматривать как возмущение. Подставляя в уравнение Шредингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$ вместо Ψ приближенную функцию (130.3) и имея в виду, что

$$\hat{H}_n(\mathbf{r}_n)\psi_n(\mathbf{r}_n) = E_0\psi_n(\mathbf{r}_n), \tag{130.6}$$

где E_0 — энергия электрона в атоме, мы получим

$$NE_0\sum_{l'} a_{l'}\Psi_{l'} + \left[\sum_{n>m=1}^{N}\left(\frac{e^2}{r_{mn}} + U_n(r_m)\right)\right]\sum_{l'} a_{l'}\Psi_{l'} = E\sum_{l'} a_{l'}\Psi_{l'}. \tag{130.7}$$

Умножим теперь это уравнение на Ψ_l^*, проинтегрируем результат по координатам всех электронов и просуммируем по двум значениям спина $s_z = \pm\frac{\hbar}{2}$ каждого из электронов. При этом мы будем считать функции $\psi_n(\mathbf{r})$ и $\psi_m(\mathbf{r})$, относящиеся к различным атомам, ортогональными [1]). Далее при суммировании по спину следует иметь в виду ортогональность функций $S_\alpha(s_z)$ (ср. § 60). В результате мы получим вместо (130.7)

$$NE_0 a_l + \sum_{l'} I_{ll'}[a_{l'} - a_l] = Ea_l, \tag{130.8}$$

где $I_{ll'}$ есть обменный интеграл (матричный элемент энергии возмущения)

$$I_{ll'} = \frac{1}{2}\int \psi_l(\mathbf{r}_1)\psi_{l'}(\mathbf{r}_2)\psi_l^*(\mathbf{r}_2)\psi_{l'}^*(\mathbf{r}_1)\times$$
$$\times\left[\frac{2e^2}{r_{12}} + U_l(r_1) + U_{l'}(r_2) + U_{l'}(r_1) + U_l(r_2)\right]dv_1\,dv_2. \tag{130.9}$$

Волновые функции $\psi_l(\mathbf{r})$ быстро убывают с увеличением расстояния r от центра атома. Поэтому обменный интеграл $I_{ll'}$ быстро

[1]) На самом деле они ортогональны только приближенно.

убывает с увеличением расстояния между атомами l и l'. Благодаря этому при решении уравнений (130.8) можно ограничиться матричными элементами $I_{ll'}$, относящимися к ближайшим соседям. Так как в кристалле все ближайшие соседние атомы равноправны, то обменный интеграл имеет для них одно и то же значение I. Таким образом, уравнения (130.8) можно написать в виде

$$(E - NE_0)\, a_l + I \sum_{l'} [a_l - a_{l'}] = 0, \qquad (130.9')$$

где сумма распространена по атомам l', соседним атому l. Число ближайших соседей и их расположение зависят от типа кристаллической решетки. Для простой кубической решетки соседние с атомом $l(l_1, l_2, l_3)$ атомы имеют числа l', равные $l_1 \pm 1, l_2, l_3$; $l_1, l_2 \pm 1, l_3$; $l_1, l_2, l_3 \pm 1$.

Видно, что уравнения (130.9′) имеют решения

$$a_l = a_{l_1 l_2 l_3} = \text{const} \cdot e^{i(q_1 l_1 + q_2 l_2 + q_3 l_3)}, \qquad (130.10)$$

где q_1, q_2, q_3 — некоторые безразмерные величины. В самом деле, подстановка (130.10) в (130.9′) дает

$$E - NE_0 = 2I\,(3 - \cos q_1 - \cos q_2 - \cos q_3), \qquad (130.11)$$

откуда

$$E(q_1, q_2, q_3) = NE_0 + 2I\,(3 - \cos q_1 - \cos q_2 - \cos q_3). \qquad (130.12)$$

Замечая, что $l_1 a$, $l_2 a$, $l_3 a$, где a — постоянная решетки, суть координаты узла решетки, мы видим, что (130.10) может рассматриваться как плоская волна с волновым вектором $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{q}}{a}\left(\frac{q_1}{a}, \frac{q_2}{a}, \frac{q_3}{a}\right)$. Вероятность найти спин, направленный против OZ, есть $|a_l|^2 = \text{const}$, т. е. все положения спина равновероятны. Таким образом, амплитуды a_l, определяющие состояние спина, весьма аналогичны волновой функции свободно движущейся частицы, имеющей заданный импульс. Эта аналогия еще усугубляется тем, что по крайней мере для малых $\mathbf{k}$ энергия (130.12) может быть написана в виде

$$E = \text{const} + \frac{\hbar^2}{2\mu^*} k^2 + \ldots, \qquad (130.13)$$

где $\frac{\hbar^2}{2\mu^*} = Ia^2$, т. е. в виде, совпадающем с выражением энергии для свободной частицы. Величину μ^* можно рассматривать как *эффективную массу*. Ввиду наличия такой аналогии между распространением в кристалле спина определенной ориентации и движением свободной частицы состояние (130.10) называют спиновой волной.

Если в кристалле имеется не один, а несколько (r) спинов, ориентированных против оси OZ, то расчет протекает аналогич-

ным образом, но усложняется тем, что при наличии многих спинов, ориентированных против оси OZ, могут встретиться пары соседних атомов со спинами, направленными против OZ. Для этих пар обменные интегралы не равны нулю. Однако при небольшом числе r такие случаи будут встречаться редко, и полное решение может рассматриваться как совокупность невзаимодействующих спиновых волн вида (130.10) (или, с корпускулярной точки зрения, как «спиновый газ»). Энергия будет суммой энергий для каждой из спиновых волн. Если мы обозначим вектор $\mathbf{q}$ для k-й спиновой волны через q_k, то вся энергия спинового газа будет

$$E = NE_0 + 2I \sum_{k=1}^{r} (3 - \cos q_{1k} - \cos q_{2k} - \cos q_{3k}). \quad (130.14)$$

Из этой формулы следует, что при отрицательном I ферромагнетизма быть не может, так как при $I < 0$ энергия имеет минимум при наибольшем r. Поэтому при тепловом равновесии первоначальная ориентация всех спинов по оси будет стремиться расстроиться. Напротив, при положительном обменном интеграле минимум энергии будет достигаться при наименьшем r, так что если некоторая часть спинов ориентирована против оси OZ, то эти спины будут иметь тенденцию ориентироваться по оси OZ (число r будет уменьшаться). Поэтому положительное значение обменного интеграла является необходимым условием ферромагнетизма (только в этом случае состояние с наименьшей энергией может быть состоянием, в котором все спины электронов направлены одинаково). Причиной, приводящей к ориентации спинов в одну сторону, являются, таким образом, не фиктивное магнитное поле Вейсса, а *обменные силы*. Ферромагнетизм есть явление квантовое. Наконец, мы видим, что ферромагнетизм не является свойством отдельных атомов, а представляет собой *свойство кристалла*, что находится в согласии с тем фактом, что ферромагнитных газов не существует.

Для вычисления намагничения ферромагнетика при какой-либо температуре T следует найти, методами статистики, среднее значение $\bar{r}$. Тогда магнитный момент куска ферромагнетика, содержащего N электронов, будет, очевидно, равен

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_B (N - 2\bar{r}), \quad (130.15)$$

где $\mathfrak{M}_B$ есть магнитный момент одного электрона (магнетон Бора). За соответствующими вычислениями и другими подробностями мы отсылаем читателя к специальной литературе [1]).

---

[1]) См. С. В. Вонсовский, Магнетизм, «Наука», 1971.

Глава XXIV

АТОМНОЕ ЯДРО

§ 131. Ядерные силы. Изотопический спин

Взаимодействие нуклонов в ядре представляет собою еще далеко не решенную проблему. Однако принципы квантовой механики оказываются применимыми как к движению нуклонов в ядре, так и к взаимодействию нуклонов с ядром. На этом пути за последние годы достигнуты значительные успехи и квантовая механика оказывается настоящим путеводителем физика в сложной картине ядерных взаимодействий.

Отсылая читателя к специальным курсам [1]), мы остановимся здесь лишь на наиболее простых и важных обстоятельствах.

До сих пор никому еще не удалось написать выражения для потенциала протонов и нейтронов (как принято говорить, нуклонов) в атомном ядре. По-видимому, это очень сложная функция положений, скоростей и спинов нуклонов. Весьма вероятно, что она вообще непредставима в виде суммы попарных взаимодействий отдельных нуклонов.

Но не установлен «потенциал» и для пары нуклонов. Вообще простое представление о силах применимо здесь лишь на больших расстояниях нуклонов друг от друга. Тем не менее могут быть даны довольно далеко идущие заключения о характере ядерных взаимодействий, которые позволяют разобраться в сложном комплексе опытных фактов.

Взаимодействие двух нуклонов зависит от расстояния между ними r_{12}, от их относительной скорости v_{12} и от их спинов s_1 и s_2, а также, как показывает опыт, существенно зависит от типа взаимодействующей пары, т. е. являются ли нуклоны этой пары протонами, нейтронами или один из них есть протон, а другой нейтрон. Далее, в процессе взаимодействия может происходить, как говорят, «перезарядка», и протон может превратиться в нейтрон и обратно.

---

[1]) См. А. С. Давыдов, Теория атомного ядра, Физматгиз, 1958.

Оказывается, что если мы будем рассматривать протон и нейтрон как два состояния одной и той же частицы — нуклона, то основные особенности взаимодействия нуклонов могут быть выражены в виде очень простых закономерностей на языке так называемого *зарядового* или, как чаще, говорят, изотопического спина.

Так как у нас имеется только два зарядовых состояния нуклонов, то естественно ввести новую динамическую переменную t_3, которая принимает только два значения, так что волновую функцию нуклона (опуская пока зависимость от обычного спина s) можно записать в виде матрицы с одной колонкой

$$\Psi(x, t) = \left|\begin{matrix}\psi_1(x) & 0\\ \psi_2(x) & 0\end{matrix}\right| \begin{matrix}\text{состояние «протонное»,}\\ \text{состояние «нейтронное»}\end{matrix} \qquad (131.1)$$

также, как мы это делали в теории обычного спина (ср. § 60, (60.3) и (60.3′)). В соответствии с оптической терминологией, по которой состояния, отличающиеся только проекцией спина, называются мультиплетом, протонное и нейтронное состояния называют изотопическим (зарядовым) дублетом.

Все операторы, изменяющие зарядовые состояния нуклонов, так же как и в случае обычного спина, можно выразить с помощью двухрядных матриц Паули, таких как σ_x, σ_y, σ_z (ср. § 59). Мы обозначим эти матрицы, действующие теперь на зарядовый индекс 1, 2, через

$$\tau_1 = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}. \qquad (131.2)$$

Любой оператор, действующий на пару функций (ψ_1, ψ_2), может быть выражен через линейную комбинацию матриц (τ_1, τ_2, τ_3). Введем вектор изотопического спина $\mathbf{t}$, аналогичный вектору обычного спина $\mathbf{s}$:

$$\mathbf{t} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\tau}, \qquad (131.3)$$

где $\boldsymbol{\tau}$ есть вектор с тремя компонентами: τ_1, τ_2, τ_3. Ясно, что этот «вектор» ничего общего не имеет с обычным пространством: он определен в абстрактном, зарядовом пространстве, или, иначе, в пространстве изотопического спина.

«Повороты» в этом пространстве означают линейные преобразования над ψ_1 и ψ_2 такие, что в качестве базисных функций выбираются различные линейные комбинации протонного и нейтронного состояний нуклонов. Например, вместо функций ψ_1 и ψ_2 можно взять новые базисные функции: $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)$ и $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)$ — симметричную и антисимметричную. Переход от (ψ_1, ψ_2) к (φ_1, φ_2) есть *поворот в изотопическом пространстве.*

Введение оператора изотопического спина нуклона $\mathbf{t}$ позволяет нам применить теорию обычного спина к теории спина изотопического.

В частности, ясно, что операторы $\mathbf{t}^2$ и t_3 одновременно приводятся к диагональному виду и имеют собственные значения

$$t^2=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)=\frac{3}{4},\quad t_3=\pm\frac{1}{2} \tag{131.4}$$

(ср. (59.14) и (59.15)).

Отметим, что t^2 является инвариантом при вращениях в изотопическом пространстве. Очевидно также, что правила сложения векторов изотопического спина в системе нуклонов будут те же, что и для обычного спина. В частности, для вектора полного изотопического спина системы из N нуклонов $\mathbf{I}$:

$$\mathbf{I}=\sum_{k=1}^{N}\mathbf{t}_k \tag{131.5}$$

(k — номер нуклона), будут справедливы формулы (105.20) и (105.21)

$$I^2=T(T+1),\qquad T=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots, \tag{131.6}$$

$$\text{или } T=\frac{1}{2},\ \frac{3}{2},\ \frac{5}{2},\ldots,$$

$$I_3=T_3,\quad |T_3|\leqslant T. \tag{131.7}$$

Ясно также, что скалярные произведения изотопических спинов вида

$$(\mathbf{t}',\ \mathbf{t}'')=t'_1t''_1+t'_2t''_2+t'_3t''_3 \tag{131.8}$$

(здесь t'_s, $s=1,\ 2,\ 3$, — суть компоненты вектора $\mathbf{t}'$, а t''_s — то же для вектора второго нуклона $\mathbf{t}''$) будут так же, как и $\mathbf{t}^2=(\mathbf{t},\ \mathbf{t})$, инвариантами в изотопическом пространстве.

Приведем еще формулу, выражающую заряд Q системы N нуклонов через изотопический спин

$$Q=e\left(\frac{N}{2}+T_3\right). \tag{131.9}$$

В частности, для одного нуклона

$$Q=\frac{e}{2}(1+\tau_3). \tag{131.9'}$$

Существенным физическим фактом является то обстоятельство, что взаимодействие двух нуклонов оказывается *изотопически инвариантным* (т. е. не зависящим от возможных вращений в изотопическом пространстве) и что при взаимодействии *полный изотопический спин сохраняется*[1]).

[1]) Этот факт особенно точно и полно обоснован в экспериментальных работах Объединенного института ядерных исследований (Дубна). См. В. П. Джелепов и Б. М. Понтекорво, УФН, **LXV**, стр. 15, 1958.

Эти два фундаментальных факта и оправдывают введение новой динамической переменной — изотопического спина нуклона.

Далее взаимодействие нуклонов, конечно, должно быть инвариантно относительно вращений, отражений и инверсий координат в обычном пространстве. Если ограничиться малыми скоростями нуклонов и учитывать только зависимость от их относительного расстояния $\mathbf{r}$, их обычных $\mathbf{s}_1$, $\mathbf{s}_2$ и изотопических спинов $\mathbf{t}_1$, $\mathbf{t}_2$, то можно образовать следующие инварианты: r, $(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)$, $(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2)$, $(\mathbf{s}_1, \mathbf{r})$ $(\mathbf{s}_2, \mathbf{r})$, которые, в свою очередь, могут быть выражены через полный спин $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ и полный изотопический спин $\mathbf{I} = \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2$. Поэтому вместо названных инвариантов удобно ввести новые:

$$(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \to \mathbf{S}^2, \tag{131.10}$$

$$(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2) \to \mathbf{I}^2, \tag{131.10'}$$

$$(\mathbf{s}_1\mathbf{r})\,(\mathbf{s}_2\mathbf{r}) \to S_{12} = 6\frac{(\mathbf{S}\mathbf{r})^2}{r^2} - 2\mathbf{S}^2. \tag{131.10''}$$

Последний инвариант построен так, что его среднее значение по углам будет равно нулю. Это обычно принятый выбор. Очевидно, что взаимодействие, определяемое этим членом, будет *нецентральным*. Его называют *тензорным взаимодействием*. Если учитывать зависимость от скоростей, то можно образовать много и других инвариантов. Однако опыт показывает, что пока скорости малы по сравнению со скоростью света, среди возможных инвариантов важен лишь инвариант спин-орбитального взаимодействия $(\mathbf{LS})$; здесь $\mathbf{L}$ означает вектор суммарного орбитального момента нуклонов. Вместо него можно ввести вектор полного момента количества движения нуклонов $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ и соответственно инвариант $(\mathbf{JS})$.

Учитывая все эти инварианты, мы можем записать энергию взаимодействия двух нуклонов в виде

$$U(1, 2) = A(r, S^2, I^2) + B(r, S^2, I^2) \cdot S_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{S}) + C(r, S^2, I^2)\,(\mathbf{JS}). \tag{131.11}$$

Относительно функций A, B и C известно очень мало. С точки зрения *мезонной теории* ядерных сил эти функции должны иметь характерную зависимость от расстояния вида $\sim e^{-r/a}/r$ для $r > a$, где $a = \frac{\hbar}{mc} = 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ *см* — есть комптоновская длина π-мезона.

Поэтому приведенный выше вид возможного взаимодействия нуклонов (131.11) более полезен для систематики возможных состояний нуклонов, нежели для количественных вычислений уровней или матрицы рассеяния.

§ 132. Систематика состояний системы нуклонов

Гамильтониан системы нуклонов инвариантен не только относительно преобразований вращения, отражения и инверсии, но и относительно перестановки нуклонов.

Отсюда, совершенно таким же образом, как было описано в §§ 115, 116, следует, что волновая функция должна быть либо симметричной, либо антисимметричной при перестановке любой пары нуклонов. Но так как нуклоны имеют спин $^1/_2$, то для них должна быть выбрана вторая возможность — антисимметричные функции, приводящие к принципу Паули и к статистике Ферми.

Рассмотрим теперь состояния двух нуклонов. Обратимся сперва к изотопическому спину. Очевидно, что возможны всего четыре состояния: $T=0$ и $T=1$, $T_3=0, \pm 1$. В первом случае состояние антисимметрично в изотопических переменных, во втором — симметрично (точно так, как для обычного спина, см. теорию атома гелия, § 121). В состоянии с $T=1$, поскольку гамильтониан не зависит от T_3, энергия трех состояний с $T_3=0, \pm 1$ будет одинакова.

Однако эта одинаковость имеет место лишь до той поры, пока не учитываются относительно слабые электромагнитные взаимодействия. Ввиду различия зарядов и магнитных моментов у протона и нейтрона совпадающие уровни $T_3=0, \pm 1$, вообще говоря, расщепятся. Поэтому эти три состояния называют *зарядовым триплетом*, а само состояние $T=1$ — *триплетным*. Состояние $T=0$ будет зарядовым *синглетом*.

Дальнейшее различие состояний определяется суммарным спином S. Именно, возможны опять-таки четыре состояния: $S=1$, $S_z=0, \pm 1$ — триплетное состояние и $S=0$ — синглетное. Симметрия функции в пространственных координатах определяется симметрией по зарядовым и спиновым переменным. В табл. 6 приведены все возможные симметрии функции для двух нуклонов.

Таблица 6

Симметрия функций системы двух нуклонов

$T=0$ a		$T=1$ s	
$S=0$ a	$S=1$ s	$S=0$ a	$S=1$ s
L нечетн. a	L четн s	L четн s	L нечетн a

В этой таблице знак a означает антисимметричную, а знак s — симметричную функцию. Напомним (ср. § 114), что в случае двух частиц перестановка P_{12} эквивалентна операции I_{12} — инверсии, т. е. замене относительных координат $\boldsymbol{x}$ на $-\boldsymbol{x}$. *Четность состояния* в этом случае совпадает с *четностью орбитального числа* L.

Если для систематики нуклонных состояний сохранить обозначения S, P, D, F для $L=0, 1, 2, 3\ldots$, соответственно, а также принятое обозначение полного момента J и мультиплетности, то полное обозначение состояния будет иметь вид

$$^{(2T+1)(2S+1)}L_J^{\pm}.$$

Здесь первый индекс означает зарядовую мультиплетность $(2T+1)$, второй $(2S+1)$ — спиновую, индекс $(\pm)$ четность терма, индекс J — его полный момент, $L=S, P, D, F, \ldots$ — означает орбитальный момент. Для системы из двух нуклонов знак $\pm$ опускают, так как он определяется четностью L; кроме того, часто опускают и индекс изотопического спина T.

Для двух нуклонов получаем систему возможных состояний для $J=0, 1, 2, \ldots$, приведенную в табл. 7.

§ 133. Теория дейтона

Как известно, дейтон является изотопом водорода и его ядро состоит из протона и нейтрона. Известно далее, что его спин равен $S=1$. Далее, зарядовое состояние только одно; следовательно, $T=0$. Из табл. 7 видно, что возможное основное состояние дейтонов должно быть $T=0$, $^3S_1$ или может быть $^3D_1$.

Таблица 7

Состояния двух нуклонов

J	$T=0$		$T=1$	
	$S=0$	$S=1$	$S=0$	$S=1$
0	—	—	$^1S_0$	$^3P_0$
1	$^1P_1$	$^3S_1$, $^3D_1$	—	$^3P_1$
2	—	$^3D_2$	—	$^3P_2$, $^3F_2$

Однако мы знаем, что в основном состоянии волновая функция должна иметь наименьшее число узлов. Поэтому мы должны приписать дейтону основной терм $^3S_1$. Из-за наличия тензорных сил орбитальный момент в дейтоне не сохраняется, поэтому возможна и примесь состояния $^3D_1$, которая на самом деле и имеется и

приводит к существованию квадрупольного электрического момента у дейтона. Из величины этого момента можно судить о том, что примесь состояния $^3D_1$ невелика (около 5%).

Таким образом, опыт показывает, что состояние $T=0$, $S=1$ является нижним. Других связанных состояний в системе из двух нуклонов неизвестно.

Ввиду того, что функции $A(r)$, $B(r)$ и $C(r)$ в энергии взаимодействия нуклонов (131.11) нам неизвестны, мы определим волновую функцию дейтона в основном состоянии окольным путем, воспользовавшись тем опытным фактом, что энергия связи нуклонов в дейтоне $E_0=-2{,}1\cdot10^6$ *эв* мала в сравнении с собственной энергией π-мезонов $m_\pi c^2=140\cdot10^6$ *эв*.

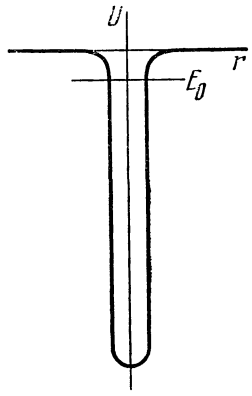


Рис. 96. Потенциальная кривая для сил протон — нейтрон в дейтоне.

Уровень E_0 лежит на глубине 2 *Мэв*. Глубина ямы составляет около 25 *Мэв*; радиус $a=1{,}4\cdot10^{-13}$ *см*.

Действительно, при заданных T, S и I (или L) энергия взаимодействия нуклонов $U(r)$ (131.11) становится попросту некоторой функцией их относительного расстояния r (тензорным и спин-орбитальным взаимодействиями мы пренебрежем, так как в дейтоне они дают лишь малые поправки — примесь $^3D_1$ состояния). Тогда уравнение для радиальной функции дейтона $\psi(r)=\frac{u(r)}{r}$ будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2}+U(r)\,u=E_0u, \tag{133.1}$$

где $\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_p}+\frac{1}{m_n}$ и μ — приведенная масса протона и нейтрона (ср. (108.4)), m_p — масса протона, m_n — нейтрона. Так как они мало отличаются, то $\mu=\frac{m_p}{2}$. Уравнение (133.1) переписывается в виде

$$\frac{d^2u}{dr^2}-\varkappa^2u=\frac{2\mu}{\hbar^2}Uu. \tag{133.2}$$

Здесь $\varkappa^2=-\frac{2\mu}{\hbar^2}E_0$, $\frac{1}{\varkappa}=4{,}31\cdot10^{-13}$ *см*. Эта длина определяет асимптотическое поведение функции дейтона $\psi(r)$. Действительно, при $r\to\infty$ ($U\to0$) из (133.2) получим $u\approx e^{\pm\varkappa r}$, т. е. $\psi(r)=C\frac{e^{-\varkappa r}}{r}$. С другой стороны, $U(r)$ убывает как $\frac{e^{-r/a}}{r}$, где $a=\frac{\hbar}{m_\pi c}=1{,}4\cdot10^{-13}$ *см*, т. е. гораздо быстрее $\psi(r)$. Поэтому мы можем считать, что ядерные силы действуют лишь на очень малом

расстоянии, и вообще пренебречь ими для $r > a$. Это иллюстрируется рис. 96, на котором изображена кривая потенциальной энергии $U(r)$ для системы протон — нейтрон.

Нормируя теперь $\psi(r)$ на единицу

$$4\pi \int_0^\infty \psi^2(r)\, r^2\, dr = 1, \tag{133.3}$$

найдем константу C. Легко убедиться, что $C = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}}$. Таким образом, мы получаем

$$\psi_0(r) = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}} \frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{133.4}$$

Эта функция может быть использована для расчета фоторасщепления дейтона, для расчета некоторых ядерных реакций с дейтоном, в которых важны большие прицельные параметры и т. п.

Заметим, что по самому смыслу вывода этой функции она не применима для расстояний r, меньших $a = 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ *см* [1]).

§ 134. Рассеяние нуклонов

Проблема рассеяния нуклонов очень обширна и включает в себя столь различные явления, как, например, рассеяние медленных тепловых нейтронов в водороде и столкновение быстрых нуклонов, вплоть до самых высоких энергий, когда наряду с упругим рассеянием возникают мощные неупругие процессы, в которых рождаются π-мезоны или другие новые частицы. Мы рассмотрим здесь два важных примера.

А. Рассеяние медленных нейтронов на протонах

В этом случае имеет значение только S-состояние, поскольку длина волны $\frac{\lambda}{2\pi}$ считается гораздо большей, нежели радиус действия ядерных сил a. Напомним, что высшие состояния будут пространственно удалены на расстояния, большие $\lambda/2\pi$ (ср. рис. 65). Из таблицы возможных состояний двух нуклонов видно, что в рассеянии (p, n) участвуют оба изотопических состояния $T = 0$ и $T = 1$, причем возможные S-состояния отличаются суммарным спином: ${}^3S_1$ и ${}^1S_0$ соответственно (триплетное и синглетное состоя-

---

[1]) В опытах М. Г. Мещерякова было показано, что при столкновениях быстрых нуклонов с ядрами в большом числе из ядер вылетают дейтоны. Это указывает на существование в дейтоне очень большой связи на малых расстояниях. См. по этому поводу также Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ **33**, 1295 (1957).

ния). Таким образом, нам необходимо вычислить две фазы $^3\eta_l$ и $^1\eta_0$.

Рассмотрим сперва триплетное состояние. В этом случае уравнение для волновой функции $u(r)$ будет совпадать с уравнением (133.2). Однако теперь мы будем считать $E>0$ и положим $\frac{2\mu}{\hbar^2}E=k^2$.

Асимптотический вид $u(r)$ при $r\gg a$ будет

$$u(r)=C\cdot\sin(kr+{}^3\eta_l). \tag{134.1}$$

Предполагая, что энергия нейтрона E мала в сравнении с энергией взаимодействия нуклонов $U(r)$, мы можем, решая уравнение (133.2), вообще пренебречь членом E в сравнении с U, а это означает, что логарифмическая производная $\frac{u'}{u}$ при $r<a$ почти не зависит от E (при малом E). Обозначим ее — α.

Так как на границе $r=a$ логарифмические производные должны быть равны, то, используя решение (134.1), получим

$$\left(\frac{u'}{u}\right)_{r=a}=k\operatorname{ctg}(ka+{}^3\eta_l)=-\alpha. \tag{134.2}$$

Пренебрегая малой величиной ka, найдем

$$\sin({}^3\eta_l)=-\frac{k}{\sqrt{k^2+\alpha^2}}, \tag{134.3}$$

откуда, согласно общей формуле (80.16), дифференциальное сечение равно

$$d\sigma(\theta)=\frac{1}{k^2}\sin^2({}^3\eta_l)\,d\Omega=\frac{2\pi}{k^2+\alpha^2}\sin\theta\,d\theta. \tag{134.4}$$

Теперь мы установим связь между α и $\varkappa$. Напомним, что, согласно § 80, для связанного состояния фаза η равна $-i\infty$. Приравнивая в (134.3) $^3\eta_l=-i\infty$, находим, что $k=+i\alpha$, а следовательно, волновая функция $u(r)$ будет вести себя для связанного состояния как $e^{-\alpha r}$. Сравнивая это с (133.4), мы видим, что $\alpha=\varkappa$.

Таким образом, формулу (134.4) можно переписать в виде

$$d^3\sigma(\theta)=\frac{2\pi}{k^2+\varkappa^2}\sin\theta\,d\theta, \tag{134.5}$$

причем теперь величина $\varkappa$ известна из энергии связи дейтона. Полное сечение в триплетном состоянии ($S=1$) будет равно

$${}^3\sigma=\frac{4\pi}{k^2+\varkappa^2}. \tag{134.6}$$

Подобным же образом получим для синглетного состояния ($S=0$)

$$\sigma=\frac{4\pi}{k^2+\varkappa_1^2}, \tag{134.7}$$

где $\frac{1}{\varkappa_1}$ — уже некоторая новая длина, определяемая потенциалом взаимодействия в синглетном состоянии. Так как она входит в формулу для сечения совершенно аналогично $\varkappa_3 = \varkappa$, то соответствующую ей энергию $E_1 = \frac{\hbar^2 \varkappa_1^2}{2\mu} > 0$ называют энергией «виртуального» уровня дейтона.

Б. Упругое рассеяние нуклонов

В этом разделе мы рассмотрим упругое рассеяние нуклонов на нуклонах. Следует заметить, что при энергии нуклона $E_0 > 292$ *Мэв* могут образоваться мезоны, однако вклад этого неупругого процесса еще не велик и при энергиях $E_0 \sim 400$ *Мэв*.

Рассмотрим сперва первичную волну Ψ^0, изображающую движение двух нуклонов до их рассеяния. Мы будем рассматривать только относительное движение, так что Ψ^0 зависит лишь от разности координат нуклонов $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Очевидно, что

$$\Psi^0 = \psi^0(\mathbf{r})\, S^0(s_{z1}, s_{z2})\, T^0(t_{31}, t_{32}), \tag{134.8}$$

где S^0 — спиновая функция (см. § 121), а T^0 — функция изотопического спина, s_{z1}, s_{z2} — проекция спинов нуклонов на ось OZ, t_{31}, t_{32} — третьи компоненты изотопического спина нуклонов. Причем, согласно (131.4), для протона $t_3 = +\,1/2$, для нейтрона $t_3 = -\,1/2$. Структура функции $T(t_{31}, t_{32})$ совершенно такова, как и структура функции $S(s_{z1}, s_{z2})$. Оба нуклона мы рассматриваем теперь как две тождественные частицы, подчиняющиеся принципу Паули; поэтому функция Ψ^0 должна быть *антисимметрична* относительно перестановки нуклонов. При этом $\mathbf{r}$ переходит в $-\mathbf{r}$, так что симметрия $\psi^0(\mathbf{r})$ совпадает с ее *четностью*. Симметрия функций $\psi^0(\mathbf{r})$, S^0 и T^0 должна быть выбрана так, чтобы вся функция Ψ^0 была антисимметрична. Если координатная функция $\psi^0(\mathbf{r})$ изображает первичную плоскую волну с импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, то вместо $e^{i\mathbf{kr}}$ (ср. (80.5)) следует брать симметризованную функцию

$$\psi^0_{a,\,s}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}} \pm e^{-i\mathbf{kr}}. \tag{134.9}$$

Эта симметризация выражает тот факт, что мы теперь не различаем, какой из нуклонов 1 или 2 является мишенью и какой рассеивается.

Если мы теперь обозначим амплитуду волны, рассеянной в угол θ от первичной волны $e^{i\mathbf{kr}}$, через $A(\theta)$, то очевидно, что волна, рассеянная от $e^{-i\mathbf{kr}}$, будет $A(\pi - \theta)$. Действительно, замена $\mathbf{r}$ на $-\mathbf{r}$ означает замену θ на $\pi - \theta$. Поэтому для одинаковых частиц, в отличие от (80.5), вся волна, падающая вместе с рас-

сеянной, для больших $\mathbf{r}$ представляется в виде

$$\psi_{a,\,s}(\mathbf{r}) = e^{ikr} \pm e^{-ikr} + \frac{e^{ikr}}{r}\,[A(\theta) \pm A(\pi-\theta)]. \qquad (134.10)$$

Соответствующее дифференциальное сечение $\sigma(\theta)$ будет равно

$$\sigma(\theta) = |A(\theta) \pm A(\pi-\theta)|^2. \qquad (134.11)$$

В (134.10) мы не выписали спиновой зависимости функции $\psi_{a,\,s}$ и амплитуд A. Запись, учитывающая эти зависимости, имела бы вид

$$\Psi(\mathbf{r}, s_{z1}, s_{z2}, t_{31}, t_{32}) = \psi^{0}_{a,\,s}(\mathbf{r})\, S^0(s_{z1}, s_{z2})\, T^0(t_{31}, t_{32}) + \\ + \frac{e^{ikr}}{r}\,[A(\theta, s_{z1}, s_{z2}, t_{31}, t_{32}) \pm A(\pi-\theta, s_{z1}, s_{z2}, t_{31}, t_{32})]. \qquad (134.12)$$

Рассмотрим теперь некоторые частные случаи. Сначала обратимся к рассеянию протона на протоне («*pp*»-столкновение). В этом случае $T=1$, $T_3=+1$, $S=0$ или 1. Спиновая функция $S^0(s_{z1}, s_{z2})$ совпадает с одной из функций $S(s_{z1}, s_{z2})$ (121.13), (121.14), (121.14′), (121.14″) в зависимости от значения спина S и его проекции на ось OZ. Функция T^0 для $T=1$ и $T_3=+1$ равна

$$T^0(t_{31}, t_{32}) = S'_s(t_{31}, t_{32}), \qquad (134.13)$$

где S'_s есть функция (121.14), в которой s_{z1} заменено на t_{31} и s_{z2} — на t_{32}.

Полное сечение рассеяния протонов дается теперь квадратом модуля амплитуды при расходящейся волне $\frac{e^{ikr}}{r}$ в (134.12). Обозначим это сечение для триплетного состояния $S=1$ через

$${}^3\sigma(\theta) = |{}^3A(\theta) - {}^3A(\pi-\theta)|^2. \qquad (134.14)$$

Причем мы не выписываем здесь спиновых переменных. Сечения для всех трех ориентаций спина $S_z=0, \pm 1$, очевидно, равны. Сечение в синглетном состоянии будет

$${}^1\sigma(\theta) = |{}^1A(\theta) + {}^1A(\pi-\theta)|^2. \qquad (134.15)$$

Если в исходном пучке все ориентации спинов равновероятны (*пучок не поляризован*), то каждое из состояний спина имеет вероятность 1/4. Поэтому дифференциальное сечение рассеяния *неполяризованных* протонов будет

$$\sigma_{pp}(\theta) = \frac{3}{4}\,{}^3\sigma(\theta) + \frac{1}{4}\,\sigma^1(\theta). \qquad (134.16)$$

При пренебрежении электромагнитными взаимодействиями (взаимодействие зарядов и магнитных моментов) оператор T_3 не входит в гамильтониан. Поэтому взаимодействие нуклонов в этом

приближении должно быть *изотопически инвариантно*. Иными словами, оно может зависеть только от значения полного изотопического спина, но не от его проекций.

Для столкновения двух нейтронов («*nn*»-столкновение) имеем $T=1$, $T_3=-1$. Отсюда следует, что сечение рассеяния двух нейтронов равно сечению для рассеяния протонов

$$\sigma_{nn}(\theta)=\sigma_{pp}(\theta). \tag{134.17}$$

Несколько сложнее обстоит дело при столкновении протонов с нейтронами («*pn*»-столкновение). В этом случае мы имеем дело с суперпозицией двух состояний: $T=1$, $T_3=0$ и $T=0$, $T_3=0$.

Действительно, если мы рассмотрим первичную волну в (134.8), то видно, что $T^0(t_{31}, t_{32})$ может быть равно либо $S_s'''(t_{31}, t_{32})$ для $T=1$, $T_3=0$ (ср. (121.14″)), либо $S_a(t_{31}, t_{32})$ (ср. (121.13)), для $T=0$, $T_3=0$:

$$T^0(t_{31}, t_{32})=\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{S_{+\frac{1}{2}}(t_{31})S_{-\frac{1}{2}}(t_{32})\pm S_{+\frac{1}{2}}(t_{32})S_{-\frac{1}{2}}(t_{31})\right\}, \tag{134.18}$$

причем индекс $+1/2$ означает протон, а индекс $-1/2$ — нейтрон. Оба возможных состояния являются суперпозициями состояний протона и нейтрона.

Чтобы получить состояние протона и нейтрона, следует взять суперпозицию состояний с $T=1$ и $T=0$. Например, для синглетного состояния $S=0$ необходимая первичная волна напишется в виде

$$\begin{aligned}\Psi^0=\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_a^0(\mathbf{r})\overbrace{S_a(s_{z1}, s_{z2})}^{T=0}\overbrace{S_a(t_{31}, t_{32})}^{T=0}+\\ +\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_s^0(\mathbf{r})\overbrace{S_a(s_{z1}, s_{z2})}^{T=1}\overbrace{S_s'''(t_{31}, t_{32})}^{T=1}=\\ =e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)}S_{+\frac{1}{2}}(t_{31})S_{-\frac{1}{2}}(t_{32})S_a(s_{z1}, s_{z2})+\\ +e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)}S_{+\frac{1}{2}}(t_{32})S_{-\frac{1}{2}}(t_{31})S_a\ s_{z1}, s_{z2}).\end{aligned} \tag{134.19}$$

Действительно, эта суперпозиция представляет собой такую волну, что частица, имеющая импульс $+\mathbf{k}$, имеет изотопический спин $t_3=+1/2$ (т. е. является протоном), а частица, имеющая импульс $-\mathbf{k}$, имеет изотопический спин $t_3=-1/2$ (т. е. является нейтроном). Это есть правильный выбор первичной волны, представляющей протон с импульсом $+\mathbf{k}$ и нейтрон с импульсом $-\mathbf{k}$. Нумерация же частиц 1 и 2 не имеет никакого значения.

В силу линейности уравнений амплитуда рассеянной (p, n)-волны $F_{pn}(\theta)$ будет также суперпозицией амплитуд $F_1(\theta)=A_1(\theta)+A_1(\pi-\theta)$ и $F_0(\theta)=A_0(\theta)-A_0(\pi-\theta)$ для состояний

$T=1$ и $T=0$ соответственно и притом с теми же коэффициентами, что и суперпозиция первичных волн $(1/\sqrt{2})$, т. е.

$$F_{pn}(\theta)=\frac{1}{\sqrt{2}}F_1(\theta)+\frac{1}{\sqrt{2}}F_0(\theta). \qquad (134.20)$$

Поэтому дифференциальное сечение для «pn»-рассеяния будет равно

$$\sigma_{pn}(\theta)=\frac{1}{2}(\sigma_1(\theta)+\sigma_0(\theta))+\mathrm{Re}\,[F_0(\theta)F_1^*(\theta)]. \qquad (134.21)$$

Рассмотрим теперь сумму $\sigma_{pn}(\theta)+\sigma_{pn}(\pi-\theta)$. Очевидно, что эта сумма дает сечение для наблюдения любой рассеянной частицы p или n. Действительно, если протон рассеян в угол θ, то нейтрон рассеян в угол $\pi-\theta$.

Но при замене θ на $\pi-\theta$ имеем $F_1(\pi-\theta)=F_1(\theta)$, так как при $T=1$ координатная функция симметрична, а $F_0(\pi-\theta)=-F_0(\theta)$, так как при $T=0$ она антисимметрична. Поэтому

$$\sigma_{pn}(\theta)+\sigma_{pn}(\pi-\theta)=\sigma_1(\theta)+\sigma_0(\theta). \qquad (134.22)$$

Но $\sigma_1(\theta)=\sigma_{pp}(\theta)=\sigma_{nn}(\theta)$. Следовательно, измеряя $\sigma_{pn}(\theta)$ и $\sigma_{pp}(\theta)$, мы можем вычислить сечение рассеяния $\sigma_0(\theta)$ в изотопическом состоянии $T=0$.

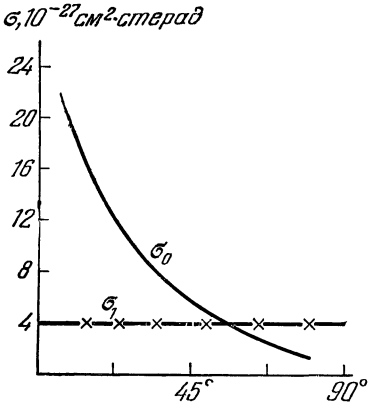


Рис. 97. Угловая зависимость упругого рассеяния нуклонов в различных изотопических состояниях.

$T=0$ (σ_0) и $T=1$ (σ_1) для энергии нуклонов 400 *Мэв*; для $T=1$ рассеяние изотропно.

На рис. 97 показана угловая зависимость $\sigma_0(\theta)$ и $\sigma_1(\theta)$ при энергии 380 — 400 *Мэв* [1]). Как видно, взаимодействие в состояниях $T=0$ и $T=1$ совершенно различно. Полные сечения σ_0 и σ_1 также совершенно различны: сечение σ_1 в области высоких энергий практически постоянно, а сечение σ_0 уменьшается с энергией.

§ 135. Поляризация при рассеянии частиц со спином

Как мы видели, ядерные взаимодействия зависят от спинов частиц. Это приводит к тому, что при столкновении нуклонов друг с другом или с ядрами амплитуда рассеянной волны оказывается различной для различных ориентаций спина рассеянных частиц: возникает спиновая *поляризация*. Первоначальные частицы

[1]) CERN, Symposium (1956), доклад В. П. Джелепова.

обычно не поляризованы. Поэтому исходное состояние является обычно не *чистым*, а *смешанным*; оно представляет собою набор состояний с различными ориентациями спинов, причем каждая ориентация имеет свою вероятность P_α. Такой пучок более целесообразно описывать матрицей плотности ρ (см. § 46), нежели волновой функцией.

Рассмотрим поляризацию частицы со спином $^1/_2$. Выберем в качестве базисных спиновых функций функции φ_1 и φ_2.

Пусть в первоначальном пучке смешаны с вероятностями P_1 и P_2 два спиновых состояния ψ_1 и ψ_2. Эти состояния можно представить как линейную комбинацию базисных состояний φ_1 и φ_2:

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{2} c_{ik}\varphi_k, \quad i = 1,\ 2. \tag{135.1}$$

Согласно (46.4) элементы матрицы плотности ρ определятся формулой

$$\rho_{ik} = \sum_{n=1}^{2} P_n c_{ni} c_{nk}^*. \tag{135.2}$$

Среднее значение любого спинового оператора $\hat{O}$, согласно общей формуле (46.5), запишется теперь в виде

$$\bar{O} = \mathrm{Sp}\,(\rho\hat{O}). \tag{135.3}$$

Так как ρ есть двухрядная матрица, то она может быть представлена в виде линейной комбинации матриц Паули

$$\rho = A + (\mathbf{B}\boldsymbol{\sigma}). \tag{135.4}$$

Выразим теперь коэффициенты A, $\mathbf{B}$ через среднее значение спина частицы $\hat{\boldsymbol{S}} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$, или, что удобнее, через среднее значение $\boldsymbol{\sigma}$. Для этого заметим, что

$$\mathrm{Sp}\,\sigma_x = 0, \quad \mathrm{Sp}\,\sigma_x^2 = 2. \tag{135.5}$$

Поэтому

$$\bar{\sigma}_x = \mathrm{Sp}\,(\rho\sigma_x) = A\,\mathrm{Sp}\,\sigma_x + \mathrm{Sp}\,\sigma_x\,(\mathbf{B}\boldsymbol{\sigma}) = 2B_x,$$

т. е. $\bar{\boldsymbol{\sigma}} = 2\mathbf{B}$. Далее, условие нормировки требует, чтобы $\mathrm{Sp}\,\rho = 2A = 1$, т. е. $A = ^1/_2$. Таким образом, матрица

$$\rho = \frac{1}{2}\,(1 + \bar{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{\sigma}) \tag{135.6}$$

характеризует состояние поляризации в исходном пучке. Как видно, оно непосредственно выражается через вектор спина $\boldsymbol{\sigma}$ и

его среднее значение $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$. Для неполяризованного пучка $\rho = {}^1/_2$. После рассеяния спиновые состояния изменятся и вместо смеси состояний ψ_1 и ψ_2 мы получим смесь некоторых новых состояний ψ_1' и ψ_2'. Эти новые состояния могут быть выражены через старые с помощью матрицы рассеяния $S_{ik}(\theta)$:

$$\psi_i' = S_{ik}(\theta)\,\psi_k. \tag{135.7}$$

Элементы этой матрицы зависят от угла θ и импульса частиц $\mathbf{k}$. При $\theta \neq 0$ матрица рассеяния $S(\theta)$ пропорциональна амплитуде рассеяния $A(\theta)$. Согласно правилам преобразования матриц новая матрица плотности ρ' будет равна

$$\rho' = S^+ \rho S, \tag{135.8}$$

где S^+ — матрица, сопряженная к S (см. § 43). Если исходный пучок был не поляризован, то $\rho = 1/2$ и

$$\rho' = \frac{1}{2}\, S^+ S. \tag{135.9}$$

Эта величина не нормирована к 1, так как S, кроме спиновых переменных, содержит и другие (θ, k, ...). Поэтому среднее значение после рассеяния следует вычислять по формуле

$$\bar{\boldsymbol{\sigma}}' = \frac{\mathrm{Sp}\,(\rho'\boldsymbol{\sigma})}{\mathrm{Sp}\,\rho'}. \tag{135.10}$$

Эту величину и называют поляризацией $\mathbf{P}$:

$$\mathbf{P} = \bar{\boldsymbol{\sigma}}'. \tag{135.11}$$

Конкретное значение $\mathbf{P}$ зависит от матрицы рассеяния S или, что то же, от амплитуды рассеяния A. Однако можно показать, что вектор поляризации $\mathbf{P}$ перпендикулярен к плоскости рассеяния, образованной двумя векторами: волновым вектором $\mathbf{k}$ до рассеяния и волновым вектором $\mathbf{k}'$ после рассеяния.

Действительно, $\mathbf{P}$ есть среднее от $\boldsymbol{\sigma}'$, поэтому $\mathbf{P}$ есть псевдовектор и, следовательно, правая часть в (135.10) есть также псевдовектор. Но единственный псевдовектор, который мы можем построить из величин, характеризующих амплитуду рассеяния, есть векторное произведение $[\mathbf{k}\mathbf{k}']$. Поэтому мы можем утверждать, что

$$\mathbf{P} = \alpha\,[\mathbf{k}\mathbf{k}'], \tag{135.12}$$

где α есть некоторый множитель пропорциональности, зависящий от углов и энергии. Отсюда видно, что поляризация для малых углов равна нулю. Если направить $\mathbf{k}$ по оси OZ, то при перемене азимута рассеяния с φ на $\pi - \varphi$ (в частности,

рассеяние направо или рассеяние налево) поляризация меняет свой знак.

Опыт подтверждает существование поляризации [1]). При рассеянии протонов на протонах при энергии 600 *Мэв* поляризация достигает 40%.

§ 136. Применение квантовой механики к систематике элементарных частиц

В § 3 сведена в таблице довольно большая совокупность известных к настоящему времени элементарных частиц.

Существенной особенностью большинства элементарных частиц является их неустойчивость — они распадаются в течение короткого времени (см. время жизни в последнем столбце таблицы), превращаясь в другие, тоже элементарные частицы.

Среди других превращений этих частиц особую роль играет процесс взаимодействия частиц с античастицами (электрон-позитрон, протон-антипротон и т. д.), так называемый процесс аннигиляции. В процессе аннигиляции частица и античастица исчезают как таковые, превращаясь в мезоны, γ-кванты, электроны и нейтрино. Эти процессы взаимодействия не могут быть рассмотрены в рамках нерелятивистской квантовой механики, в которой как и в классической механике имеет место закон сохранения числа частиц. Поэтому теория элементарных частиц не может быть дана без привлечения квантовой теории полей и релятивистской квантовой механики. Тем не менее основные принципы квантовой механики достаточны для пояснения систематики элементарных частиц.

Совокупность элементарных частиц можно прежде всего разбить по массам на тяжелые частицы — барионы, средние — мезоны и легкие — лептоны. К барионам относятся нуклоны (протон, нейтрон) и гипероны (сверхтяжелые). В настоящее время известны гипероны: Λ_0 (лямбда-частица), Σ (сигма-частица), каскадный гиперон Ξ (кси-частица), Ω^- (омега-минус-частица). Все гипероны имеют спин, равный $^1/_2$, и следовательно, являются фермионами (§ 116). При распаде гиперонов в конечном счете получаются нуклоны. Поэтому гипероны могут рассматриваться как возбужденные состояния нуклона, причем мерой возбуждения служит масса. В соответствии с этим на диаграмме (рис. 98) гипероны показаны в виде горизонтальных черточек-уровней, указывающих массу (в единицах электронной массы). Вертикальные линии показывают квантовые переходы, сопровождающиеся испусканием π-мезонов или γ-квантов и переходом на нижний уровень воз-

[1]) См. В. П. Джелепов и Б. М. Понтекорво, УФН. **LXIV**, 15 (1958).

буждения (превращением в более легкий гиперон). Как видно из диаграммы [1]), уровни нуклона состоят из групп линий, представляющих близкие по массе частицы с различным зарядом. Каждой группе

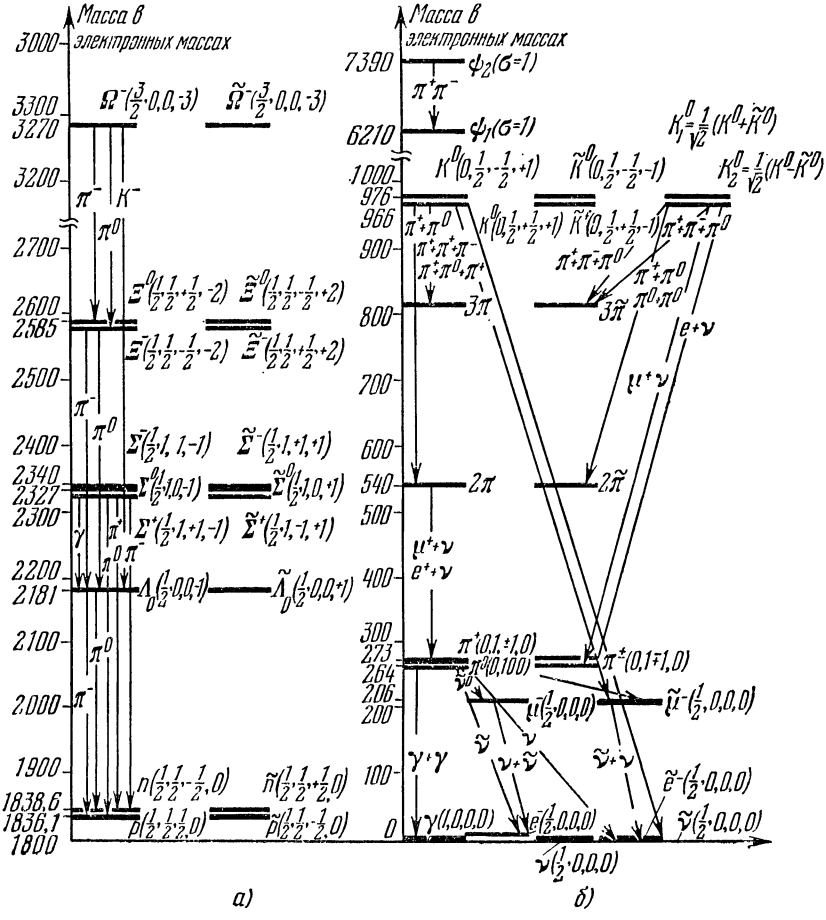


Рис. 98. Схема элементарных частиц и их распадов.

а) Барионы (уровни нуклона), *б*) мезоны и лептоны.

частиц можно приписать общее значение изотопического спина с различными значениями его проекций, т. е. такая группа является изотопическим мультиплетом (§ 131). Протон и нейтрон

[1]) На диаграмме приведены далеко не все возбужденные состояния барионов и мезонов.

(нижнее состояние) представляют дублет: $T=1/2$, $T_3=\pm 1/2$. Λ_0-гиперон, нейтральная частица, не имеющая близких соседей, обладает изотопическим спином $T=0$, $T_3=0$. Σ-гиперон имеет три зарядовых состояния $(0, \pm e)$. В соответствии с этим его изотопический спин $T=1$, $T_3=0, \pm 1$. Наконец, Ξ-гиперон является дублетом (заряд $0, -e$), что соответствует изотопическому спину, $T=1/2$, $T_3=\pm 1/2$.

Приведенная единая картина гиперонов наталкивается, однако, на трудность. Именно, связь заряда частиц с их изотопическим спином, выраженная формулой (131.9), не выполняется для возбужденных состояний. Для разрешения этой проблемы Гелл-Манн и Нишиджима предложили обобщить формулу (131.9), введя новую характеристику элементарных частиц — «странность», выражаемую новым квантовым числом S. С учетом этого числа вместо (131.9) следует писать

$$Q=e\left(\frac{1}{2}N+T_3+\frac{1}{2}S\right), \qquad (136.1)$$

где N — барионное число.

Для нуклонов $S=0$, для Λ_0- и Σ-гиперонов $S=-1$, для Ξ-гиперона $S=-2$, наконец, для Ω^--гиперона $S=-3$. Таким образом, полный паспорт частицы содержит указание ее барионного числа N, спина σ, изотопического спина T, проекции изотопического спина T_3 и странности S. Например, Σ^--гиперон имеет $\sigma=1/2$, $T=1$, $T_3=-1$, $S=-1$. Эти четверки чисел приведены на диаграмме рис. 98. Античастицы часто отличают знаком «тильда» ($\sim$), например, $\tilde{\Lambda}_0$-анти-лямбда. Мезоны и лептоны изображены на правой части диаграммы.

Три π-мезона (π^0- и $\pi^\pm$-мезоны) имеют спин $\sigma=0$; они являются бозонами ($N=0$) и образуют изотопический триплет с $T=1$, $T_3=0, \pm 1$. Странность π-мезона $S=0$. Для K-мезонов $N=0$, $\sigma=0$, $S=+1$, $T=1/2$, $T_3=\pm 1/2$ они образуют изотопический дублет.

При сильных взаимодействиях мезонов и барионов имеет место закон сохранения странности, т. е. при таких взаимодействиях $\Delta S=0$. Это обстоятельство находит свое выражение в экспериментально установленном законе парного рождения странных частиц (частиц с $S\neq 0$). Например, реакция $\pi^-+p\to\Lambda_0+K^0$ является обычной реакцией получения Λ_0-гиперонов и K^0-мезонов. Напротив, реакция $\pi^-+p\to\Lambda_0+\pi^0$ невозможна, так как в этом случае $\Delta S\neq 0$.

Однако при распаде странных частиц странность может и не сохраняться, например, при распаде $\Lambda_0\to p+\pi^-$ $\Delta S\neq 0$.

Последняя группа частиц — группа лептонов. К ним относятся электрон, μ-мезон и два нейтрино ν_e и ν_μ, а также их античастицы.

Особое место занимает фотон γ, имеющий спин $\sigma = 1$.

В настоящее время не существует определенной систематики этих частиц, и применение к ним понятий изотопического спина и странности не очевидно.

Напротив, в систематике барионов и мезонов (эти сильно взаимодействующие частицы часто объединяют одним названием — адроны) в последние годы были сделаны настолько большие успехи, что существование Ω^--гиперона, его масса и странность были предсказаны теоретически (Гелл-Манн, 1961 г.).

Эти вопросы выходят за рамки предмета данной книги. Цель настоящего параграфа заключалась исключительно в том, чтобы показать, что такие фундаментальные квантомеханические понятия, как спин частицы σ и ее изотопический спин T, полностью сохраняют свое значение и в мире элементарных частиц.

Глава XXV

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

§ 137. Формальная схема квантовой механики

Излагая основные положения квантовой механики, мы не стремились к строгой дедуктивной последовательности. Логическая стройность дедуктивного изложения неизбежно влечет за собой абстрактность, которая скрадывает опытные основания того или иного обобщающего положения. Напротив, в заключение книги целесообразно коротко резюмировать основные положения и задачи квантовой механики.

Квантовая механика изучает статистические ансамбли микрочастиц и решает три главные задачи.

1) Определение возможных значений физических величин (определение спектра величин).

2) Вычисление вероятности того или иного значения этих величин в ансамбле микрочастиц.

3) Изменение ансамбля во времени (движение микрочастиц).

Принадлежность микрочастицы к определенному ансамблю характеризуется в квантовой механике в простейших случаях волновой функцией ψ.

Эта функция есть функция *полного набора величин*, который мы обозначим через x[1]). Число величин, входящих в полный набор, определяется природой системы и равно *числу ее степеней свободы*. В зависимости от выбора набора величин, являющихся аргументами волновой функции, говорят о том или ином *представлении* состояния.

Волновая функция имеет еще (часто опускаемый) индекс (n), например, $\psi_n(x)$, указывающий на другой набор, которым определена сама волновая функция.

Статистический ансамбль, описываемый определенной волновой функцией, называют *чистым*. Ансамбль, не имеющий опре-

---

[1]) Здесь под x не следует понимать обязательно координату или координаты. Этой буквой мы обозначаем любую совокупность переменных, дискретных или непрерывных, образующих какой-либо полный набор.

деленной волновой функции, называют *смешанным*. Он характеризуется *матрицей плотности*.

Основное свойство чистых квантовых ансамблей выражается в принципе суперпозиции: *если два возможных состояния изображаются волновыми функциями* ψ_1 *и* ψ_2, *то существует и третье состояние, изображаемое волновой функцией*

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \tag{I}$$

где c_1 *и* c_2 *— произвольные амплитуды.*

Далее, все соотношения между физическими величинами выражаются в квантовой механике на языке линейных, самосопряженных операторов таким путем, что *каждой действительной физической величине* L *сопоставляется изображающий ее линейный, самосопряженный оператор* $\hat{L}$.

Изображение величин с помощью операторов связывается с измеримыми величинами *с помощью формулы, определяющей среднее значение величины* $\bar{L}$ *в состоянии* ψ. Эта формула имеет вид

$$\bar{L} = (\psi, \hat{L}\psi) \tag{II}$$

при условии нормировки [1])

$$1 = (\psi, \psi).$$

Это определение среднего позволяет найти спектр величины L, т. е. возможные ее значения. Для этого разыскиваются состояния, в которых величина L имеет только одно определенное значение, т. е. такие состояния, в которых $\overline{(\Delta L)^2} = 0$. Это требование ведет к уравнению для собственных функций оператора $\hat{L}$ (ср. § 20):

$$\hat{L}\psi_L(x) = L\psi_L(x). \tag{III}$$

Отсюда находится спектр L (непрерывный или дискретный) и соответствующие собственные состояния $\psi_L(x)$. Принимается, что *собственные значения оператора* $\hat{L}$ *и суть те значения величины* L, *которые наблюдаются на опыте.*

Так как собственные функции образуют ортогональную систему функций, то любая волновая функция $\psi(x)$ может быть разложена в спектр по собственным функциям $\psi_L(x)$:

$$\psi(x) = \sum_L c(L)\psi_L(x), \tag{137.1}$$

---

[1]) Символом $(u, \hat{L}v)$ мы обозначаем «скалярное произведение» u и $\hat{L}v$, которое в случае непрерывных переменных имеет вид интеграла $(u, \hat{L}v) = \int u^*\hat{L}v\,dx$, а в случае дискретных переменных вид суммы $(u, \hat{L}v) = \sum_n \sum_m u_n^* L_{nm} v_m$.

где

$$c(L) = (\psi_L, \psi), \tag{137.2}$$

а знак суммы $\sum$ должен пониматься как знак интеграла $\int dL \ldots$, если спектр L непрерывный.

Это спектральное разложение фактически осуществляется в устройстве, которое разлагает ансамбль $\psi(x)$ по подансамблям $\psi_L(x)$, в частности, в измерительном приборе, определяющем величину L.

Вероятность найти значение величины равным L в ансамбле, характеризуемом волновой функцией $\psi(x)$, равна $|c(L)|^2$ (в случае непрерывного спектра $|c(L)|^2$ есть плотность вероятности).

С другой стороны, $c(L)$ есть волновая функция того же ансамбля, но взятая в «L»-представлении. Иначе говоря, функции $c(L)$ и $\psi(x)$ изображают один и тот же квантовый ансамбль. В этой связи формулы (137.1) и (137.2) могут рассматриваться как преобразования волновой функции от одних переменных к другим с помощью унитарного оператора $\hat{S}$, матричные элементы которого $S(L, x)$ равны $\psi_L(x)$.

Четвертый существенный пункт квантовой механики относится к изменению ансамблей во времени; именно, изменение во времени волновой функции, описывающей ансамбль, находится из уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \tag{IV}$$

где оператор $\hat{H}$ есть гамильтониан системы, зависящий только от природы системы и от рода действующих на нее внешних полей. Оператор $\hat{H}$ будет оператором полной энергии системы, если внешние поля не зависят от времени. Обычно

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}, \tag{137.3}$$

где $\hat{T}$ есть оператор кинетической энергии, а $\hat{U}$ — оператор, представляющий потенциальную энергию или силовую функцию.

Оператор $\hat{T}$ есть функция оператора импульса $\hat{\boldsymbol{P}}$. Опыт показывает, что в отсутствие магнитных сил

$$\hat{T} = \sum_k \frac{\hat{\boldsymbol{P}}_k^2}{2m_k}, \tag{137.4}$$

где $\hat{\boldsymbol{P}}_k$ — импульс k-й частицы, а m_k — ее масса. В случае наличия магнитного поля $\hat{\boldsymbol{P}}_k$ следует заменить на

$$\hat{\boldsymbol{\Pi}}_k = \hat{\boldsymbol{P}}_k - \frac{e}{c}\mathbf{A}_k, \tag{137.5}$$

где $\mathbf{A}_k$ — вектор-потенциал в точке нахождения k-й частицы.

Из уравнения Шредингера (IV) и из определения среднего значения (II) следует, что

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \left(\psi, \frac{\partial \hat{L}}{\partial t}\psi\right) + (\psi, [\hat{H}, \hat{L}]\psi). \tag{137.6}$$

Поэтому оператор $\frac{d\hat{L}}{dt}$, изображающий производную величины L по времени, имеет вид

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}], \tag{137.7}$$

где $[\hat{H}, \hat{L}] = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{L} - \hat{L}\hat{H})$ есть квантовая скобка Пуассона.

Интегралы движения характеризуются тем, что

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = 0. \tag{137.8}$$

В отсутствие внешних сил важнейшими интегралами движения будут: энергия, полный импульс системы

$$\hat{\boldsymbol{P}} = \sum_k \hat{\boldsymbol{P}}_k = -i\hbar \sum_k \nabla_k \tag{137.9}$$

и момент импульса

$$\hat{\boldsymbol{M}} = \sum_k [\mathbf{r}_k \cdot \hat{\boldsymbol{P}}_k] + \sum_k \hat{\boldsymbol{S}}_k, \tag{137.10}$$

где $\hat{\boldsymbol{S}}_k$ — спиновый момент k-й частицы.

Вид оператора $\hat{\boldsymbol{P}}$ как раз и может быть определен из того факта, что он изображает величину, являющуюся интегралом движения, т. е. коммутирует с оператором $\hat{H}$ в отсутствие внешних сил. Из операторов $\hat{\boldsymbol{P}}_k$ и $\mathbf{r}_k$ можно строить и другие, более сложные операторы, физическое значение которых может быть весьма специальным. Таким образом, вид важнейших операторов определяется сам собою, если постулировать вид оператора Гамильтона (т. е. уравнение Шредингера).

Последнее из основных предположений квантовой механики относится к системам одинаковых частиц. *Это — принцип тождественности.* Согласно этому принципу обмен любой пары одинаковых частиц (k, j) не ведет к физически новому состоянию. Математически это выражается в форме условия, накладываемого на волновые функции

$$\hat{P}_{kj}\Psi = \lambda\Psi, \tag{V}$$

где $\lambda = \pm 1$ есть собственное значение оператора перестановки $\hat{P}_{ki}$. Это условие ведет к делению состояний на два класса:

$$\Psi = \Psi_s \text{ (симметричные)}, \tag{137.11}$$

$$\Psi = \Psi_a \text{ (антисимметричные)}. \tag{137.11'}$$

Далее, из уравнения Шредингера следует, что симметрия не может измениться с течением времени. Поэтому принадлежность частиц к сорту «s» или сорту «a» может определяться только природой частиц. Частицы, состояния которых описываются антисимметричными волновыми функциями Ψ_a, суть частицы Ферми. Они подчиняются принципу Паули, который вытекает как следствие из свойств ансамбля, описываемого антисимметричными волновыми функциями.

Частицы, состояния которых описываются симметричными функциями Ψ_s, называются частицами Бозе.

Таким образом, мы видим, что в основе квантовой механики лежат пять фундаментальных положений: (I) принцип суперпозиции состояний, (II) определение среднего значения, (III) толкование собственных значений как единственно возможных, (IV) уравнение Шредингера и (V) принцип тождественности частиц одного сорта. Физические основания этих положений были подробно обсуждены в соответствующих главах курса.

§ 138. Фейнмановская формулировка квантовой механики

В предыдущем параграфе была изложена формальная схема квантовой механики, которая стала общепринятой. В основе этой схемы лежит уравнение Шредингера, и при переходе от классического описания к квантовому используется гамильтонов формализм.

Однако существует и другая формулировка квантовой механики, предложенная Фейнманом в 1942 г. [1]). Фейнмановский подход не базируется на уравнении Шредингера и вместо гамильтонова формализма используется лагранжев метод [2]). Хотя эта формулировка не столь популярна, тем не менее она обладает рядом преимуществ.

Основным объектом в подходе Фейнмана является пропагатор $K(q, t; q_0, t_0)$, который позволяет выразить волновую функцию $\psi(q, t)$ через ее начальное значение $\psi(q_0, t_0)$ в момент времени $t = t_0$.

Здесь под q можно понимать любые динамические переменные, описывающие нашу систему в момент времени t, а под q_0 — те же переменные в момент времени t_0. В этих обозначениях пропагатор K определяется соотношением

$$\psi(q, t) = \int K(q, t; q_0, t_0)\, \psi(q_0, t_0)\, dq_0. \qquad (138.1)$$

---

[1]) Полное изложение этого метода можно найти в книге Р. Фейнмана и А. Хибса, Квантовая механика и интегралы по траекториям, «Мир», 1968.

[2]) На возможность применить лагранжев метод в квантовой механике впервые указал Дирак в 1933 г. См. П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, Физматгиз, 1960, § 32.

Очевидно, что пропагатор K должен удовлетворять уравнению Шредингера, поскольку $\psi(q, t)$ удовлетворяет этому уравнению. Он должен обращаться в $\delta(q-q_0)$ при $t=t_0$, чтобы соотношение (138.1) имело смысл и при $t=t_0$. Далее, при $t_0>t$ обычно полагают $K=0$ (принцип причинности). Эти условия приводят к тому, что пропагатор K совпадает с запаздывающей функцией Грина $\mathscr{G}$ полного (т. е. с учетом взаимодействия) уравнения Шредингера.

Однако мы не будем ссылаться теперь на уравнение Шредингера, а изберем другой путь вычисления пропагатора K, более адекватный этому новому понятию.

Рассмотрим сначала основные свойства оператора K. Пусть в момент $t=t_0$ динамические переменные q имели одно определенное значение $q=q_0$. В этом случае $\psi(q_0', t_0)=\delta(q_0'-q_0)$. Если в момент времени t $q=q'$, то, согласно (138.1), получаем

$$\psi(q', t)=K(q', t; q_0, t_0).$$

Отсюда следует, что величина

$$P(q', t; q_0, t_0)=|\psi(q', t)|^2=|K(q', t; q_0, t_0)|^2$$

есть вероятность перехода системы из состояния $q=q_0$ в состояние $q=q'$ за время $t-t_0$ $(t_0<t)$. Пропагатор K обладает важным свойством: произведение пропагаторов есть опять пропагатор. Действительно, взяв функцию $\psi(q', t)$ за начальную и подставив ее в (138.1), получим

$$K(q, t; q_0, t_0)=\int K(q, t; q'', t'')K(q'', t''; q_0, t_0)\,dq''. \quad (138.2)$$

Из (138.2) видно, что переход системы из состояния q_0, которое она занимала в момент времени t_0, в состояние q к моменту времени t $(t>t_0)$ можно рассматривать в два этапа: вначале система переходит в любое промежуточное состояние q'' в момент времени t'' $(t_0<t''<t)$, и только после этого осуществляется переход в конечное состояние q к моменту времени t.

Очевидно, что можно и далее дробить интервал (t, t_0). Разобьем его на N интервалов: (t_0, t_1), (t_1, t_2), ..., (t_k, t_{k+1}), ..., (t_{N-1}, t_N), $t_N=t$. Значения динамических переменных в указанные моменты времени обозначим через q_k $(k=0, 1, \ldots, N)$, так что пропагатор K, относящийся к l-му интервалу, будет иметь вид

$$K_l=K(q_{l+1}, t_{l+1}; q_l, t_l).$$

Применяя последовательно пропагатор K_l к любой начальной функции $\psi(q_0, t_0)$, получим следующее выражение пропагатора для интервала времени (t_0, t):

$$K(q, t; q_0, t_0)=\int\ldots\int K(q, t; q_{N-1}, t_{N-1})K(q_{N-1}, t_{N-1}; q_{N-2}, t_{N-2})\ldots$$
$$\ldots K(q_2, t_2; q_1, t_1)K(q_1, t_1; q_0, t_0)\,dq_{N-1}, dq_{N-2}\ldots dq_1, \quad (138.3)$$

где интегрирование ведется по всем промежуточным состояниям (интеграл кратности $N-1$).

Процесс последовательного перехода через все допустимые промежуточные состояния называется цепью Маркова. Однако в классической теории эта цепь образуется не амплитудами перехода (как это мы получили в (138.3)), а вероятностями перехода $P(q_{k+1}, t_{k+1}; q_k, t_k)$:

$$P(q, t; q_0, t_0) = \int \dots \int P(q, t; q_{N-1}, t_{N-1})\, P(q_{N-1}, t_{N-1}; q_{N-2}, t_{N-2}) \dots$$
$$\dots P(q_2, t_2; q_1, t_1)\, P(q_1, t_1; q_0, t_0)\, dq_{N-1}\, dq_{N-2} \dots dq_1. \quad (138.3')$$

На рис. 99 показаны несколько «траекторий», возникающих в цепи Маркова. Мы взяли слово траектории в кавычки, так как любой конечный промежуток времени $\Delta t = t_{k+1} - t_k$ можно разбить на более мелкие интервалы $\Delta t' \ll \Delta t$. В свою очередь, и эти интервалы можно дробить далее, так что траектории в цепи Маркова не имеют непрерывных касательных.

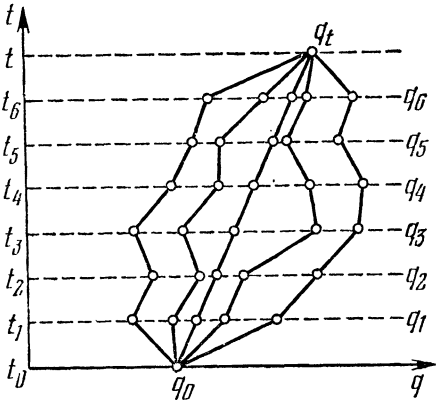


Рис. 99. Траектории частицы, по которым ведется интегрирование в цепи Маркова.

Интервал времени (t_0, t) разделен на семь промежутков, q — координата частицы.

Заметим, что в различии цепей квантовой (138.3) и классической (138.3') еще раз проявляется тот факт, что в квантовой механике фундаментальное значение имеют амплитуды вероятностей, а не сами вероятности. Этот факт в принципе не позволяет свести квантовую механику к какой-либо классической статистической механике.

Разумеется, что и в квантовой механике имеет смысл классическая цепь Маркова (138.3'). Однако она описывает движение квантовой системы, которое прерывается в моменты времени $t = t_k$ $(k = 1, 2, \dots, N-1)$ измерением ее динамических переменных q, иными словами, вмешательством измерительного прибора. При этом нарушается когерентность движения системы на отрезках времени (t_{k-1}, t_k) и (t_k, t_{k+1}).

Для того чтобы найти явное выражение для пропагатора $K(q, t; q_0, t_0)$, обратимся, ради упрощения, к частному случаю одномерного движения материальной точки во внешнем потенциале $V(x)$. В этом случае $q = x$ и классическая функция

Лагранжа имеет вид

$$L(x,\ \dot{x}) = \frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 - V(x).$$

Здесь m — масса частицы, $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$ — ее скорость. Действие S за малый промежуток времени $(t_k,\ t_{k+1})$ равно

$$S(x_{k+1},\ t_{k+1};\ x_k,\ t_k) = \int_{t_k}^{t_{k+1}} L(x,\ \dot{x})\,dt.$$

Покажем теперь, что если квантовый пропагатор K для бесконечно малого промежутка времени $\Delta t = t_{k+1} - t_k$ взять в следующем виде:

$$K(x_{k+1},\ t_{k+1};\ x_k,\ t_k) = C\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\frac{m}{2}\left(\frac{x_{k+1}-x_k}{\Delta t}\right)^2 - V(x_k)\right]\Delta t\right\}, \quad (138.4)$$

то волновая функция $\psi(x,\ t)$, определяемая формулой (138.1), будет удовлетворять уравнению Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,\ t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,\ t) + V(x)\,\psi(x,\ t). \quad (138.5)$$

Заметим, что величина $\frac{x_{k+1}-x_k}{\Delta t}$ аппроксимирует скорость частицы на отрезке времени $(t_k,\ t_{k+1})$, а C — нормирующий множитель, определяемый из условия $K = \delta(x_{k+1} - x_k)$ при $\Delta t \to 0$. Нетрудно найти, что

$$C = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar\,\Delta t}\right)^{1/2}. \quad (138.6)$$

Подставим теперь (138.4) в (138.1) и положим там $q_0 = x - \xi$, $q - q_0 = x - x_0 = \xi$, $t = t_0 + \Delta t$. Далее

$$\psi(x_0,\ t_0) = \psi(x-\xi,\ t_0) = \psi(x,\ t_0) - \frac{\partial\psi(x,\ t_0)}{\partial x}\xi + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\psi(x,\ t_0)}{\partial x^2}\xi^2 + \ldots$$

и

$$\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}V(x)\,\Delta t\right\} = 1 + \frac{1}{i\hbar}V(x)\,\Delta t + \ldots$$

Выражение (138.1) теперь имеет вид

$$\psi(x,\ t_0+\Delta t) = C\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi\exp\left(\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2\Delta t}\xi^2\right)\left[1 + \frac{1}{i\hbar}V(x)\,\Delta t + \ldots\right]\times$$
$$\times\left[\psi(x,\ t_0) - \frac{\partial\psi(x,\ t_0)}{\partial x}\xi + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\psi(x,\ t_0)}{\partial x^2}\xi^2 + \ldots\right]. \quad (138.7)$$

Пользуясь тем, что $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{iaz^2}\,dz = \sqrt{\frac{i\pi}{a}}$, легко вычислить правую часть формулы (138.7). Интеграл, содержащий множителем $\psi(x, t_0)$, в силу нормировки (138.6) равен 1. Интегрирование слагаемого, линейного по ξ, дает нуль. Интеграл, содержащий ξ^2, равен $-\frac{1}{i\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\Delta t$. Члены более высокой степени по ξ стремятся к нулю быстрее, чем $(\Delta t)^{3/2}$. Собирая теперь результаты интегрирования и замечая, что $\frac{1}{\Delta t}[\psi(x, t_0+\Delta t)-\psi(x, t_0)] \to \frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t}$ (мы заменили t_0 на t, поскольку они не различаются при $\Delta t \to 0$), получаем для волновой функции $\psi(x, t)$, определенной с помощью (138.1) и (138.4), уравнение Шредингера (138.5). Тем самым доказано, что метод пропагатора (метод Лагранжа) эквивалентен применению уравнения Шредингера — аналога метода Гамильтониана — Якоби в классической механике.

После всего сказанного можно написать пропагатор и для конечного промежутка времени (t_0, t). Перемножая пропагаторы (138.4) для промежуточных интервалов (t_k, t_{k+1}) и интегрируя по промежуточным значениям переменных x_k, найдем

$$K(x, t; x_0, t_0) = \lim_{\substack{N\to\infty\\ \Delta t\to 0}} \int \ldots \int \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{k=1}^{N-1}\left[\frac{m}{2}\left(\frac{x_{k+1}-x_k)^2}{\Delta t}\right. - V(x_k)\Delta t\right]\right\}\times$$

$$\times C^N\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_{N-1}. \quad (138.8)$$

Этот предел многократного интеграла называется функциональным интегралом. Замечая, что при бесконечно тонком разделении интервала (t_0, t) величина $\frac{x_{k+1}-x_k}{\Delta t}$ может трактоваться как скорость $\frac{dx}{dt} = \dot{x}$, и обозначая элемент объема интегрирования $C^N dx_1 \ldots dx_{N-1}$ через $d\{x\}$, мы можем записать результат (138.8) в компактном виде

$$K(x, t; x_0, t_0) = \int d\{x\} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} L(x, \dot{x})\,dt\right]. \quad (138.9)$$

Интеграл, стоящий здесь в показателе экспоненты, есть классическое действие

$$S = \int_{t_0}^{t} L(x, \dot{x})\,dt. \quad (138.10)$$

Интегрирование в формуле (138.9) распространяется не только на классические траектории, которые соответствуют экстремуму

интеграла (138.10), но и на все траектории, соединяющие точки (t_0, x_0) и (t, x).

Представление пропагатора в виде функционального интеграла по траекториям (138.9) позволяет легко понять, почему в классическом пределе можно рассматривать лишь классические траектории. Действительно, если данную систему можно описывать классической механикой, то в этом случае действие S очень велико по сравнению с постоянной Планка $\hbar$. Рассмотрим траекторию, которая не является решением классических уравнений движения. Всякое небольшое изменение такой траектории приводит к очень большому изменению отношения $S/\hbar$ в формуле (138.9) и быстрой осцилляции амплитуды. В результате вклады от всех таких траекторий взаимно гасят друг друга. Поэтому в классическом пределе эти траектории можно не рассматривать.

Однако в окрестности траектории, определяемой классическими уравнениями движения, дело обстоит иначе. Так как действие здесь экстремально $\delta S = 0$, то малые отклонения от этой траектории не меняют величины S. Поэтому вклады в пропагатор таких траекторий взаимно не уничтожаются, так как они близки по фазе, которая равна здесь $S_{\text{кл}}/\hbar$. Таким образом, в классическом приближении только для траекторий, где действие экстремально, пропагатор (138.9) будет отличен от нуля. Но это есть в точности классический результат, а именно, всякое тело движется по пути наименьшего действия $\delta S = 0$.

В заключение этого раздела приведем явное вычисление пропагатора $K(x, t; x_0, t_0)$ для свободно движущейся частицы и для осциллятора. В первом случае функция Лагранжа L равна

$$L(x, \dot{x}) = \frac{m}{2}\dot{x}^2.$$

Соответствующий функциональный интеграл получается из (138.8), если там положить $V(x_k) = 0$. Воспользуемся элементарным свойством интеграла

$$C^2(\Delta t)\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2}\left[\frac{(x-x_1)^2}{\Delta t} + \frac{(x_1-x_0)^2}{\Delta t}\right]\right\} dx_1 = \\ = C(2\Delta t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2}\frac{(x-x_0)^2}{2\Delta t}\right],$$

где C определено формулой (138.6). Последовательно применяя эту формулу $(N-1)$ раз, получим

$$K(x, t; x_0, t_0) = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar(t-t_0)}\right)^{1/2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2}\frac{(x-x_0)^2}{t-t_0}\right]. \quad (138.11)$$

Этот результат легко обобщить на трехмерный случай

$$K(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0) = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar(t-t_0)}\right)^{3/2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2}\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)^2}{t-t_0}\right]. \quad (138.12)$$

Формула (138.12), как и следовало ожидать, совпадает (с точностью до множителя $-\frac{i}{\hbar}$ [1]) с запаздывающей функцией Грина свободного уравнения Шредингера (см. дополнение XIV).

В случае гармонического осциллятора функция Лагранжа имеет вид

$$L(x, \dot{x}) = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 - \omega_0^2 x^2),$$

где ω_0 — собственная частота осциллятора.

Вычисление пропагатора K для такого лагранжиана с помощью конечнократных аппроксимаций (формула (138.8)) довольно сложно. Поэтому здесь удобно использовать следующий прием.

В формуле (138.9) сделаем замену переменных, полагая

$$x(t) = x_{\text{кл}}(t) + y(t),$$

где $x_{\text{кл}}(t)$ — классическая траектория, проходящая через начальную (x_a) и конечную (x_b) точки. Очевидно, что $y(t_a) = y(t_b) = 0$. Если лагранжиан квадратичен по координатам и скоростям, то действие S можно представить в следующем виде:

$$S[x(t)] = S_{\text{кл}}(x_a, x_b) + S'[y(t)],$$

где $S_{\text{кл}}(x_a, x_b) = S[x_{\text{кл}}(t)]$, а S' — дополнительное действие, зависящее только от $y(t)$ [2]. Теперь пропагатор $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$ представим в следующем виде:

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_{\text{кл}}(x_a, x_b)\right] \int d\{y(t)\} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S'[y(t)]\right]. \quad (138.13)$$

Таким образом, удалось явно выделить зависимость пропагатора от координат начальной и конечной точки (x_a и x_b). Если лагранжиан системы не зависит от времени, то оставшийся функциональный интеграл в формуле (138.13) является функцией только разности времен $t_b - t_a$. В ряде случаев вид этой функции может быть найден без явного вычисления интеграла по траекториям.

---

[1]) Множитель $\left(-\frac{i}{\hbar}\right)$ обусловлен разной нормировкой пропагатора $K(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0)$ и функции Грина $g(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0, t-t_0)$. Это легко увидеть, сравнивая уравнение (2) из дополнения XIII с уравнением для свободного пропагатора

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right) K(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0) = -\frac{\hbar}{i}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)\,\delta(t-t_0).$$

[2]) Члены, содержащие произведение $x_{\text{кл}}(t)\,y(t)$, при интегрировании по времени дают в сумме нулевой вклад.

Для гармонического осциллятора $S_{\text{кл}}(x_a, x_b)$ имеет вид

$$S_{\text{кл}}(x_a, x_b) = \frac{m\omega_0}{2\sin\omega_0 T}[(x_a^2 + x_b^2)\cos\omega_0 T - 2x_a x_b],$$

где $T = t_b - t_a$.

Выражение для пропагатора в этом случае можно записать следующим образом:

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \\ = F(T)\exp\left\{\frac{im\omega_0}{2h\sin\omega_0 T}[(x_a^2 + x_b^2)\cos\omega_0 T - 2x_a x_b]\right\}. \quad (138.14)$$

Функцию $F(T)$ можно найти из требования, чтобы пропагатор гармонического осциллятора (138.14) при $\omega_0 \to 0$ переходил в пропагатор свободнодвижущейся частицы (138.11). Расчет показывает, что

$$F(T) = \left(\frac{m\omega_0}{2\pi i h\sin\omega_0 T}\right)^{1/2}.$$

Знание пропагатора дает практически всю информацию, которая необходима для квантового описания системы. Прежде всего с помощью пропагатора можно найти вероятности перехода между различными состояниями системы, а также волновые функции и энергетический спектр. Все эти вопросы за неимением места здесь рассматриваться не будут. Их подробное изложение можно найти в цитированной выше книге Р. Фейнмана и А. Хибса.

Заканчивая краткое изложение фейнмановского подхода к квантовой механике, отметим следующее. Хотя этот метод и не привел к принципиально новым открытиям в квантовой теории, тем не менее его бесспорными преимуществами является физическая наглядность и более тесная связь с классическим описанием физических явлений.

§ 139. Некоторые методологические вопросы. Волновая функция и квантовые ансамбли

Новые физические идеи, принесенные квантовой механикой, привели в 30-е годы к серьезным и порой острым столкновениям между представителями различных философских направлений.

Дискуссии продолжались отчасти и в послевоенные годы. Эти дискуссии не были бесполезными, так как позволили выяснить более отчетливо многие важные стороны дела, относящиеся к пониманию основ квантовой механики и следствий, вытекающих из нее для методологии науки. В этом отношении советские физики внесли не малый вклад в разъяснение этих основ.

Основные споры сосредоточились вокруг понимания волновой функции ψ. Дает ли волновая функция объективное и полное описание физической реальности или оно является только «запис-

ной книжкой» наблюдателя, регистрирующего с помощью ее известную информацию? Описывает ли волновая функция состояние частицы или ансамбля частиц?

Другой круг вопросов был связан с проблемой причинности в квантовой механике. Дело в том, что квантовая механика является статистической теорией. В этой связи высказывались различные взгляды на природу этой статистичности и многие предполагали, что эта статистичность требует обоснования на основе какой-либо полностью детерминированной механики.

Существование различных точек зрения являлось отчасти следствием недостатка веры в квантовую механику, отчасти недостаточно глубоким анализом некоторых следствий квантовой механики, казавшихся парадоксальными.

В настоящее время нет никаких оснований не доверять квантовой механике. Сила ее методов полностью доказана и в атомной и в ядерной физике. Отказавшись от описания движений частиц по траекториям, которое в течение столетий казалось идеалом науки, мы утеряли лишь некоторые иллюзорные надежды. На месте их перед нами открылась поражающая красотой гармония закономерностей, управляющих атомным миром.

Изложение содержания старых дискуссий сейчас имело бы лишь историческое значение [1]). Поэтому в дальнейшем мы ограничимся разъяснением поставленных выше вопросов, исходя из концепции квантовых ансамблей, на которой было основано изложение квантовой механики в этом курсе.

Следует отметить, что эта концепция с методологической точки зрения отличается от более популярной концепции копенгагенской школы тем, что отводит более скромную роль наблюдателю и повсюду подчеркивает объективный характер квантовых ансамблей и управляющих ими закономерностей [2]).

Концепция квантовых ансамблей очень близка к концепции классического ансамбля Гиббса, хорошо известного из статистической термодинамики. В ансамбле Гиббса микросистема рассматривается во взаимодействии с макроскопическим термостатом $\mathscr{M}$, имеющим температуру θ. Вероятность $W_\theta(\mathscr{F}, \mathscr{G})$ того или иного результата измерения динамических переменных микросистемы $(\mathscr{F}, \mathscr{G})$ относится к ансамблю, образованному неограниченным повторением ситуаций, состоящих из микросистем μ и термостата $\mathscr{M}$; иными словами — путем неограниченного повторения систем μ в одной и той же макроскопической обстановке, заданной в этом случае термостатом температуры θ. В силу этого вероятность

---

[1]) См., например, предыдущее 4-е издание этой книги: Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, «Высшая школа», 1963.

[2]) См. Д. И. Блохинцев, Принципиальные вопросы квантовой механики, «Наука», 1966.

$W_\theta(\mathscr{T}, \mathscr{Q})$ содержит как характеристики микросистемы $(\mathscr{T}, \mathscr{Q})$, так и характеристику макроскопической обстановки — температуру термостата θ.

Квантовый ансамбль в полной аналогии с классическим ансамблем Гиббса образуется путем неограниченного повторения ситуаций, образованных одной и той же микросистемой μ (но не одним ее экземпляром!), погруженной в одну и ту же макроскопическую обстановку $\mathscr{M}$.

Таким образом, в квантовой механике микросистема μ рассматривается в связи с той макроскопической обстановкой $\mathscr{M}$, в которую она помещена и которая диктует ей «состояние» в квантово-механическом смысле.

Однако это состояние, в отличие от классического ансамбля, не описывается какой-либо вероятностью, а описывается амплитудой вероятности $\Psi_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q})$, т. е. волновой функцией, или, в более общем случае, матрицей плотности $\rho_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q}, \mathscr{Q}')$ (см. § 46). При этом индекс $\mathscr{M}$ указывает на макроскопическую обстановку, определяющую квантовый ансамбль. В простейших случаях индекс $\mathscr{M}$ может быть сведен к квантовым числам. Например, для достаточно холодного газа температуру термостата θ можно заменить на n_0 — квантовое число нижнего уровня атома E_0, если средняя тепловая энергия атомов $\frac{3}{2}k\theta$ (здесь k — постоянная Больцмана) много меньше энергии возбуждения атома $\varepsilon = E_1 - E_0$; индекс $\mathscr{M}$ можно заменить на p — импульс частицы μ, если макроскопическая обстановка такова, что она организует монохроматическую волну де Бройля.

Все предсказания квантовой механики относятся к ансамблю, состоящему из повторения макроскопической обстановки $\mathscr{M}$ и находящейся в ней микросистемы μ.

Вопрос о том, принадлежит ли волновая функция одной частице или нет, также неудачен, как вопрос о том, является ли вероятность того или иного выигрыша характеристикой данного лотерейного билета?

Волновая функция (или матрица плотности) содержит как характеристики микросистемы μ, например, ее координаты $(\mathscr{Q})$, так и характеристики той макроскопической обстановки $\mathscr{M}$, которая определяет состояние этой микросистемы.

Поэтому волновая функция $\Psi_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q})$ или матрица плотности $\rho_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q}, \mathscr{Q}')$ характеризуют принадлежность микросистемы μ к определенному квантовому ансамблю. Вероятность же того или иного результата измерения динамических переменных $\mathscr{Q}$ определяется величиной

$$dW_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q}) = |\Psi_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q})|^2 d\mathscr{Q} \quad \text{или} \quad dW_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q}) = \rho_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q}, \mathscr{Q})\, d\mathscr{Q}.$$

Макрообстановка $\mathscr{M}$ может как искусственно создаваться в лаборатории, когда стремятся приготовить частицы определен-

ным образом, так и возникать сама по себе в природных условиях.

В этом смысле волновая функция $\Psi_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q})$ (или матрица плотности $\rho_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q}, \mathscr{Q}')$) является объективной характеристикой квантового ансамбля и в принципе могут быть найдены из измерений. Из измерений же над одним экземпляром микросистемы нельзя восстановить ни $\Psi_{\mathscr{M}}$, ни $\rho_{\mathscr{M}}$.

Начинающие изучать квантовую механику обычно задают вопрос о физическом существе явления, заключающегося в стягивании волнового пакета при измерениях, когда какая-либо волновая функция $\Psi(\mathscr{Q})$ после измерения динамической переменной $L = L_n$ превращается в волновую функцию ψ_n — собственную функцию оператора $\hat{L}$:

$$\Psi_{\mathscr{M}}(\mathscr{Q}) = \sum_n c_n \psi_n(\mathscr{Q}) \to \psi_n(\mathscr{Q}), \qquad (139.1)$$

если измерено $L = L_n$. При этом в серии измерений первоначально чистый ансамбль превращается в смешанный (ср. § 46).

Те, кто готовы удовлетворяться чисто информационным взглядом на этот процесс, ответили бы так: в результате измерения изменилась информация, имевшаяся в распоряжении наблюдателя, и он в свою «записную книжку» заносит новую функцию ψ_n и зачеркивает прежнюю $\Psi_{\mathscr{M}}$. Такое толкование, прагматически весьма удовлетворительное, встречается с затруднением, когда квантовый переход совершается явно без участия наблюдателя. Так радиоактивный атом, находящийся в природных условиях, может распасться, и первоначальная волновая функция $\psi_0(r)$, сосредоточенная внутри ядра, превращается в расходящуюся волну e^{ikr}/r: состояние ψ_0 «стягивается» в состояние e^{ikr}/r, являющееся собственным состоянием оператора импульса $\hat{P}_r$ с собственным значением $p_r = \hbar k$. Ответ на вопрос о природе разыгрывающегося при этом явления может быть дан только на основе совместного описания движения микросистемы и измерительного прибора, анализатора и детектора. Суть дела заключается в том, что при измерении разрушается когерентность отдельных состояний ψ_n, ранее когерентных между собою. Функция анализатора, осуществляющего спектральное разложение, в этом отношении недоста-

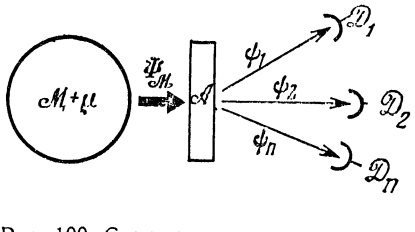


Рис. 100. Схема квантовомеханических измерений: круг $\mathscr{M}+\mu$ изображает макроскопическую обстановку, организующую определенное состояние $\Psi_{\mathscr{M}}$ микрочастицы μ.

$\mathscr{A}$ — анализатор, разлагающий $\Psi_{\mathscr{M}}$ в спектр по значениям измеряемой динамической переменной L: $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$; $\mathscr{D}_1, \mathscr{D}_2, \ldots, \mathscr{D}_n, \ldots$ — различные каналы детектора $\mathscr{D}$, срабатывание которых и фиксирует результат измерения.

точна, так как разделенные анализатором пучки еще остаются когерентными. Это означает, что если бы мы, скажем с помощью зеркал, свели бы эти пучки вместе, то обнаружилась бы интерференционная картина.

Когерентность пучков разрушается в результате срабатывания макроскопического детектора. Все это поясняется схемой на рис. 100. Макроскопическая обстановка $\mathscr{M}$ определяет состояние $\Psi_{\mathscr{M}}$ μ-микросистемы. Анализатор A разлагает волновую функцию $\Psi_{\mathscr{M}}$ исходного ансамбля в спектр $c_1\psi_1$, $c_2\psi_2$, ..., $c_n\psi_n$, ... по характерному для данного анализатора признаку L. Далее микросистема воздействует на один из каналов $\mathscr{D}_1$, $\mathscr{D}_2$, ..., $\mathscr{D}_n$, ... детектора $\mathscr{D}$; при этом частица обнаруживает себя в одном из каналов, скажем в n-м. После этого мы уже имеем право сказать, что совершился квантовый переход из состояния $\Psi_{\mathscr{M}}(x)$ в состояние $\psi_n(x)$. Если бы теперь, после срабатывания детектора собрать по группам частицы с $L=L_1$, $L=L_2$, ..., $L=L_n$, ..., то соответствующие волновые функции ψ_1, ψ_2, ..., ψ_n, ... были бы уже некогерентны. Таким образом, важнейшим звеном в процессе стягивания волновой функции $\Psi_{\mathscr{M}} \to \psi_n$ является изменение состояния макроскопической системы — детектора. Этот процесс можно рассмотреть методами квантовой механики, если включить прибор в квантовомеханическое описание. Включение в рассмотрение квантовомеханическими методами макроскопического прибора требует описания всей ситуации методом матрицы плотности $\rho_{\mathscr{M}}$.

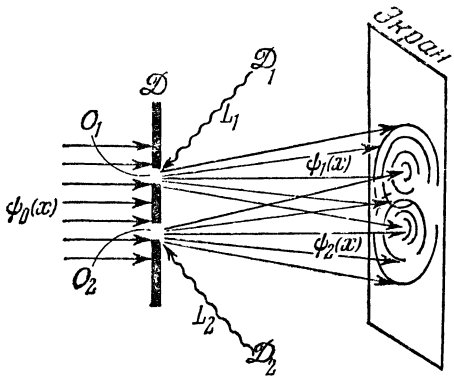


Рис. 101. Волна $\psi_0(x)$ проходит через два отверстия O_1 и O_2 в диафрагме $\mathscr{D}$. По правую сторону возникает поле $\psi(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x)$, которое дает интерференцию на экране. L_1 и L_2 — лучи-щупы, по рассеянию которых устанавливается место прохождения частицы через диафрагму.

Рассмотрим теперь два идеализированных (но за то простых) примера квантовомеханических измерений.

А. Пусть в диафрагме $\mathscr{D}$ имеется два отверстия O_1 и O_2 диаметром d (рис. 101). На диафрагму падает волна частиц $\psi_0(x)$. Проходя через отверстия, эта волна образует два дифрагирующих пучка $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ (предполагается, что длина волны λ пучка ψ_0 сравнима с диаметром отверстий d). В силу когерентности волн $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ на экране возникает интерференционная картина. При этом распределение интенсивностей в ней дается выражением

$$I(x) = |\psi_1(x) + \psi_2(x)|^2 = |\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 + 2\,\mathrm{Re}\,\psi_1^*(x)\,\psi_2(x).$$

Последний член в этой формуле обусловлен интерференцией пучков $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$.

Допустим, что мы хотим узнать, через какое же из отверстий прошла частица. Диафрагма является анализатором положения частицы ($x \approx O_1$ или $x \approx O_2$). Кроме этого, нужен еще детектор. В качестве детекторов D_1 и D_2 возьмем два луча света L_1 и L_2. Эти лучи должны иметь очень короткую длину волны λ_0 такую, чтобы сами эти лучи-щупы не расширялись бы из-за дифракции. Это означает, что они должны описываться геометрической оптикой. Таким образом, они являются классическими макроскопическими лучами. Если рассеялся луч L_1, то это означает, что частица прошла через отверстие O_1 и имела координату x около O_1. Если рассеялся луч L_2, то частица прошла через отверстие O_2, и ее координата x близка к положению O_2.

После рассеяния луча состояние частицы уже не будет описываться волной $\psi_1(x)$ или $\psi_2(x)$, а будет описываться функцией $\delta(x-x_1)$ или $\delta(x-x_2)$, ($x_1 \approx O_1$, $x_2 \approx O_2$), и один из пучков $\psi_1(x)$ или $\psi_2(x)$ разрушится. Конечно, разрушится и их когерентность.

Измерение координат частицы, связанное с вмешательством макроскопического луча-щупа, изменяет макроскопическую обстановку для частиц, описываемых падающим пучком $\psi_0(x)$. Возникает новый квантовый ансамбль, относящийся к новой макроскопической обстановке. Интерференционная картина на экране в этой новой обстановке уже не имеет места. Кстати следует отметить, что этот пример является хорошей иллюстрацией к принципу дополнительности.

Б. Рассмотрим другой упрощенный пример измерения [1]). Пусть микрочастица μ принадлежит к ансамблю, в котором ее состояние описывается стоячей волной

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(e^{ikx} + e^{-ikx}) = \varphi^+(x) + \varphi^-(x).$$

Здесь x — координата частицы, k — ее импульс. Как видно, состояние $\varphi(x)$ есть когерентная сумма двух состояний $\varphi^{\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm ikx}$, одно из которых принадлежит импульсу k, другое — импульсу $-k$. Намечаемое измерение будет состоять в определении знака импульса, т. е. в выяснении, обнаружится ли частица в состоянии $\varphi^+(x)$ или в $\varphi^-(x)$. В качестве детектора (он же в данном случае служит и анализатором) будет служить макроскопический шарик $\mathcal{M}$, поставленный на вершину конуса. Чтобы сделать это возможным, представим, что вершина конуса несколько усечена и в ней имеется очень малое углубление, так что шарик нахо-

[1]) Подробнее и другие примеры см. в книге Д. И. Бохинцева, Принципиальные вопросы квантовой механики, «Наука», 1966.

дится в состоянии, крайне близком к неустойчивому. Такой конус можно описать потенциальной энергией $U(Q)$ (Q — координата центра масс шарика), изображенной на рис. 102. Энергия ΔE, необходимая, чтобы столкнуть шарик с вершины конуса, предполагается настолько малой, что $\Delta E \ll \frac{(2p)^2}{2M}$. Последняя величина есть энергия отдачи, которую получает шарик M при рассеянии на нем микрочастицы μ. Ввиду предположенной большой массы M и малости массы μ происходит рассеяние частицы μ с передачей импульса $\pm 2p$. В силу неустойчивости шарика на вершине конуса он после рассеяния на нем микрочастицы будет скатываться вниз и при этом наберет кинетическую энергию, равную $\frac{p'^2}{2M} = U_0$. Эта энергия может быть как угодно большой (если U_0 велико). Таким образом, физическое явление начинается здесь на микроскопическом квантовом уровне (рассеяние микрочастицы) и превращается в макроскопическое явление — движение тяжелого шарика с большой скоростью.

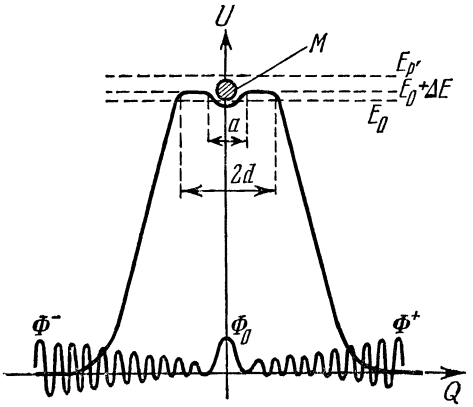


Рис. 102. На рисунке изображена схема простейшего измерительного устройства.

По оси ординат отложена потенциальная энергия шарика U, находящегося на вершине конуса. По оси абсцисс его координата Q. На этом же графике изображена волновая функция шарика Φ_0 до рассеяния на нем микрочастицы и его волновая функция после рассеяния $\Phi = \Phi^+ + \Phi^-$.

На рис. 102 кроме кривой потенциальной энергии $U(Q)$ показана волновая функция исходного состояния шарика $\Phi_0(Q)$. В результате взаимодействия с микрочастицей с течением времени начальная волновая функция превращается в функцию

$$\Phi(Q, t) = \Phi_0(Q) + \Phi^+(Q, t) + \Phi^-(Q, t),$$

причем второй член возникает из-за взаимодействия с волной $\psi^+(x)$, а последний — из-за взаимодействия с волной $\psi^-(x)$. Матрица плотности $\rho_{\mathcal{M}}(Q, Q', t)$ в этом упрощенном примере имеет простой вид

$$\rho_{\mathcal{M}}(Q, Q', t) = \Phi^*(Q, t)\,\Phi(Q', t).$$

Несложные вычисления с помощью теории возмущения показывают, что диагональный член этой матрицы $\rho_{\mathcal{M}}(Q, Q, t)$ при больших t и $|Q| \gg a$ (a — линейный размер ямки на вершине конуса) сводится к двум членам

$$\rho_{\mathcal{M}}(Q, Q, t) = |\Phi^+(Q, t)|^2 + |\Phi^-(Q, t)|^2.$$

При этом первый член отличен от нуля при $Q > +a$, а второй — при $Q < -a$.

Это означает, что при достаточно большом времени мы найдем тяжелый шарик катящимся или направо или налево от конуса. Это и есть изменение, стягивающее суперпозицию (139.1) к одному из ее членов Φ^+ или Φ^-. Приведенный крайне упрощенный пример иллюстрирует совершенно общую черту всех квантовомеханических измерений: они начинаются с микроскопического уровня и кончаются макроскопическим явлением в неустойчивой системе (детекторе). Таким образом, они носят характер взрыва, инициированного микроявлением [1]).

Эта важнейшая черта измерений, в сущности тривиальная, долго оставалась неотмеченной. В частности, Бор считал, что включение измерительного прибора Π в квантовомеханическое описание смещает вопрос в другое место, так как для изучения ситуации в системе $\mu + \Pi$ потребуется новый классический прибор Π' и т. д. Однако в этом рассуждении упускалось из виду то обстоятельство, что в силу макроскопической неустойчивости детектора система $(\mu + \Pi)$ сама собой, в силу законов квантовой механики, выйдет на макроскопический уровень и новый прибор Π' будет «видеть» уже не микро-, а макроявление. Из изложенного выше видно также, что описанная ситуация может иметь место не только в лаборатории, но может осуществляться сама по себе в природе каждый раз, когда происходят макроскопические явления под влиянием явлений микроскопических.

§ 140. Вопросы причинности

Классическая механика является простейшим образцом теории, в которой детерминизм господствует самым безраздельным образом. Нас приучили к мысли, что с помощью законов классической механики можно безоговорочно предсказать будущее механической системы, если известны начальные данные этой системы — скорости (или импульса) и координаты частей, составляющих систему.

В XVIII столетии Лаплас, увлеченный логической стройностью и мощностью средств классической механики, гордо заявил: «Дайте мне начальные данные частиц всего мира, и я предскажу вам будущее». Однако сейчас мы очень далеки от этой надежды механического века.

На самом деле уже в концепции самой классической механики содержится нечто, что подрывает силу строго детерминированных утверждений.

Ясно, что задание начальных данных всех частиц Вселенной потребовало бы бесконечного времени. Поэтому на самом деле

[1]) Подробный расчет этого измерения приведен в дополнении XIV.

приходится ограничиться изолированными механическими системами. Предсказания, вытекающие из знания начальных данных такой системы, носят условный характер. Они верны, если в будущем не произойдет нарушения предположенной изолированности системы [1]).

Подобным же образом, для получения определенных выводов о будущем из теории поля, необходимо, кроме начальных данных, знать еще и условия на границе области. Последние задаются наперед, в будующее. Поэтому и здесь предсказания носят тот же условный характер. Все будет так, как предсказывает теория поля, если на границе области не произойдет чего-либо непредвиденного.

Таким образом, детерминизм в классической физике в некоторой мере иллюзорен. Он содержит в себе предположения о будущем, не вытекающие ни из механики, ни из теории поля.

Если же будем стараться обойти эту трудность путем расширения рассматриваемой системы, вводя все больше и больше второстепенных факторов, то мы сведем самую лучшую детерминированность к невоспроизводимой случайности [2]).

Великий физик-материалист Л. Больцман один из первых понял, что, прибегнув к методам статистики, мы можем уяснить закономерности в газах, которые совершенно немыслимо описать в терминах механики системы, состоящей из большого числа частиц. В своей знаменитой H-теореме Больцман показал, что случайные взаимодействия частиц газа ведут к максвелловскому распределению. Видимо, не существует способов «вывести» статистические закономерности из закономерностей детерминированных. В лучшем случае их удается совместить. В тех системах, где случай начинает играть существенную роль, для «вывода» закономерностей всегда приходится делать особые предположения статистического характера. Обычно это предположения о равновероятности тех или иных состояний механической системы.

Следует признать, что случай способен создать закономерность не хуже детерминизма.

Основатель статистической термодинамики Д. Гиббс, видимо, первый понял, что не обязательно доискиваться пути, каким случай приводит ту или иную механическую систему к определенному, в статистическом смысле слова, состоянию. Можно сделать некоторые предположения и позже сравнить их с опытом.

В современной науке в самых разнообразных ее областях статистические методы получили такое широкое распространение

---

[1]) Так предсказания о движении космического корабля будут в силе, если он не столкнется с метеором. Появление же последнего на траектории корабля может быть предсказано только статистически.

[2]) См. по этому поводу Ф. Энгельс, Диалектика природы, Политиздат, 1969.

и настолько продемонстрировали свою силу, что мы должны признать, что в жизни Вселенной нельзя игнорировать элемент игры: Случай явно пользуется благосклонностью Закона и подстраивает нам вещи неожиданные или маловероятные. В квантовой механике элемент случайного заложен в самих ее основах — в понятии амплитуды вероятности, в волновой функции ψ.

Вступая в область квантовых явлений, мы должны отрешиться от уютных иллюзий детерминизма и признать существование игры в природе. Каждый раз, как происходит квантовый переход, в природе осуществляется выбор среди различных возможностей. Вероятность того или иного выбора предсказывается квантовой механикой.

Однако сами возможности детерминированы. В этом отношении квантовая механика представляет собою изумительный сплав статистической концепции со строгим детерминизмом.

В нерелятивистской квантовой механике детерминизм выражается в том, что волновая функция, исчерпывающим образом определяющая состояние квантового ансамбля, подчиняется уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t). \qquad (140.1)$$

Из этого уравнения следует, что состояние $\psi(\mathbf{x}, t+\Delta t)$ в момент времени $t+\Delta t$, бесконечно близкий к предшествующему моменту времени t, определяется из уравнения (140.1)

$$\psi(\mathbf{x}, t+\Delta t) = \psi(\mathbf{x}, t) - \frac{i}{\hbar}\hat{H}(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t)\Delta t,$$

т. е. значение волновой функции в предшествующий момент.

Более детальное представление о причинности в квантовой механике может быть получено с помощью функций Грина. Как известно, волновая функция $\psi(\mathbf{x}, t)$ подчиняется интегральному уравнению, вытекающему из уравнения Шредингера

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t) + \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathbf{x}-\mathbf{x}', t-t')V(\mathbf{x}', t')\psi(\mathbf{x}', t')\,d\mathbf{x}'\,dt'.$$

Здесь $\psi_0(\mathbf{x}, t)$ — начальное значение функции до момента включения потенциала $V(\mathbf{x}, t)$, $g(\mathbf{x}-\mathbf{x}', t-t')$ — запаздывающая функция Грина свободного уравнения Шредингера. Важнейшим свойством этой функции является то, что она равна нулю при $t' > t$.

Изменим состояние системы в окрестности точки $\mathbf{x}'$, t'. Это изменение выразим, придавая функции $\psi(\mathbf{x}, t)$ вариацию в окрестности точки $\mathbf{x}'$, t'. Взяв теперь функциональную производную от $\psi(\mathbf{x}, t)$ по $\psi(\mathbf{x}', t')$ (см. дополнение XII), получим

$$\frac{\delta\psi(\mathbf{x}, t)}{\delta\psi(\mathbf{x}', t')} = g(\mathbf{x}-\mathbf{x}', t-t')V(\mathbf{x}', t').$$

Из основного свойства функции Грина следует, что влияние изменения, произведенного в точке $\mathbf{x}'$, t', на состояние в точке $\mathbf{x}$, t равно нулю, если $t' > t$, т. е. если изменение $\delta\psi(\mathbf{x}', t')$ произведено позднее отклика $\delta\psi(\mathbf{x}, t)$. Это свойство становится еще более прозрачным в релятивистской квантовой теории. Изложение этой теории выходит за рамки данной книги, однако здесь, быть может, будет уместным все же заметить, что в релятивистской теории функция Грина $g(\mathbf{x}-\mathbf{x}', t-t')$ отлична от нуля только в области

$$c(t-t') \geqslant |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|. \tag{140.2}$$

Здесь c — скорость света. В силу этого условия изменение в точке $\mathbf{x}', t'$ может быть причиной изменения в точке $\mathbf{x}$, t только в том случае, если эти точки могут быть связаны между собою сигналом, распространяющимся со скоростью $v = \frac{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}{t-t'} \leqslant c$. Релятивистское условие (140.2) переходит в нерелятивистское условие $t > t'$, если скорость света считать бесконечно большой.

Таким образом, в квантовой механике изменения состояния квантовых систем связаны между собою простым условием причинности. Переходы, несовместимые с принципом причинности, невозможны. Квантовые же переходы, совместимые с условием причинности, управляются законами вероятности.

§ 141. Границы применимости квантовой механики

Вполне строго и точно границы применимости физической теории могут быть указаны лишь на основе более общей теории, включающей рассматриваемую как частный или предельный случай. В настоящее время не существует теории микроявлений, более обширной и глубокой, нежели квантовая механика. Поэтому границы квантовой механики могут быть проведены лишь очень ориентировочно. Можно наверное сказать лишь то, что квантовая механика неприложима к системам, состоящим из частиц, движущихся со скоростями, сравнимыми со скоростью света c, т. е. в релятивистской области.

Квантовая механика является механикой систем с ограниченным, конечным числом степеней свободы. В этом отношении она является аналогом классической механики систем материальных точек. Если скорости движения частиц становятся сравнимыми со скоростью света, то вообще не приходится говорить о системе с конечным числом степеней свободы. В самом деле, в этом случае нельзя не учитывать конечной величины скорости распространения электромагнитных полей. Если за время Δt расстояние между частицами r_{jk} изменится на Δr_{jk}, то при условии, что относительная

скорость частиц $\frac{\Delta r_{jk}}{\Delta t}$ близка к скорости света, примерно такое же время нужно для распространения электромагнитного поля на расстояние Δr_{jk}. Поэтому наряду с частицами нужно рассматривать электромагнитное поле, которое само и создается этими частицами и на них действует. Иными словами, в систему должны быть включены не только все частицы (что дает $3N$ степеней свободы для N бесспиновых частиц и $4N$ для N частиц со спином), но и электромагнитное поле, состояние которого определяется бесконечным числом степеней свободы.

Это электромагнитное поле в последовательной теории должно также рассматриваться квантовым образом, так как известно, что импульс и энергия поля передаются фотонами.

Когда энергия фотонов или частиц превышает собственную энергию частиц m_0c^2, то частицы могут возникать и исчезать. Так, фотон γ с энергией $\hbar\omega \geqslant 2m_0c^2$ может исчезнуть и превратиться в пару частиц: электрон (e^-, m_0) и позитрон (e^+, m_0). Наоборот, позитрон и электрон могут превратиться в фотон [1]).

Эти процессы превращения можно выразить в виде схемы

$$\gamma \rightleftarrows e^+ + e^-.$$

В приведенном примере частицы возникают и уничтожаются благодаря *электромагнитному* взаимодействию.

Другого рода процессы, при которых возникают частицы, это процессы так называемого *сильного* взаимодействия. Примером такого взаимодействия может служить реакция

$$\pi^- + p \to \Lambda + K^0.$$

В этом процессе π^--мезон сталкивается с протоном и рождает пару странных частиц: Λ и K^0.

Элементарные частицы превращаются также друг в друга при *слабых* взаимодействиях, ведущих к радиоактивному распаду частиц. Например, нейтрон спонтанно превращается в протон, излучая электрон e^- и антинейтрино $\tilde{\nu}_e$ [2]):

$$n \to p + e^- + \tilde{\nu}_e.$$

В радиоактивном, позитронном распаде ядер возможна и обратная реакция

$$p \to n + e^+ + \nu_e.$$

---

[1]) Закон сохранения импульса и энергии требует, чтобы в этом процессе участвовало третье тело (например, ядро атома или второй фотон).

[2]) В формулах принято современное обозначение античастиц ($\sim$) и учитывается два типа нейтрино: электронное нейтрино ν_e и мюонное нейтрино ν_μ.

Распадаются и мезоны, в частности,

$$\pi^+ \to \mu^+ + \nu_\mu, \tag{141.1}$$

$$\mu^+ \to e^+ + \nu_e + \tilde{\nu}_\mu. \tag{141.2}$$

Сопоставление приведенных схем показывает, что нейтрон нельзя рассматривать как сложную частицу, состоящую из протона и электрона. Равным образом нельзя и протон рассматривать как состоящий из нейтрона и позитрона. Мы имеем дело не с выбрасыванием готовых частиц, а с рождением новых частиц (e^+, e^-, ν) при превращении $n \rightleftarrows p$ (подобно тому, как излучаемый атомом квант света не скрывается в готовом виде внутри атома, а возникает заново, в результате превращения энергии возбужденного электрона в энергию излучения).

В реакциях (141.1) и (141.2) мы опять имеем дело не с распадом мезонов на готовые частицы, из которых они состоят, а с превращением их, с возникновением новых частиц.

Особенно убедительны в этом отношении случаи, когда мы имеем дело с несколькими путями распада. Например, один из K^0-мезонов распадается пятью различными способами:

$$K^0 \to 3\pi^0, \qquad 21{,}5\%,$$

$$K^0 \to \pi^+\pi^-\pi^0, \qquad 12{,}7\%,$$

$$K^0 \to \pi^+\mu^-\nu, \qquad 28{,}1\%,$$

$$K^0 \to \pi^+ e^-\nu, \qquad 37{,}7\%,$$

$$K^0 \to \pi^+\pi^-, \qquad 0{,}157\%.$$

Во всех этих явлениях нет уже ничего общего с механикой системы частиц: *само число частиц и их природа подвергаются изменениям*. В этих явлениях мы имеем дело с системами, которые обладают неопределенным, неограниченно большим числом степеней свободы. Такого рода системы скорее родственны полям, нежели механическим системам материальных частиц. В частности, в области больших энергий исчезает та грань, которая позволяла нам различать «истинные» частицы: электроны, протоны, нейтроны, атомные ядра, атомы и т. п. от «эфемерных» фотонов. Закономерности, управляющие частицами первого рода, и составляли в сущности предмет квантовой механики, напротив, фотоны мы рассматривали как объекты изучения теории электромагнитного поля[1]). Эта грань основывалась на том факте, что перечисленные частицы имеют массу покоя m_0, так что они остаются неизменными и не могут возникать заново при нерелятивистских энергиях $E \ll m_0c^2$.

---

[1]) Ср. § 118.

Напротив, масса покоя фотона равна нулю, так что он при всех обстоятельствах является релятивистской частицей, способной рождаться и исчезать при как угодно малых энергиях.

Если энергии становятся сравнимыми с энергией покоя частиц, то все частицы уподобляются фотонам: рождаются, исчезают и превращаются друг в друга. Поэтому при этих больших энергиях более целесообразно говорить об электронно-позитронном поле, о мезонном поле, о поле протонном или нейтронном («нуклонные» поля), нежели о системе данных частиц [1]).

За последние годы теоретическая мысль сделала существенные успехи в развитии квантовой теории полей. Однако нигде и никому еще не удалось достигнуть окончательного успеха.

Уже в квантовой теории электромагнитного поля выяснилось, что распространение теории поля за рамки простейших процессов поглощения, излучения и рассеяния фотонов на любые электромагнитные процессы, включая взаимодействие частиц, ведет к принципиальным трудностям. В этих случаях приходится иметь дело с фотонами бесконечно большой энергии. Вместе с тем оказывается, что так же, как и в классической электронной теории, электромагнитная масса заряженных частиц равна бесконечности.

Этот результат получается и в теории других полей. Проблема массы частицы видимо есть проблема структуры частицы и представляет собою труднейшую и до сих пор нерешенную задачу теории.

Особо важное место занимает в современной теории релятивистская теория электрона, развитая П. Дираком. Она является обобщением нерелятивистской квантовой механики электрона на случай больших скоростей [2]).

Эта теория, в сочетании с квантовой теорией поля, позволяет рассчитать многие релятивистские явления такие, как превращение кванта света в электроны и позитроны, и обратно, рассеяние света на электронах и другие. Она дает полную теорию движения быстрого электрона во внешнем поле, например в кулоновском поле ядра атома. Особенно интересны поправки, вносимые в это движение нулевыми колебаниями электромагнитного поля и поляризацией вакуума. В настоящее время эти эффекты получили экспериментальное подтверждение и являются доказательством изумительного факта: в вакууме существуют постоянные нулевые колебания, подобно тому, как они существуют в твердом теле, более того, из-за образования пар позитронов и электронов и последующей их аннигиляции происходит поляризация этого

[1]) Подобно тому, как, говоря о фотонах, мы имеем в виду квантовую теорию электромагнитного поля.

[2]) Изложение теории Дирака выходит за рамки этой книги, посвященной нерелятивистской теории.

вакуума. Все эти эффекты удается вычислить применением теории возмущения, основанной на малости электрического заряда электрона.

При этом для устранения бесконечностей из расчетов применяются специальные методы «перенормировки», позволяющие последовательно устранять бесконечность в каждом приближении [1]).

Применение этих же методов к сильным взаимодействиям таким, как взаимодействие мезонного поля с нуклонами, приводит к более ограниченным результатам. Причина лежит в том, что сами методы «перенормировки» не решают проблемы собственной массы частицы и их структуры, а представляют собой лишь искусственный прием, позволяющий обойти явное рассмотрение физических процессов в области особо малых масштабов.

В последнее время результаты исследований взаимодействия частиц при особо высоких энергиях явно указывают на сложную структуру барионов и мезонов. Гипотеза о том, что они состоят из «кварков» — частиц с дробным электрическим зарядом [2]), получила подтверждение как в систематике частиц, так и в описании результатов эксперимента на современных ускорителях. Сейчас было бы преждевременным утверждать, будут ли эти субчастицы подчиняться принципам квантовой механики, или переход в глубины элементарных частиц потребует новой динамики, подобно тому как переход на субатомный уровень привел к созданию квантовой механики.

В свое время В. И. Ленин сделал гениальный прогноз о «неисчерпаемости электрона» [3]). Эта идея получает в современной физике элементарных частиц всестороннее подтверждение [4]).

---

[1]) Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, «Наука», 1973; А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, «Наука», 1969.

[2]) См., например, Ю. В. Новожилов, Элементарные частицы, «Наука», 1974.

[3]) См. В. И. Ленин, Материализм и эмпириокритицизм. Полное собрание соч., т. 18, Госполитиздат 1961.

[4]) См. анализ этой идеи применительно к современной ситуации: Д. И. Блохинцев, Ленин и физика, В международном ежегоднике «Наука и человечество», 1969, «Знание», 1970, стр. 48.

ДОПОЛНЕНИЯ

I. Преобразование Фурье

Напомним сначала интеграл Дирихле, фигурирующий в теории интегралов Фурье:

$$\lim_{m\to\infty}\frac{1}{\pi}\int_a^b \varphi(z)\frac{\sin mz}{z}\,dz, \tag{1}$$

где $\varphi(z)$ — произвольная функция. Этот интеграл обладает следующими свойствами: 1) если $a,\ b>0$ или $a,\ b<0$, то этот интеграл равен 0, 2) если $a<0,\ b>0$, то он равен $\varphi(0)$ (для непрерывных функций)[1]). Наличие функции $\frac{1}{\pi}\frac{\sin mz}{z}$ под знаком интеграла и взятие предела $(m\to\infty)$ мы можем обозначить одним символом $\delta(z)$, так что предыдущий интеграл напишем в виде

$$\int_a^b \varphi(z)\,\delta(z)\,dz=\begin{cases}0, & \text{если } a,\ b>0 \text{ или } a,\ b<0,\\ \varphi(0), & \text{если } a<0,\ b>0.\end{cases} \tag{2}$$

Символ $\delta(z)$ часто называют δ-функцией (дельта-функция). Общее определение символа δ дано в дополнении III. Переходя к доказательству эквивалентности формул (13.1), (13.3) и (13.5), (13.6) соответственно, мы рассмотрим ради сокращения выкладок случай одного измерения и докажем справедливость равенства

$$\overline{p_x^n}=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi^*(p_x)\,p_x^n\varphi(p_x)\,dp_x=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n\psi(x)\,dx, \tag{3}$$

где $\varphi(p_x)$ есть компонента Фурье от $\psi(x)$:

$$\varphi(p_x)=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi(x)\,\frac{e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\,dx, \tag{4}$$

---

[1]) См., например, В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. II, «Наука», 1965, стр. 477.

а n — целая положительная степень. Для доказательства подставим в (3) вместо $\varphi(p_x)$ и $\varphi^*(p_x)$ их выражения из (4). Тогда имеем

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') \frac{e^{i\frac{p_x x'}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{1/2}} dx'\, p_x^n \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \frac{e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{1/2}} dx. \qquad (5)$$

Вместо произведения $p_x^n e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}}$ можно написать $\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}}$. Тогда получаем

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') e^{i\frac{p_x x'}{\hbar}} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}} dx. \qquad (6)$$

Проинтегрируем в последнем интеграле n раз по частям, причем будем предполагать, что $\psi(x)$ и ее производные обращаются в нуль на границах интегрирования $x = \pm\infty$. Выполняя интегрирование, найдем

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') e^{i\frac{p_x x'}{\hbar}} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}} \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\, dx; \qquad (7)$$

переменим теперь порядок интегрирования и будем интегрировать сначала по p_x:

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x')\, dx' \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\, dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{p_x(x'-x)}{\hbar}} \frac{dp_x}{2\pi\hbar}. \qquad (8)$$

Введем теперь переменные $\zeta = \frac{p_x}{\hbar}$, $z = x' - x$. Выполняя в последнем интеграле в (8) интегрирование по ζ в конечных пределах от $-m$ до $+m$, а затем переходя к пределу $m \to \infty$, мы можем написать (8) в виде

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\right] dx \lim_{m\to\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x+z)\, dz \frac{\sin mz}{\pi z} =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\right] dx \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x+z)\, \delta(z)\, dz. \qquad (8')$$

На основании (2) ($a = -\infty$, $b = +\infty$), $\varphi(z) = \psi^*(x+z)$ имеем

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\right] \psi^*(x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\, dx. \qquad (9)$$

Тем самым доказано (3). Целая рациональная функция от p_x имеет вид $F(p_x) = \sum_n a_n p_x^n$. Имеем

$$\overline{F(p_x)} = \sum_n a_n \overline{p_x^n} = \sum_n a_n \int \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\, dx = \int \psi^*(x) F\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi(x)\, dx. \quad (10)$$

Таким образом, эквивалентность (13.3) и (13.6) для случая одного измерения доказана. Обобщение на три измерения сводится просто к увеличению числа интегрирований и поэтому совершенно тривиально (достаточно доказать эквивалентность (13.3), (13.6) для среднего от $p_x^n p_y^m p_z^l$, где m, n, l — целые и положительные степени).

Справедливость равенства

$$\overline{x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\, x^n \psi(x)\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(p_x) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}\right)^n \varphi(p_x)\, dp_x \quad (11)$$

следует из справедливости (3), если заметить, что по теореме Фурье

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p_x) \frac{e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\, dp_x. \quad (4')$$

Взаимно заменяя в (3) ψ и φ, p_x и x и меняя одновременно знак у мнимой единицы в показателе формулы (4), мы получаем из (3) и (4) формулы (11) и (4′). Из (11) далее следует

$$\overline{F(x)} = \sum_n \overline{a_n x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(p_x) F\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}\right) \varphi(p_x)\, dp_x. \quad (12)$$

Это — частный случай (13.5) для одного измерения. Обобщение на три измерения опять-таки тривиально.

II. Собственные функции в случае вырождения

Собственные функции ψ_{nk} ($k = 1, 2, \ldots, f$), принадлежащие собственному значению L_n, линейно независимы, т. е. между ними не существует соотношений вида

$$\sum_{k=1}^{f} a_k \psi_{nk} = 0, \quad (1)$$

где a_k — некоторые постоянные. Если бы такие соотношения существовали, то они означали бы, что одна или несколько функций

выражаются через другие, т. е. фактическое число различных собственных функций, принадлежащих L_n, было бы не f, а меньше. Если функции ψ_{nk} не ортогональны между собой, то мы можем ввести новые функции, получающиеся из ψ_{nk} линейным преобразованием

$$\varphi_{n\alpha} = \sum_{k=1}^{f} a_{\alpha k}\psi_{nk}, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, f. \tag{2}$$

В силу линейности уравнения для собственных функций функции $\varphi_{n\alpha}$ будут опять-таки собственными функциями оператора $\hat{L}$ и принадлежащими собственному значению L_n.

Из условия ортогональности функций $\varphi_{n\alpha}$:

$$\int \varphi^*_{n\alpha}\varphi_{n\beta}\, dx = \delta_{\alpha\beta}, \tag{3}$$

следуют условия для определения коэффициентов $a_{\alpha k}$:

$$\sum_{k=1}^{f}\sum_{k'=1}^{f} a^*_{\alpha k}a_{\beta k'}s_{kk'} = \delta_{\alpha\beta}, \tag{4}$$

где

$$s_{kk'} = \int \psi^*_{nk}\psi_{nk'}\, dx. \tag{5}$$

Возможность найти коэффициенты $a_{\alpha k}$, удовлетворяющие условиям (4), следует из геометрической аналогии. Будем рассматривать функции ψ_{nk} как единичные векторы j_k в пространстве f измерений, а $s_{kk'}$ — как скалярные произведения $(j_k, j_{k'})$. Тогда (2) можно рассматривать как преобразование в пространстве f измерений от косоугольной системы координат к прямоугольной [1]). Отсюда ясно, что преобразование (2) — не единственное: получив ортогональную систему координат, мы можем ее еще вращать любым образом.

Так, например, если функции ψ_{nk} уже ортогональны, то $s_{kk'} = \delta_{kk'}$, и из (4) тогда следует

$$\sum_{k=1}^{f} a^*_{\alpha k}a_{\beta k} = \delta_{\alpha\beta}. \tag{6}$$

Это и есть условия для коэффициентов ортогонального преобразования системы ортогональных функций ψ_{nk} в новую систему опять-таки ортогональных функций $\varphi_{n\alpha}$. Таким образом, собственные функции, принадлежащие одному собственному значению L_n, определяются лишь с «точностью» до ортогонального преобразования вида (2) с коэффициентами, подчиняющимися условию (6).

---

[1]) Подробности об ортогонализации функций см. в книге Р. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики, т. I, Гостехиздат, 1951, гл. II, § 1.

III. Ортогональность и нормировка собственных функций непрерывного спектра. δ-функция

Проинтегрируем уравнение для собственных функций

$$\hat{L}\psi(x, L) = L\psi(x, L) \tag{1}$$

по L в малом интервале ΔL. Мы получим

$$\hat{L}\Delta\psi(x, L) = \int_{L}^{L+\Delta L} L\psi(x, L)\, dL, \tag{2}$$

где

$$\Delta\psi(x, L) = \int_{L}^{L+\Delta L} \psi(x, L)\, dL. \tag{3}$$

Эту величину называют собственным дифференциалом (оператора $\hat{L}$). Примером такого собственного дифференциала является рассмотренная в § 7 группа волн. Мы докажем, что не сами функции, а собственные дифференциалы являются ортогональными и могут быть нормированы. Для этого проинтегрируем подобным же образом сопряженное уравнение

$$\hat{L}^*\psi(x, L') = L'\psi^*(x, L') \tag{4}$$

по L'; мы найдем

$$\hat{L}^*\Delta\psi^*(x, L') = \int_{L'}^{L'+\Delta L'} L'\psi^*(x, L')\, dL'. \tag{5}$$

Умножим (2) на $\Delta\psi^*(x, L')$, а (5) на $\Delta\psi(x, L)$, вычтем один результат из другого и проинтегрируем по x. Тогда получим

$$\int dx \{\Delta\psi^*(x, L')\,\hat{L}\Delta\psi(x, L) - \Delta\psi(x, L)\,\hat{L}^*\Delta\psi^*(x, L')\} =$$
$$= \int dx \int_{L}^{L+\Delta L} dL \int_{L'}^{L'+\Delta L'} dL'\,(L - L')\,\psi^*(x, L')\,\psi(x, L). \tag{6}$$

Левая часть равна нулю в силу самосопряженности оператора $\hat{L}$, а справа при малых ΔL и $\Delta L'$ мы можем вынести $L - L'$ за знак интеграла.

Тогда получим

$$(L - L')\int dx\,\Delta\psi^*(x, L')\,\Delta\psi(x, L) = 0. \tag{7}$$

Если интервалы ΔL и $\Delta L'$ не перекрываются, то $L \neq L'$. Отсюда следует

$$\int dx\,\Delta\psi^*(x, L')\,\Delta\psi(x, L) = 0, \tag{8}$$

т. е. *ортогональность собственных дифференциалов*. Если ΔL и $\Delta L'$ совпадают, то интеграл (8) не равен нулю. Нетрудно пока-

зать, что он будет первого порядка малости относительно ΔL. В самом деле, интеграл

$$I = \int dx\, \Delta\psi^*(x, L)\, \Delta\psi(x, L) \tag{9}$$

можно заменить интегралом

$$I' = \int dx\, \Delta\psi^*(x, L) \int_{L_1}^{L_2} \psi(x, L)\, dL, \tag{10}$$

причем L_1 и L_2 выбраны так, что участок $(L, L+\Delta L)$ лежит внутри участка (L_1, L_2). В силу ортогональности собственных дифференциалов интеграл по участкам (L_1, L) и $(L+\Delta L, L_2)$ ничего не добавит к интегралу (9). Поэтому (9) и (10) равны. Но при $\Delta L \to 0$ (10) стремится к 0 как ΔL. Поэтому, выбирая подходящий нормировочный множитель, можно всегда сделать так, чтобы

$$\lim_{\Delta L \to 0} \frac{I}{\Delta L} = 1,$$

т. е.

$$\int dx\, \Delta\psi^*(x, L)\, \Delta\psi(x, L) = \Delta L \tag{11}$$

при $\Delta L \to 0$.

Формулы (8) и (11) можно объединить в одну, выражающую нормировку и ортогональность собственных дифференциалов:

$$\int dx\, \Delta\psi^*(x, L')\, \Delta\psi(x, L) = \Delta L \quad \text{или} \quad 0, \tag{12}$$

в зависимости от того, совпадают интервалы L, $L+\Delta L$ и L', $L'+\Delta L$ или нет. Освобождаясь от одного интегрирования (по dL) в (12), мы можем написать (12) в виде

$$\int dx\, \Delta\psi^*(x, L')\, \psi(x, L) = 1 \quad \text{или} \quad 0, \tag{12'}$$

смотря по тому, попадает ли точка $L' = L$ в интервал $L', L'+\Delta L$ или нет. Условие ортогональности и нормировки (12) или (12') может быть с помощью особого символа сформулировано для самих функций. Для этого поменяем в (12') порядок интегрирования по x и dL':

$$\int_{L}^{L'+\Delta L} dL' \int \psi(x, L)\, \psi^*(x, L')\, dx = 1 \quad \text{или} \quad 0. \tag{13}$$

Введем обозначение

$$\int \psi^*(x, L')\, \psi(x, L)\, dx = \delta(L' - L). \tag{14}$$

Тогда из (13) следует

$$\int_{L'}^{L'+\Delta L} dL'\, \delta(L' - L) = 1 \text{ или } 0, \tag{15}$$

смотря по тому, попадает ли точка $L'=L$ в интервал L', $L'+\Delta L$ или нет. Это последнее равенство мы будем рассматривать как *определение символа* $\delta(L'-L)$, *называемого* δ-функцией или функцией Дирака (на самом деле это не функция, а просто обозначение).

Из (15) следует ((21.11)), что

$$\int_a^b f(L')\,\delta(L'-L)\,dL' = f(L) \quad \text{или} \quad 0, \tag{16}$$

смотря по тому, попадает ли точка $L'=L$ в интервал (a, b) или нет. Для доказательства (16) достаточно разбить интервал (a, b) на столь малые участки, чтобы в каждом из них можно было вынести функцию $f(L')$ за знак интеграла (для этого она должна быть гладкой). Во всех участках результат интеграции в силу (15) будет равен нулю, кроме, однако, как угодно малого, содержащего точку $L'=L$. В этом участке интервал от δ, согласно (15), будет равен 1.

Вместо того чтобы говорить о нормировке и ортогональности собственных дифференциалов (12), мы будем говорить, что собственные функции нормированы к δ-функции (14).

В качестве примера приведем нормировку собственных функций оператора импульса $\hat{P}_x$. Эти функции суть

$$\psi_{p_x}(x) = N_{p_x} e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}, \tag{17}$$

где N_{p_x} — искомый нормирующий множитель, могущий a priori зависеть от p_x. Образуем интеграл (14):

$$\begin{aligned}\int \psi^*_{p'_x}(x)\,\psi_{p_x}(x)\,dx &= N^*_{p'_x} N_{p_x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{(p'_x-p_x)x}{\hbar}}\,dx = \\ &= N^*_{p'_x} N_{p_x}\hbar \lim_{m\to\infty} \int_{-m}^{+m} e^{i\frac{(p'_x-p_x)x}{\hbar}}\,\frac{dx}{\hbar} = \\ &= N^*_{p'_x} N_{p_x}\hbar \lim_{m\to\infty} \frac{2\sin\frac{(p'_x-p_x)m}{\hbar}}{(p'_x-p_x)}.\end{aligned} \tag{18}$$

Сравнивая это с множителем Дирихле $\lim\limits_{m\to\infty}\frac{1}{\pi}\frac{\sin mz}{z}$, обладающим свойством δ-функции от z (см. дополнение I, формулу (1)), мы находим, что

$$\int \psi^*_{p'_x}(x)\,\psi_{p_x}(x)\,dx = N^*_{p'_x} N_{p_x} 2\pi\hbar\,\delta(p'_x-p_x). \tag{19}$$

Отсюда определяем нормирующий множитель

$$|N_{p_x}|^2 2\pi\hbar = 1, \quad N_{p_x} = (2\pi\hbar)^{-1/2} \tag{20}$$

(разумеется, еще можно было бы включить фазовый множитель $e^{i\varphi(p_x)}$, где φ — действительная функция, однако в этом нет никакой надобности).

IV. Значение коммутативности операторов

Докажем теорему: если два оператора $\hat{L}$ и $\hat{M}$ имеют общую полную систему собственных функций, то они коммутируют. Обозначим общие собственные функции через $\psi_n(x)$. Тогда имеем

$$\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n, \quad \hat{M}\psi_n = M_n\psi_n. \tag{1}$$

Действуя на первое уравнение оператором $\hat{M}$, а на второе оператором $\hat{L}$ и вычитая один результат из другого, получим

$$\hat{M}\hat{L}\psi_n = L_nM_n\psi_n, \quad \hat{L}\hat{M}\psi_n = L_nM_n\psi_n, \quad (\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi_n = 0. \tag{2}$$

Так как любую функцию можно разложить по функциям ψ_n, то мы имеем

$$(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\varphi = \sum_n c_n (\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi_n = 0, \tag{3}$$

т. е., применяя оператор $\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M}$ к любой функции, мы получаем нуль. На языке операторов это означает коммутативность операторов

$$\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M} = 0. \tag{4}$$

Покажем теперь, что если операторы $\hat{L}$ и $\hat{M}$ коммутируют, то они имеют общие собственные функции. Уравнение для собственных функций оператора $\hat{L}$ будет

$$\hat{L}\psi = L\psi. \tag{5}$$

Действуя на это уравнение оператором $\hat{M}$ и меняя порядок $\hat{M}\hat{L}$ на $\hat{L}\hat{M}$, мы получаем

$$\hat{L}(\hat{M}\psi) = L(\hat{M}\psi). \tag{6}$$

Отсюда следует, что $\psi' = \hat{M}\psi$ есть также собственная функция оператора $\hat{L}$, принадлежащая собственному значению L. Если вырождение отсутствует, то значению L принадлежит лишь одна функция, а, стало быть, ψ' может отличаться от ψ лишь постоянным множителем, т. е. $\psi' = M\psi$. Таким образом,

$$\hat{M}\psi = M\psi, \tag{7}$$

откуда следует, что ψ есть также собственная функция оператора $\hat{M}$. В случае наличия вырождения ψ' может быть линейной комбинацией функций ψ_k ($k=1, 2, \ldots, f$), принадлежащих собственному значению L:

$$\psi' = \hat{M}\psi_k = \sum_{k'=1}^{f} M_{kk'}\psi_{k'}, \qquad k=1, 2, \ldots, f. \tag{8}$$

Однако вместо функций ψ_k можно взять их линейные комбинации (см. дополнение II)

$$\varphi = \sum_{k'=1}^{f} a_k\psi_k, \tag{9}$$

причем a_k могут быть выбраны так, что новые функции φ будут собственными функциями оператора $\hat{M}$:

$$\hat{M}\varphi = M\varphi. \tag{10}$$

Подставляя сюда φ из (9) и пользуясь (8), найдем путем сравнения коэффициентов при ψ_k

$$\sum_{k'=1}^{f} M_{kk'}a_{k'} = Ma_k, \qquad k=1, 2, \ldots, f. \tag{11}$$

Это — система однородных алгебраических уравнений для определения коэффициентов a_k. Она имеет решение лишь в том случае, когда ее определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} M_{11}-M & M_{12} & \ldots & M_{1f} \\ M_{21} & M_{22}-M & \ldots & M_{2f} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ M_{f1} & \ldots & & M_{ff}-M \end{vmatrix} = 0. \tag{12}$$

Из этого уравнения найдем корни $M_1, M_2, \ldots, M_f$. Для каждого из этих корней (M_α) получим свое решение уравнений (11) $a_{\alpha 1}$, $a_{\alpha 2}, \ldots, a_{\alpha f}$ и, следовательно, согласно (9), свою функцию φ:

$$\varphi_\alpha = \sum_{k=1}^{f} a_{\alpha k}\psi_k. \tag{13}$$

Новые функции φ_α ($\alpha=1, 2, \ldots, f$), будучи линейными комбинациями ψ_k, будут собственными функциями оператора $\hat{L}$, принадлежащими значению L, а вместе с тем и собственными функциями оператора $\hat{M}$, принадлежащими значениям $M=M_1, M_2, \ldots, M_\alpha, \ldots, M_f$, соответственно.

V. Сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

В проблеме нахождения собственных значений оператора момента импульса $\hat{M}^2$ мы встречаемся с уравнением для сферических функций (25.14):

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\lambda\psi=0. \tag{1}$$

Нам нужно найти собственные функции этого уравнения (т. е. непрерывные, однозначные и конечные решения во всей области изменения переменных $0\leqslant\theta\leqslant\pi$, $0\leqslant\varphi\leqslant 2\pi$).

Разделим прежде всего переменные θ и φ. Для этого положим

$$\psi=\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi). \tag{2}$$

Подстановка (2) в (1) приводит к разделению переменных, если положить

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2\Phi. \tag{3}$$

Отсюда

$$\Phi_m(\varphi)=e^{im\varphi}. \tag{4}$$

Чтобы Φ_m была однозначной функцией φ, необходимо, чтобы m было целым числом

$$m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots \tag{5}$$

Подставляя (4) в (1) и деля на Φ_m, получим уравнение для Θ:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta+\lambda\Theta=0. \tag{6}$$

Введем вместо θ новую переменную

$$\xi=\cos\theta,\quad -1\leqslant\xi\leqslant+1,\quad d\xi=-\sin\theta\,d\theta \tag{7}$$

и будем рассматривать Θ как функцию ξ. Тогда из (6) получается

$$(1-\xi^2)\Theta''-2\xi\Theta'+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta=0. \tag{8}$$

Рассмотрим поведение решения Θ вблизи особых точек уравнения $\xi=\pm1$. Обратимся сначала к точке $\xi=+1$. Введем переменную $z=\xi-1$. Тогда из (8) получаем

$$\Theta''+\frac{2}{z}\frac{z+1}{z+2}\Theta'-\left[\frac{\lambda}{z(z+2)}+\frac{m^2}{z^2(z+2)^2}\right]\Theta=0. \tag{9}$$

Будем искать Θ в виде ряда по степеням z:

$$\Theta=z^\nu v,\quad v=a_0+a_1z+a_2z^2+\ldots+a_\nu z^\nu+\ldots \tag{10}$$

Нам нужно сперва определить степень γ, с которой начинается ряд. При $z \to 0$

$$\Theta = a_0 z^\gamma.$$

Подставляя это решение в (9) и пренебрегая бесконечно малыми меньшего порядка, нежели $z^{\gamma-2}$, мы получим из (9)

$$\left[\gamma(\gamma-1) + \gamma - \frac{m^2}{4}\right] a_0 z^{\gamma-2} = 0,$$

откуда

$$\gamma = \pm \frac{m}{2}. \tag{11}$$

То же значение γ получается для разложения вблизи особой точки $\xi = -1$. Чтобы решение оставалось конечным при $\xi = \pm 1$, нужно в (10) взять

$$\gamma = \frac{|m|}{2}, \tag{12}$$

т. е. для $m > 0$ $\gamma = \frac{m}{2}$, для $m < 0$ $\gamma = -\frac{m}{2}$. Второе решение (11) обращается в бесконечность. Таким образом, мы можем взять Θ в виде

$$\Theta = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} v, \tag{13}$$

где v — ряд по степеням z. Нам теперь удобнее взять v в виде ряда по ξ:

$$v = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu \xi^\nu. \tag{14}$$

Подставляя (13) в (8), получим

$$(1-\xi^2) v'' - 2(|m|+1)\xi v' + (\lambda - |m| - m^2) v = 0. \tag{15}$$

Внося сюда ряд (14) и сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях ξ, мы получаем рекуррентную формулу для определения коэффициентов b_ν:

$$(\nu+2)(\nu+1) b_{\nu+2} = [\nu(\nu-1) + 2(|m|+1)\nu - \lambda + |m| + m^2] b_\nu. \tag{16}$$

Если ряд (14) оборвется на каком-то члене номера $\nu = k$, то v будет многочленом k-й степени, и, следовательно, (13) будет конечным, непрерывным и однозначным решением, т. е. собственной функцией уравнения (1). Из (16) следует, что ряд может оборваться лишь в том случае, если

$$k(k-1) + 2(|m|+1)k - \lambda + |m| + m^2 = 0,$$

т. е.

$$\lambda = (k+|m|)(k+|m|+1). \tag{17}$$

Полагая

$$k+|m|=l, \tag{18}$$

мы получаем

$$\lambda=l(l+1), \qquad l=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots, \tag{19}$$

$$|m|=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ l. \tag{20}$$

Можно доказать, что никаких других собственных функций уравнения (1) не существует [1]).

Решение Θ, принадлежащее характеристическим числам l и m, мы обозначим через

$$\Theta(\xi)=P_l^{|m|}(\xi), \quad \xi=\cos\theta. \tag{21}$$

Если уравнение (15) дифференцировать по ξ, то получается уравнение, в котором $|m|$ заменяется на $|m|+1$. Поэтому если решение для $m=0$ обозначать через $P_l(\xi)$, то

$$P_l^{|m|}(\xi)=(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}}P_l(\xi). \tag{22}$$

$P_l(\xi)$ есть многочлен степени l и называется многочленом (или полиномом) Лежандра. Коэффициент при нем обычно нормируется так, что

$$P_l(1)=1. \tag{23}$$

Из (16) при $|m|=0$ получаем

$$b_{\nu+2}=\frac{\nu(\nu+1)-l(l+1)}{(\nu+2)(\nu+1)}b_\nu. \tag{24}$$

Отсюда мы видим, что если взять $b_0\neq 0$, $b_1=0$, то многочлен P_l будет содержать лишь четные степени ξ, если же $b_0=0$, $b_1\neq 0$, то только нечетные. Выбирая b_0 (при четном l) или b_1 (при нечетном l) так, чтобы соблюдалось (23), мы можем вычислить все коэффициенты в многочлене P_l. Можно проверить, что получающийся многочлен может быть представлен формулой

$$P_l^0(\xi)=P_l(\xi)=\frac{1}{2^l\cdot l!}\frac{d^l}{d\xi^l}(\xi^2-1)^l. \tag{25}$$

Имея в виду (2), (4) и (21), мы получаем собственную функцию уравнения (1) в виде

$$Y_{lm}(\theta,\ \varphi)=N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)\,e^{im\varphi}, \tag{26}$$

где N_{lm} — нормировочный множитель. Вычисление этого нормировочного множителя, которое мы опускаем [2]), приводит к

---

[1]) См., например, А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, «Наука», 1966, стр. 670.

[2]) См., например, Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ. 1957, § 14.

значению

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!\,(2l+1)}{(l+|m|)!\,4\pi}}. \tag{27}$$

Функции (26) образуют полную систему ортогональных функций на поверхности сферы θ, φ. Поэтому любая интегрируемая квадратично и однозначная функция $\psi(\theta, \varphi)$ может быть представлена в виде ряда

$$\psi(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{28}$$

где

$$c_{lm} = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi(\theta, \varphi)\, Y^*_{lm}(\theta, \varphi) \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \tag{29}$$

В заключение приведем результаты применения к сферическим функциям некоторых операторов, встречающихся в приложениях:

а) умножение на $\cos\theta = \xi$ или $\sin\theta = \sqrt{1-\xi^2}$:

$$\xi Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}\, Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}\, Y_{l-1,m}, \tag{30}$$

$$\sqrt{1-\xi^2}\, Y_{lm} = \left\{ -\sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\, Y_{l+1,m-1} + \right.$$
$$\left. + \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\, Y_{l-1,m-1} \right\} e^{i\varphi}, \tag{31}$$

б) действие операторов проекций вращательного момента $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$:

$$\hat{M}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}, \tag{32}$$

$$(\hat{M}_x + i\hat{M}_y)\, Y_{lm} = -\hbar \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\, Y_{l,m+1}, \tag{33}$$

$$(\hat{M}_x - i\hat{M}_y)\, Y_{lm} = -\hbar \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\, Y_{l,m-1}. \tag{34}$$

Доказательство этих формул приведено в специальных курсах сферических функций [1]).

VI. Уравнения Гамильтона

Пусть $q_1, q_2, \ldots, q_s, \ldots, q_f$ суть обобщенные координаты, определяющие конфигурацию системы, а $p_1, p_2, \ldots, p_s, \ldots, p_f$ — соответствующие обобщенные сопряженные импульсы. Функция Гамильтона H есть функция этих координат и импульсов и,

[1]) А. Ф. Никифоров, В. Б. Уваров, Основы теории специальных функций, «Наука», 1974, § 15; Г. Бете, Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960, стр. 539.

вообще говоря, времени t. Уравнения Гамильтона, как известно, имеют вид

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_s}, \quad \frac{dq_s}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s}. \tag{1}$$

Производная по времени от любой функции F обобщенных координат, импульсов и времени будет

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{s=1}^{f} \frac{\partial F}{\partial q_s}\frac{dq_s}{dt} + \sum_{s=1}^{f} \frac{\partial F}{\partial p_s}\frac{dp_s}{dt}. \tag{2}$$

Пользуясь уравнениями Гамильтона (1), мы можем переписать (2) в виде

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \tag{3}$$

где $[H, F]$ равно

$$[H, F] = \sum_{s=1}^{f} \left\{\frac{\partial F}{\partial q_s}\frac{\partial H}{\partial p_s} - \frac{\partial H}{\partial q_s}\frac{\partial F}{\partial p_s}\right\} \tag{4}$$

и называется скобкой Пуассона.

Очевидно, что сами уравнения Гамильтона (1) могут быть также записаны с помощью скобок Пуассона

$$\frac{dp_s}{dt} = [H, p_s], \quad \frac{dq_s}{dt} = [H, q_s], \quad s = 1, 2, \ldots, f \tag{5}$$

(для этого полагаем в (3) $F = p_s$ и $F = q_s$). Как мы увидим (§ 31), в совершенно аналогичном виде пишутся уравнения движения в квантовой механике. В частном случае декартовой системы координат и одной частицы, движущейся в поле сил, выводимых из силовой функции $U(x, y, z, t)$, имеем

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu} + U(x, y, z, t) \tag{6}$$

($q_1 = x$, $q_2 = y$, $q_3 = z$, $p_1 = p_x$, $p_2 = p_y$, $p_3 = p_z$). На основании (5) получаем отсюда

$$\frac{dp_x}{dt} = [H, p_x] = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{dx}{dt} = [H, x] = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{\mu} \tag{7}$$

и аналогичные уравнения для остальных двух координат и импульсов. Из (7) находим

$$\mu\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \tag{8}$$

т. е. *уравнение Ньютона.*

В случае движения заряженной частицы с зарядом e и массой μ в электромагнитном поле, описываемом скалярным

потенциалом V и векторным $\mathbf{A}$, так что

$$\mathscr{E} = -\nabla V - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \tag{9}$$

$$\mathscr{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \tag{10}$$

где $\mathscr{E}$ — напряженность электрического поля, а $\mathscr{H}$ — магнитного, функция Гамильтона пишется в виде

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + eV. \tag{6'}$$

Докажем, что вытекающие из этой функции уравнения Гамильтона

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \quad \frac{dp_y}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial y}, \quad \frac{dp_z}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial z}, \tag{7'}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \quad \frac{dy}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_y}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_z} \tag{7''}$$

эквивалентны уравнениям Ньютона для той же частицы, движущейся под действием силы Лоренца:

$$\mu\frac{d^2x}{dt^2} = e\left(\mathscr{E}_x + \frac{1}{c}\left(\frac{dy}{dt}\mathscr{H}_z - \frac{dz}{dt}\mathscr{H}_y\right)\right], \tag{8'}$$

$$\mu\frac{d^2y}{dt^2} = e\left[\mathscr{E}_y + \frac{1}{c}\left(\frac{dz}{dt}\mathscr{H}_x - \frac{dx}{dt}\mathscr{H}_z\right)\right], \tag{8''}$$

$$\mu\frac{d^2z}{dt^2} = e\left[\mathscr{E}_z + \frac{1}{c}\left(\frac{dx}{dt}\mathscr{H}_y - \frac{dy}{dt}\mathscr{H}_x\right)\right]. \tag{8'''}$$

Подставляя в (7′) и (7″) H из (6′) и производя дифференцирование, получим

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{e}{\mu c}\left[\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)\frac{\partial A_x}{\partial x} + \left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right)\frac{\partial A_y}{\partial x} + \left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right)\frac{\partial A_z}{\partial x} - e\frac{\partial V}{\partial x}\right]. \tag{9'}$$

Из (7″) получаем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right), \quad \frac{dy}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right),$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right). \tag{10'}$$

Из (10′) следует, что

$$\frac{dp_x}{dt} = \mu\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}. \tag{11}$$

Так как значение вектора-потенциала A_x берется в точке, где

находится заряд e, то полная производная по времени от A_x будет

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial A_x}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial A_x}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial A_x}{\partial z}\frac{dz}{dt}. \tag{12}$$

Подставляя в (9′) значения $\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)$, $\left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right)$, $\left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right)$ из (10′) и значение $\frac{dp_x}{dt}$ из (11) и пользуясь (12), найдем

$$\mu\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} - e\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{e}{c}\left[\frac{dy}{dt}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) + \frac{dz}{dt}\left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z}\right)\right]. \tag{13}$$

Отсюда на основании формул (9) и (10), связывающих поле и потенциалы, находим

$$\mu\frac{d^2x}{dt^2} = e\mathscr{E}_x + \frac{e}{c}\left(\frac{dy}{dt}\mathscr{H}_z - \frac{dz}{dt}\mathscr{H}_y\right), \tag{8‴}$$

т. е. первое из уравнений (8′). Подобным же образом получаются и остальные два уравнения (8″) и (8‴).

Таким образом, уравнения Гамильтона (7′) и (7″), вытекающие из функции Гамильтона (6′), эквивалентны уравнениям Ньютона (8).

Потенциалы $\mathbf{A}$ и V могут быть выбираемы произвольно, лишь бы по (9) и (10) получалось нужное электромагнитное поле. Если мы вместо $\mathbf{A}$ и V возьмем

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f, \quad V' = V - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \tag{14}$$

где f — произвольная функция координат и времени, то $\mathscr{E}' = \mathscr{E}$, $\mathscr{H}' = \mathscr{H}$. Подставляя в функцию Гамильтона (6′) $\mathbf{A}'$ и V' вместо $\mathbf{A}$ и V, мы, очевидно, придем к уравнению движения (13), если там под $\mathbf{A}$ и V понимать $\mathbf{A}'$ и V'. Пользуясь (14), убеждаемся, что новый выбор потенциалов не меняет уравнений (8′), (8″), (8‴). Это свойство уравнений Гамильтона называют электромагнитной инвариантностью.

Заметим, что, в отличие от уравнений движения (8′), (8″), (8‴), функция Гамильтона H меняется при преобразовании (14). Например, движение в однородном постоянном электрическом поле $\mathscr{E}$, направленном по оси OX, может быть описано потенциалами $\mathbf{A} = 0$, $V = -\mathscr{E}x$. Вместо этих потенциалов можно взять по (14) другие потенциалы, например, $A'_x = -c\mathscr{E}t$, $A'_y = A'_z = 0$, $V' = 0$. Предоставляем читателю самому убедиться в том, что в обоих случаях мы получаем уравнение Ньютона для равноускоренного движения, но при первом выборе потенциалов функция Гамильтона имеет смысл полной энергии частицы, а при втором она равна кинетической энергии частицы.

VII. Уравнение Шредингера и уравнения движения в криволинейной системе координат

В § 27 мы объясняли причину, по которой декартова система координат в квантовой механике занимает особое положение среди всех других возможных систем: в декартовой системе координат измерение проекций импульса p_x, p_y, p_z дает нам также значение кинетической энергии. Поэтому исходные уравнения квантовой механики пишут обычно в декартовой системе координат. Уравнение Шредингера легко может быть написано и в любой криволинейной системе координат q_1, q_2, q_3, поскольку оно дано в декартовой системе. В этой последней оно имеет вид

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

(простоты ради, мы пишем уравнение для одной частицы и в отсутствие магнитного поля [1]). При переходе от декартовых координат к криволинейным ψ и U будут функциями от q_1, q_2, q_3. Все дело сводится к преобразованию оператора Лапласа ∇^2. Пусть квадрат линейного элемента ds^2 в криволинейной системе координат q есть

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = \sum_{s,\, k=1}^{3} g_{sk}\, dq_s\, dq_k, \quad (2)$$

где g_{sk} — компоненты метрического тензора. Далее, пусть $D^2 = \|g_{sk}\|$ есть определитель матрицы g_{sk}. Введем еще элементы обратной матрицы g^{sk}, так что

$$g_{s\alpha} g^{\alpha k} = \delta_s^k, \quad \delta_s^k = 1, \quad k = s, \quad \delta_s^k = 0, \quad k \neq s. \quad (3)$$

(В (3) по α суммируют от 1 до 3.)

Тогда оператор ∇^2 в этих обозначениях запишется в виде [2])

$$\nabla^2 = \frac{1}{D}\left(\frac{\partial}{\partial q_s}\left(D g^{sk} \frac{\partial}{\partial q_k}\right)\right) \quad (4)$$

(где суммировано по s и k), и соответственно этому уравнение Шредингера получает вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q_1, q_2, q_3, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{D}\left(\frac{\partial}{\partial q_s}\left(D g^{sk} \frac{\partial \psi(q_1, q_2, q_3, t)}{\partial q_k}\right)\right) + U(q_1, q_2, q_3, t)\, \psi(q_1, q_2, q_3, t). \quad (5)$$

Оператор Гамильтона будет

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{D}\left(\frac{\partial}{\partial q_s}\left(D g^{sk} \frac{\partial}{\partial q_k} \ldots\right)\right) + U(q_1, q_2, q_3, t). \quad (6)$$

---

[1]) Общий случай см. В Паули, Общие принципы волновой механики, Гостехиздат, 1947.

[2]) См., например, Ф. М. Морс, Г. Фешбах, Методы теоретической физики, т. 1, ИЛ. 1958, гл. 1.

Беря скобку Пуассона

$$dq^{(s)}/dt = [\hat{H},\ q_s], \tag{7}$$

мы получим контравариантную компоненту скорости $dq^{(s)}/dt$. Умножая на массу μ, мы получим такую же компоненту импульса $P^{(s)}$. Чтобы получить ковариантную компоненту импульса P_s, преобразуем $P^{(s)}$ по формуле перехода от контравариантных к ковариантным компонентам

$$P_s = g_{sk}P^{(k)}. \tag{8}$$

В качестве примера рассмотрим полярную систему координат r, θ, φ. В этом случае

$$ds^2 = dr^2 + r^2\,d\theta^2 + r^2\sin^2\theta\,d\varphi^2,\quad g_{11}=1,\quad g_{22}=r^2,\quad g_{33}=r^2\sin^2\theta, \tag{9}$$

$$g^{11}=1,\quad g^{22}=\frac{1}{r^2},\quad g^{33}=\frac{1}{r^2\sin^2\theta},\quad D=r^2\sin\theta, \tag{9'}$$

гамильтониан будет равен

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]+U. \tag{10}$$

Найдем первую группу уравнений (операторы скорости). Согласно (7) имеем

$$\frac{dr}{dt}=[\hat{H},\ r],\quad \frac{d\theta}{dt}=[\hat{H},\ \theta],\quad \frac{d\varphi}{dt}=[\hat{H},\ \varphi]. \tag{11}$$

Вычислим сначала первую скобку Пуассона. Для этого заметим, что

$$r\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)-\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)r=-2\frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}r\right).$$

В силу этого первая скобка Пуассона (11) дает

$$\mu\frac{dr}{dt}=-i\hbar\frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}r\right)=\hat{P}^{(r)}. \tag{12}$$

Для второй скобки Пуассона из перестановки

$$\theta\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\theta=-\frac{2}{\sqrt{\sin\theta}}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sqrt{\sin\theta}\right)$$

получаем

$$\mu\frac{d\theta}{dt}=-\frac{1}{r^2}\frac{i\hbar}{\sqrt{\sin\theta}}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sqrt{\sin\theta}\right)=\hat{P}^{(\theta)} \tag{13}$$

и, наконец, для третьей скобки совсем просто получается

$$\mu\frac{d\varphi}{dt}=-\frac{i\hbar}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\hat{P}^{(\varphi)}. \tag{14}$$

Переходя по формуле (8) к ковариантным компонентам $\hat{P}_r$, $\hat{P}_\theta$, $\hat{P}_\varphi$, мы получаем на основании (9), (12), (13) и (14)

$$\left.\begin{aligned} \hat{P}_r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} r\right), \quad \hat{P}_\theta = -\frac{i\hbar}{\sqrt{\sin\theta}}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sqrt{\sin\theta}\right), \\ \hat{P}_\varphi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Вычислим теперь вторую группу квантовых уравнений Гамильтона

$$\frac{d\hat{P}_r}{dt} = [\hat{H}, \hat{P}_r], \quad \frac{d\hat{P}_\theta}{dt} = [\hat{H}, \hat{P}_\theta], \quad \frac{d\hat{P}_\varphi}{dt} = [\hat{H}, \hat{P}_\varphi]. \tag{16}$$

Для этого целесообразно представить (10) в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{M}^2}{2\mu r^2} + U(r, \theta, \varphi), \tag{17}$$

где $\hat{M}^2$ — оператор квадрата момента импульса, а $\hat{P}_r$ — первый из операторов (15). Несложное вычисление скобок Пуассона (16) с помощью (17) дает

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\hat{P}_r}{dt} = -\frac{\hat{M}^2}{2\mu r^3} - \frac{\partial U}{\partial r}, \quad \frac{d\hat{P}_\theta}{dt} = \frac{\operatorname{ctg}\theta}{\mu r^2 \sin\theta}\left\{\hat{P}_\varphi^2 - \frac{\hbar^2}{4}\right\} - \frac{\partial U}{\partial\theta}, \\ \frac{d\hat{P}_\varphi}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial\varphi}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Из этих трех уравнений два (для $\hat{P}_r$ и $\hat{P}_\varphi$) совпадают по форме с соответствующими классическими уравнениями Гамильтона. Уравнение для $\hat{P}_\theta$ вместо $\hat{P}_\varphi^2$ содержит $\hat{P}_\varphi^2 - \frac{\hbar^2}{4}$. Появление $-\frac{\hbar^2}{4}$ связано с существованием в квантовой механике устойчивых состояний с $\hat{M}^2 = 0$, в конечном счете с нулевой энергией квантовых систем.

VIII. Требования к волновой функции

При формулировке требований к ψ-функции естественней всего исходить из свойств гамильтониана $\hat{H}$, поскольку именно этим оператором определяется физическая природа системы. Из уравнения Шредингера для ψ и ψ^* нетрудно получить следующее равенство:

$$\int \frac{\partial\psi^*\psi}{\partial t}\, dv = \frac{1}{i\hbar}\int \psi^*\hat{H}\psi\, dv - \frac{1}{i\hbar}\int \psi\hat{H}\psi^*\, dv = -\int \operatorname{div}\mathbf{J}\, dv, \tag{1}$$

где выражение для плотности тока $\mathbf{J}$ совпадает с полученным в § 29. С другой стороны, условие самосопряженности для оператора $\hat{H}$ имеет вид

$$\int \psi^*\hat{H}\psi\, dv = \int \psi\hat{H}^*\psi^*\, dv, \tag{2}$$

и стало быть, для того класса волновых функций, для которого оно выполнено, мы должны иметь

$$\frac{d}{dt}\int \psi^*\psi\, dv = -\int \operatorname{div}\mathbf{J}\, dv = -\int J_N\, ds = 0. \tag{3}$$

Обратимся сначала к случаю одного измерения $-\infty < x < \infty$. Имеем $dv = dx$, $\operatorname{div}\mathbf{J} = \frac{dJ_x}{dx}$. Если в некоторой точке $x = x_1$ нарушается непрерывность потенциальной энергии $U(x)$ (скажем, она претерпевает скачок), то при интегрировании в (3) мы должны исключить эту точку. Выполняя интегрирование, получим

$$J_x(+\infty) - J_x(x_1+0) + J_x(x_1-0) - J_x(-\infty) = 0. \tag{4}$$

Плотность тока $J_x(\pm\infty)$ должна равняться нулю (противоположный случай означал бы, что волновые функции в бесконечности не исчезают и все интегралы были бы расходящимися); заметим, что при рассмотрении самосопряженности собственные функции ψ_L операторов с непрерывным спектром L, не исчезающие в бесконечности, должны быть заменены исчезающими в бесконечности собственными дифференциалами (ср. дополнение III).

Таким образом, из (4) следует непрерывность плотности тока

$$J_x(x_1+0) = J_x(x_1-0). \tag{5}$$

Подставляя сюда значение J_x из (29.5), получим

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x_1+0} = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x-0}, \tag{6}$$

$$(\psi)_{x_1+0} = (\psi)_{x_1-0}, \tag{6'}$$

т. е. непрерывность волновой функции и ее первой производной.

Предположим теперь задачу трехмерной и положим, что в точке $r = 0$ оператор Гамильтона имеет особую точку. В этой точке теорема Гаусса (3) опять-таки не будет применима, и мы должны исключить ее из объема интегрирования, окружив ее сферой малого радиуса R. Тогда интеграл по поверхности в формуле (3) разобьется на два: по бесконечно удаленной поверхности, в пределе охватывающей весь объем, и по поверхности шара радиуса $R \to 0$:

$$\lim_{R\to 0} R^2 \int J_R\, d\Omega + \int\limits_{\infty} J_N\, ds = 0, \tag{7}$$

причем в первом интеграле мы выразили элемент поверхности шара в виде $ds = R^2\, d\Omega$, где $d\Omega$ — элемент телесного угла. Ввиду исчезновения в бесконечности волновых функций (или их собственных дифференциалов) второй интеграл равен нулю. Подставляя в первый интеграл $J_R = \frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial R} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial R}\right)$ и полагая $\psi = u/r^{\alpha}$,

где u регулярно при $r \to 0$, получим

$$\lim_{R \to 0} \frac{R^2}{R^{2\alpha}} \int \left(u \frac{\partial u^*}{\partial r} - u^* \frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=R} d\Omega = 0, \tag{8}$$

что возможно лишь в том случае, если $\alpha < 1$. Отсюда мы видим, что волновые функции во всяком случае не могут обращаться в бесконечность быстрее, нежели $1/r^{\alpha}$, $\alpha < 1$.

Неоднозначность в волновой функции может возникнуть в том случае, когда мы имеем дело с циклическими координатами, например с углом φ, отсчитываемым вокруг некоторой оси. Тогда угол φ и угол $\varphi + 2\pi$ означают одно и то же положение в пространстве, поэтому вероятность $\psi^*\psi$, как величина наблюдаемая, обязана быть однозначной функцией угла φ. A priori этого нельзя сказать про саму ψ-функцию. Однако на основании свойств сферических функций и уравнения непрерывности (1) путями, сходными с изложенными в этом дополнении, можно показать, что ψ-функция должна быть однозначна (иначе самосопряженность оператора $\hat{H}$ не может быть обеспечена) [1]). Таким образом, естественные условия, предъявляемые к волновой функции на основе требования сохранения числа частиц (3), в конечном счете сводятся к требованию выполнения условия самосопряженности оператора (2).

Будут ли при этом выполнены условия самосопряженности для других операторов $\hat{L}$ — будет зависеть от их природы, поскольку класс допущенных волновых функций уже определен оператором $\hat{H}$ и допущенными в нем нарушениями непрерывности.

IX. Решение уравнения для осциллятора

Задача о нахождении квантовых уровней осциллятора приводит к уравнению

$$\psi'' + (\lambda - \xi^2)\psi = 0. \tag{1}$$

Нам нужно найти конечные и непрерывные решения этого уравнения.

Исследуем асимптотическое поведение решения (1), т. е. для $\xi = \pm\infty$. Эти точки одновременно являются особыми точками уравнения. Для этого положим

$$\psi(\xi) = e^{f(\xi)} v(\xi). \tag{2}$$

Подставляя (2) в (1), находим

$$v'' + 2f'v' + (f'' + f'^2 + \lambda - \xi^2)v = 0. \tag{3}$$

---

[1]) Ср. В. Паули, Общие принципы волновой механики, Гостехиздат, 1947, § 6.

Чтобы функция $e^{f(\xi)}$ явилась фактором, определяющим асимптотическое поведение $\psi(\xi)$, нужно выбрать f так, чтобы коэффициент $f''+f'^2-\xi^2$ в особых точках $\xi=\pm\infty$ был регулярным, т. е. чтобы член ξ^2 уничтожался. Это дает

$$f(\xi)=\pm\frac{1}{2}\xi^2. \tag{4}$$

Стало быть, решение уравнения (1) можно представить в виде

$$\psi(\xi)=c_1e^{-1/2\xi^2}v_1(\xi)+c_2e^{+1/2\xi^2}v_2(\xi). \tag{5}$$

Мы интересуемся конечными решениями ψ, поэтому берем частное решение $c_2=0$, т. е. берем ψ в виде

$$\psi(\xi)=e^{-1/2\xi^2}v(\xi). \tag{6}$$

Для функции v будем теперь иметь уравнение

$$v''-2\xi v'+(\lambda-1)v=0. \tag{7}$$

Точка $\xi=0$ — регулярная. Поэтому v можно искать в виде ряда Тейлора

$$v=\sum_{k=0}^{\infty}a_k\xi^k. \tag{8}$$

Подставляя (8) в (7) и собирая одинаковые степени ξ, получим рекуррентную формулу для определения коэффициентов a_k:

$$(k+2)(k+1)a_{k+2}-2ka_k+(\lambda-1)a_k=0, \tag{9}$$

откуда

$$a_{k+2}=\frac{2k-(\lambda-1)}{(k+2)(k+1)}a_k. \tag{10}$$

Если ряд (8) оборвется на члене номера n, то v будет многочленом n-й степени. Тогда решение (6) будет конечным, непрерывным и однозначным во всей области $-\infty<\xi<+\infty$. Такие решения и будут собственными функциями уравнения (1). Из (10) следует, что ряд может оборваться лишь при тех значениях λ, которые определяются формулой

$$\lambda=2n+1, \quad n=0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{11}$$

Это и есть формула (47.6), приведенная в тексте.

Многочлен $v(\xi)$ с коэффициентами, определяемыми формулой (10) для $\lambda=2n+1$, носит название многочлена Чебышева — Эрмита.

Его обозначают обычно через $H_n(\xi)$, и он удовлетворяет уравнению (7) при $\lambda=2n+1$, т. е. уравнению

$$H_n''-2\xi H_n'+2nH_n=0. \tag{12}$$

Легко проверить, что этому уравнению удовлетворяет многочлен

$$e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}).$$

Поэтому H_n только множителем отличается от этого последнего многочлена. Следуя обычному определению, мы положим

$$H_n(\xi)=(-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}). \tag{13}$$

(Нетрудно убедиться, что многочлен (13) имеет коэффициенты, удовлетворяющие рекуррентной формуле (10) при $\lambda=2n+1$.)

Приведенный в тексте (47.8) многочлен H_n отличается от (13) множителем $\sqrt{2^n n!\sqrt{\pi}}$, который выбран так, что функция $\psi_n(\xi)$ нормирована к 1. Именно, в тексте мы даем нормированный полином Чебышева — Эрмита

$$H_n(\xi)=\frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!\sqrt{\pi}}}e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}). \tag{14}$$

Собственное решение уравнения (1), принадлежащее собственному значению $\lambda=2n+1$, может быть теперь записано в виде

$$\psi^n(\xi)=e^{-1/2\xi^2}H_n(\xi), \tag{15}$$

где под $H_n(\xi)$ будем понимать нормированный полином Чебышева — Эрмита (14).

Функции $\psi_n(\xi)$ ввиду самосопряженности оператора, определяющего уравнение (1), должны быть ортогональными. В этом легко убеждаемся непосредственно. В самом деле, для двух функций ψ_n и $\psi_{n'}$ имеем

$$\frac{d^2\psi_n}{d\xi^2}+(2n+1-\xi^2)\psi_n=0,$$

$$\frac{d^2\psi_{n'}}{d\xi^2}+(2n'+1-\xi^2)\psi_{n'}=0.$$

Умножая первое уравнение на $\psi_{n'}$, а второе на ψ_n, вычитая и интегрируя по ξ, получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\psi_{n'}\frac{d^2\psi_n}{d\xi^2}-\psi_n\frac{d^2\psi_{n'}}{d\xi^2}\right)d\xi=-2(n-n')\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n\psi_{n'}\,d\xi.$$

Левая часть есть

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d}{d\xi}\left(\psi_{n'}\frac{d\psi_n}{d\xi}-\psi_n\frac{d\psi_{n'}}{d\xi}\right)d\xi=\left(\psi_{n'}\frac{d\psi_n}{d\xi}-\psi_n\frac{d\psi_{n'}}{d\xi}\right)\Bigg|_{-\infty}^{+\infty}=0,$$

т. е.

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_{n'}\psi_n\,d\xi=0.$$

С помощью интегрирования по частям можно также убедиться, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_n \, d\xi = 1;$$

следовательно,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_{n'} \, d\xi = \delta_{nn'}, \tag{16}$$

т. е. функции ψ_n образуют систему ортогональных и нормированных функций. Любая функция $\psi(\xi)$ (с несущественными для нас ограничениями) может быть представлена в виде ряда

$$\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(\xi), \tag{17}$$

где

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\xi) \psi_n(\xi) \, d\xi. \tag{18}$$

Обратимся теперь к свойствам ненормированных многочленов Чебышева — Эрмита (13). По формуле Коши производная $\frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$ может быть представлена в виде интеграла по замкнутому контуру

$$\frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} = \frac{n!}{2\pi i} \int \frac{e^{-z^2}}{(z-\xi)^{n+1}} \, dz, \tag{19}$$

причем контур обходит точку ξ. Поэтому из (13) имеем

$$e^{-\xi^2} H_n(\xi) = (-1)^n \frac{n!}{2\pi i} \int \frac{e^{-z^2}}{(z-\xi)^{n+1}} \, dz.$$

Полагая $z = \xi - t$, получим

$$\frac{1}{n!} H_n(\xi) = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{e^{-t^2+2t\xi}}{t^{n+1}} \, dt \tag{20}$$

(контур обходит вокруг $t = 0$). Из последней формулы следует, что

$$e^{-t^2+2t\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(\xi) t^n, \tag{21}$$

т. е. $e^{-t^2+2t\xi}$ есть производящая функция для $H_n(\xi)$.

Производящая функция (21) позволяет установить важное рекуррентное соотношение между полиномами Чебышева — Эрмита. Для этого дифференцируем (21) по t:

$$e^{-t^2+2t\xi}(2\xi - 2t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} H_n(\xi) t^{n-1},$$

т. е.

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\xi}{n!} H_n(\xi)\, t^n - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{n!} H_n(\xi)\, t^{n+1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} H_n(\xi)\, t^{n-1}. \quad (22)$$

Собирая коэффициенты при одинаковых степенях t, получаем

$$2\xi H_n(\xi) = H_{n+1}(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi). \quad (23)$$

Умножая эту формулу на ξ и применяя еще раз (23), получим

$$2\xi^2 H_n(\xi) = (2n+1) H_n(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+2}(\xi) + 2n(n-1) H_{n-2}(\xi). \quad (24)$$

Умножим эти равенства на $e^{-\xi^2}$ и заменим в них ненормированные полиномы Эрмита на нормированные (для чего в (23) и в (24) каждый полином H_m умножаем и делим на $\sqrt{2^m m!\sqrt{\pi}}$). После сокращения на общие множители получим рекуррентные соотношения для волновых функций (15). Именно,

$$\xi\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{n+1}{2}}\,\psi_{n+1}(\xi) + \sqrt{\frac{n}{2}}\,\psi_{n-1}(\xi). \quad (25)$$

Отсюда получаем интеграл, встречающийся в §§ 47, 48. Умножая (25) на $\psi_m(\xi)$, интегрируя по ξ и принимая во внимание ортогональность и нормировку функций ψ_n (16), получим

$$\int \psi_m \xi \psi_n\, d\xi = \sqrt{\frac{n+1}{2}}\,\delta_{m,\,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}\,\delta_{m,\,n-1}, \quad (26)$$

что дает интеграл (48.7).

Подобным же путем, исходя из (25) и ортогональности, можно вычислить интегралы от любой целой и положительной степени ξ.

X. Электрон в однородном магнитном поле

Функция Гамильтона (см. дополнение VI, формулу (6)) при сделанном нами выборе вектора-потенциала **A** (57.1) имеет вид

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(p_x + \frac{e}{c}\mathscr{H}y\right)^2 + \frac{p_y^2}{2\mu} + \frac{p_z^2}{2\mu}. \quad (1)$$

Отсюда

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial x} = 0, \quad \frac{dp_y}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial y} = -\frac{e\mathscr{H}}{\mu c}\left(p_x + \frac{e}{c}\mathscr{H}y\right), \\ \frac{dp_z}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial z} = 0, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{1}{\mu}\left(p_x + \frac{e}{c}\mathscr{H}y\right),$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_y} = \frac{p_y}{\mu}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_z} = \frac{p_z}{\mu}. \quad (3)$$

Следовательно,

$$p_x = \text{const} = p_x^0, \quad p_z = \text{const} = p_z^0, \tag{4}$$

$$\mu \frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{e\mathscr{H}}{\mu c}\left(p_x^0 + \frac{e}{c}\mathscr{H} y\right). \tag{5}$$

Полагая

$$y = Y - \frac{cp_x^0}{e\mathscr{H}}, \quad \omega_0 = \frac{e\mathscr{H}}{\mu c}, \tag{6}$$

получим

$$\frac{d^2Y}{dt^2} = -\omega_0^2 Y, \quad Y = a\sin\omega_0 t + b\cos\omega_0 t, \tag{7}$$

и, стало быть,

$$y = a\sin\omega_0 t + b\cos\omega_0 t - \frac{cp_x^0}{e\mathscr{H}}. \tag{8}$$

Далее,

$$\mu \frac{dx}{dt} = p_x^0 + \frac{e}{c}\mathscr{H} y = p_x^0 + \frac{e}{c}\mathscr{H}\left(a\sin\omega_0 t + b\cos\omega_0 t - \frac{cp_x^0}{e\mathscr{H}}\right), \tag{9}$$

$$x = -a\cos\omega_0 t + b\sin\omega_0 t + x_0, \tag{10}$$

т. е. движение происходит по кругу

$$(x - x_0)^2 + \left(y + \frac{cp_x^0}{e\mathscr{H}}\right)^2 = a^2 + b^2$$

с центром в $x = x_0$, $y = -\frac{cp_x^0}{e\mathscr{H}}$ и с радиусом $R = \sqrt{a^2 + b^2}$. Энергия движения не зависит от p_x^0 — эта величина определяет положение центра круга.

Полная параллельность этого классического расчета с приведенным в § 57 квантовым очевидна.

XI. Координаты Якоби

Согласно формулам преобразования (104.3) имеем

$$\frac{\partial\xi_j}{\partial x_k} = \frac{m_k}{M_j}, \quad k \leqslant j; \quad \frac{\partial\xi_j}{\partial x_k} = -1, \quad k = j+1; \quad \frac{\partial\xi_j}{\partial x_k} = 0, \quad k > j+1, \tag{1}$$

причем

$$M_j = \sum_{k=1}^{j} m_k \tag{2}$$

есть масса первых j частиц. С помощью (1) и (2) находим

$$\sum_{k=1}^{N}\frac{\partial\psi}{\partial x_k} = \sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{\partial\psi}{\partial\xi_j}\frac{\partial\xi_j}{\partial x_k} = \sum_{j=1}^{N}\frac{\partial\psi}{\partial\xi_j}\sum_{k=1}^{N}\frac{\partial\xi_j}{\partial x_k} =$$

$$= \sum_{j=1}^{N}\frac{\partial\psi}{\partial\xi_j}\left\{\sum_{k=1}^{j}\frac{m_k}{M_j} + \frac{\partial\xi_j}{\partial x_{j+1}}\right\} = \frac{\partial\psi}{\partial\xi_N} = \frac{\partial\psi}{\partial X}, \tag{3}$$

т. е. мы получаем формулу (104.9), приведенную в основном тексте. Сходным же образом вычисляется оператор кинетической энергии. Достаточно вычислить оператор

$$D_x\psi = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2\psi}{\partial x_k^2} = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\,\partial\xi_{j'}} \frac{\partial\xi_j}{\partial x_k} \frac{\partial\xi_{j'}}{\partial x_k}. \tag{4}$$

С помощью (1) и (2) находим

$$D_x\psi = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \left\{ \sum_{j}^{N} \sum_{j'=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j M_{j'}} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\,\partial\xi_{j'}} - 2 \sum_{j=k}^{N} \frac{m_k}{M_j} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\,\partial\xi_{k-1}} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{k-1}^2} \right\} =$$

$$= \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \left\{ 2 \sum_{j>j'=k}^{N} \sum^{N} \frac{m_k^2}{M_j M_{j'}} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\,\partial\xi_{j'}} - 2 \sum_{j=k}^{N} \frac{m_k}{M_j} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j\,\partial\xi_{k-1}} \right\} +$$

$$+ \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \left\{ \sum_{j=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{k-1}^2} \right\}. \tag{5}$$

Первая сумма по k в (5), как легко видеть (путем изменения порядка суммирования по k, j и j'), равна нулю. Вторая сумма преобразуется следующим образом:

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \left\{ \sum_{j=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{k-1}^2} \right\} = \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{j} \frac{m_k}{M_j^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2} +$$

$$+ \sum_{k=1}^{N-1} \frac{1}{m_{k+1}} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_k^2} = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{m_{j+1}} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2} =$$

$$= \frac{1}{M} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{m_{j+1}} \right) \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}, \tag{6}$$

т. е.

$$D_x\psi = \frac{1}{M} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}, \tag{7}$$

где μ_j есть приведенная масса центра тяжести первых j частиц и $(j+1)$-й

$$\frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{M_j} + \frac{1}{m_{j+1}}. \tag{8}$$

Имея в виду, что

$$D\psi = (D_x + D_y + D_z)\,\psi, \tag{9}$$

из (7) получаем (104.4)

$$D\psi = \frac{1}{M} \nabla_N^2\psi + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \nabla_j^2\psi. \tag{10}$$

XII. Причинность и аналитические свойства рассеянной волны

Рассмотрим простейший случай, который поясняет связь между причинностью и возможностью выхода в комплексную плоскость переменной $\omega = \frac{E}{\hbar}$ (ω — частота, E — энергия).

Предположим, что некоторое рассеянное поле $\psi(t)$ зависит от источника $Q(t)$ согласно соотношению

$$\psi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{K}(t-t')\, Q(t')\, dt'. \tag{1}$$

Изменим несколько источник в окрестности какой-либо точки t' так, что вариация

$$\delta Q(t) = \varepsilon \delta(t-t'), \tag{2}$$

где ε — некоторая величина, определяющая это изменение. Функциональная производная $\psi(t)$ по $Q(t')$ вычисляется следующим образом:

$$\frac{\delta\psi(t)}{\delta Q(t')} = \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{K}(t-t')\,[Q(t') + \delta Q(t') - Q(t')]\, dt'. \tag{3}$$

Подставляя (2) в (3), получим

$$\frac{\delta\psi(t)}{\delta Q(t')} = \mathcal{K}(t-t'). \tag{4}$$

Для выполнения принципа причинности, необходимо, чтобы $\psi(t)$ зависела от силы источника $Q(t')$ только в моменты времени, предшествующие t. Иными словами, должно иметь место условие

$$\frac{\delta\psi(t)}{\delta Q(t')} = 0 \quad \text{для} \quad t' > t, \tag{5}$$

откуда следует, что $\mathcal{K}(t-t')$ должно равняться нулю при $t' > t$. Поэтому

$$\psi(t) = \int_{0}^{\infty} \mathcal{K}(t')\, Q(t-t')\, dt'. \tag{6}$$

В частности, для источника $Q(t)$, сосредоточенного в точке $t=0$, получим

$$\psi(t) = \begin{cases} \mathcal{K}(t), & t > 0, \\ 0 & t < 0. \end{cases} \tag{7}$$

Найдем компоненту Фурье от $\psi(t)$:

$$\tilde{\psi}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\psi(t)\, dt = \int_{0}^{\infty} e^{i\omega t}\mathcal{K}(t)\, dt. \tag{8}$$

Отсюда видно, что если рассматривать ω как комплексную переменную, то интеграл (8) сходится при $\operatorname{Im}\omega > 0$, и, следовательно, $\tilde{\psi}(\omega)$ есть аналитическая функция в верхней полуплоскости. Тем самым и доказывается связь между причинностью и аналитическими свойствами рассеянной волны. Эти же свойства можно продемонстрировать, используя запаздывающую функцию Грина уравнения Шредингера (см. дополнение XIII).

XIII. Функция Грина свободного уравнения Шредингера

Уравнение Шредингера с потенциалом $V(\mathbf{x}, t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = V\psi, \tag{1}$$

может быть записано в форме интегрального уравнения. Для этой цели рассмотрим вначале функцию Грина $g(\mathbf{x}, t)$ свободного уравнения Шредингера, которая определяется следующим образом:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right) g(\mathbf{x}, t) = \delta^{(3)}(\mathbf{x})\, \delta(t). \tag{2}$$

Чтобы однозначно задать решение этого неоднородного уравнения, наложим дополнительные требования на искомую функцию $g(\mathbf{x}, t)$. Потребуем, чтобы

$$g(\mathbf{x}, t) = 0 \quad \text{при} \quad t < 0. \tag{3}$$

Такая функция Грина называется запаздывающей.

С помощью $g(\mathbf{x}, t)$ решение полного уравнения Шредингера (1) можно представить в следующем виде:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t) + \int g(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t - t')\, V(\mathbf{x}', t')\, \psi(\mathbf{x}', t')\, d\mathbf{x}'\, dt', \tag{4}$$

где $\psi_0(\mathbf{x}, t)$ — решение свободного уравнения Шредингера (уравнение (1) с $V = 0$). Физический смысл $\psi_0(\mathbf{x}, t)$ легко понять, если рассмотреть потенциал $V(\mathbf{x}, t)$, который «включается» только после некоторого фиксированного момента времени $t = t_0$. Тогда из уравнения (4) следует, что при $t < t_0$ $\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t)$, т. е. $\psi_0(\mathbf{x}, t)$ — это та волновая функция, которой обладала система до включения взаимодействия.

Интегрирование по dt' в формуле (4) ведется фактически только при $t' < t$ из-за свойства (3) запаздывающей функции Грина. Это как раз и является отражением принципа причинности в квантовой механике: значение волновой функции $\psi(\mathbf{x}, t)$ в данный момент времени t определяется воздействиями на квантовомеханическую систему только в предыдущие моменты времени $t' < t$.

С математической точки зрения выражение (4) представляет собой интегральное уравнение на волновую функцию $\psi(\mathbf{x}, t)$, значение которой равно $\psi_0(\mathbf{x}, t)$ до включения взаимодействия.

Найдем теперь явное выражение для функции Грина $g(\mathbf{x}, t)$. Представим ее в виде интеграла Фурье

$$g(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \tilde{g}(\omega, \mathbf{k})\, e^{-i(\omega t - \mathbf{kx})}\, d\omega\, d\mathbf{k}.$$

Далее учтем, что

$$\delta^{(3)}(\mathbf{x})\, \delta(t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int e^{-i(\omega t - \mathbf{kx})}\, d\omega\, d\mathbf{k}.$$

Подставляя эти выражения в (2) и сравнивая коэффициенты при одинаковых гармониках, получим

$$\tilde{g}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}.$$

Поэтому

$$g(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4 \hbar} \int \frac{e^{-i\omega t + i\mathbf{kx}}}{\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}\, d\omega\, d\mathbf{k}. \tag{5}$$

Обратимся сначала к интегрированию по ω. Подынтегральное выражение в (5) содержит полюс при $\omega = \omega_0 = \frac{\hbar k^2}{2m}$. Чтобы формула (5) имела смысл, необходимо определить путь обхода этого полюса в комплексной плоскости ω. Выберем этот путь таким образом, чтобы $g(\mathbf{x}, t)$ удовлетворяла условию (3).

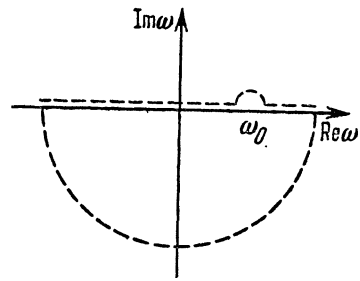


Рис. 103. Комплексная плоскость переменной ω и контур интегрирования при $t > 0$.

Радиус полукруга $R = |\omega| \to \infty$.

Легко проверить, что контур, показанный на рис. 103, как раз приводит к нужному результату. Действительно, если $t < 0$, то интеграл по $d\omega$ в (5) можно вычислить с помощью теоремы о вычетах, дополняя контур C на рис. 103 полукругом бесконечного большого радиуса в верхней полуплоскости. Такое дополнение можно сделать благодаря множителю $e^{-i\omega t}$ в подынтегральном выражении в (5). При этом полюс $\omega = \omega_0$ остается вне контура и вычет равен нулю. Таким образом, $g(x, t) = 0$ при $t < 0$.

Если же $t > 0$, то, обходя полюс $\omega = \omega_0$ сверху и замыкая контур бесконечным полукругом в нижней полуплоскости, мы сведем интеграл в (5) по ω к вычету в полюсе $\omega = \omega_0$. Таким образом, получим

$$g(\mathbf{x}, t) = \frac{2\pi i}{\hbar} \int e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m} t + i\mathbf{kx}}\, d\mathbf{k}. \tag{6}$$

Интеграл в (6) может быть сведен к интегралам типа $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-iaz^2}dz = (\pi/ia)^{1/2}$ $(a>0)$. Не останавливаясь на подробностях вычислений, приведем окончательный результат

$$g(\mathbf{x}, t) = \begin{cases} -\frac{i}{\hbar}\left(\frac{m}{2\pi i\hbar t}\right)^{3/2} e^{i\frac{m}{2\hbar}\frac{x^2}{t}}, & t>0, \\ 0, & t<0. \end{cases}$$

Заметим, что если бы мы обходили полюс $\omega=\omega_0$ снизу, то мы получили бы опережающую функцию Грина, соответствующую обращению времени $t\to -t$. Эта последняя функция равна нулю при $t>0$. Опережающая функция Грина также отражает причинность, но соответствует другой постановке начальных условий: по заданному значению волновой функции в будущем $(t=+\infty)$ определить ее в предшествующие моменты времени. Такая необычная постановка вопроса не встречается в практических приложениях квантовой механики.

XIV. Расчет взаимодействия микрочастицы с макроскопическим телом

В качестве макроскопического тела рассмотрим шарик с массой M. Координата центра тяжести шарика пусть будет Q. Его потенциальная энергия $U(Q)$ изображена на рис. 102. В вершине усеченного конуса имеется небольшое углубление, обеспечивающее относительную устойчивость шарика. Достаточно сообщить шарику незначительную (микроскопическую) энергию ΔE и шарик покатится по плоскости и далее под «откос». Координату микрочастицы обозначим через x, ее массу — через μ. Частицу считаем свободной. Для простоты предполагаем, что взаимодействие микрочастицы и шарика осуществляется только в центре шарика. В этом случае энергию взаимодействия можно записать в виде

$$W(Q, x) = g\delta(Q-x), \tag{1}$$

где g — некоторая константа взаимодействия.

Преследуя в рассматриваемом примере максимальную простоту, мы приписываем шарику лишь одну степень свободы. При таком упрощении необязательно пользоваться матрицей плотности. Более того, будет удобнее пользоваться волновыми функциями. Положим, что в начальный момент времени $t=0$ микрочастица описывается стоячей волной:

$$\varphi_k(x) = \varphi_k^+(x) + \varphi_k^-(x), \tag{2}$$

где

$$\varphi_k^{\pm}(x) = \frac{e^{\pm ikx}}{\sqrt{2\pi}}. \tag{3}$$

Здесь k — импульс частицы (постоянную Планка в дальнейшем положим = 1). Сопряженную волновую функцию микрочастицы в конечном состоянии после рассеяния на шарике обозначим через

$$\varphi^*_{k'}(x) = \frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{2\pi}}. \tag{3'}$$

Волновая функция шарика в начальный момент, когда шарик находился еще в ямке, приближенно описывается функцией нижнего состояния осциллятора

$$\psi_0(Q) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi a^2}} e^{-\frac{Q^2}{2a^2}}, \tag{4}$$

где a — амплитуда колебаний шарика в ямке (см. рис. 102). После рассеяния микрочастицы на шарике последний приобретает импульс p', и так как его масса велика, то его волновая функция $\psi_{p'}(Q)$ может быть описана с помощью функции действия $S(p', Q)$ так, что

$$\psi^*_{p'}(Q) = N_{p'} e^{\frac{i}{\hbar} S(p', Q)}. \tag{5}$$

Причем, пока шарик еще остается на плоской вершине, $S(p', Q) = p'Q$. $N_{p'}$ есть нормирующий множитель. Далее за пределами площадки шарик будет скатываться вниз, ускоряться, и импульс p' станет растущей функцией Q. Вместе с тем будет уменьшаться длина волны $\lambda = \frac{\hbar}{p'}$, что и показано на рис. 102. Вычислять подробно функцию $S(p', Q)$, как будет видно из дальнейшего, нет необходимости. Из сказанного следует, что полная функция нашей системы в начальный момент времени будет иметь вид

$$\Phi_{0k}(Q, x) = \psi_0(Q)\,[\varphi^+_k(x) + \varphi^-_k(x)] = \Phi^+_{0k}(Q, x) + \Phi^-_{0k}(Q, x), \tag{6}$$

а одна из возможных функций конечного состояния на основании (3') и (5) запишется в виде

$$\Phi_{p', k'}(Q, x) = \psi_{p'}(Q)\,\varphi_{k'}(x). \tag{7}$$

Полная волновая функция в момент времени t может быть вычислена методом, изложенным в §§ 84, 85. Именно, в формуле (84.8) в первой сумме остается лишь одно начальное состояние, так как по предположению в нашей задаче других дискретных уровней нет. Поэтому индекс n в (84.8) теперь имеет смысл двух индексов 0 и k, как это и написано в (6). Непрерывный индекс α представляет теперь два индекса p' и k', как это указано в (7). Далее, коэффициенты c_α, согласно (84.9) и (84.10) [1]), суть линей-

[1]) Мы будем опускать индекс (1) у $c^{(1)}$, дабы избежать громоздких обозначений.

ные функционалы от начальной функции $\psi_n(x)$. Поэтому в решаемой сейчас задаче коэффициенты будут линейными функционалами от $\Phi^+_{\bar{0}\bar{k}}$ и $\Phi_{\bar{0}\bar{k}}$. Эти соображения позволяют написать полную волновую функцию нашей системы в момент времени t в виде

$$\Phi(Q, x, t) = \Phi_0(Q, x) + \Phi^+(Q, x, t) + \Phi^-(Q, x, t), \tag{8}$$

где функции Φ^+ и Φ^- определяются формулой

$$\Phi^{\pm}(Q, x, t) = \int c^{\pm}_{\bar{p}'\bar{k}'}(t)\, \Phi_{p'k'}(Q, x)\, e^{-i(E_{p'}+\varepsilon_{k'})t}\, dp'\, dk'. \tag{9}$$

Здесь $E_{p'} = \frac{p'^2}{2M}$ есть кинетическая энергия шарика после того, как он выброшен из углубления $\varepsilon_{k'} = \frac{k'^2}{2M}$ — энергия частицы после рассеяния. В начальном состоянии эти величины равны соответственно

$$E = E_0, \quad \varepsilon_k = \frac{k^2}{2M}. \tag{10}$$

Вводя обозначение

$$\Omega = E_0 + \varepsilon_k - E_{p'} - \varepsilon_{k'}, \tag{11}$$

получим, согласно (84.13),

$$c^{\pm}_{\bar{p}'\bar{k}'}(t) = \frac{e^{-i\Omega t} - 1}{\Omega}\, W^{\pm}_{\bar{p}',\, k';\, 0,\, k}, \tag{12}$$

где

$$W^{\pm}_{\bar{p}',\, k';\, 0,\, k} = g \int \psi^*_{p'}(Q)\, \frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{2\pi}}\, \delta(Q - x)\, \psi_0(Q)\, \frac{e^{\pm ikx}}{\sqrt{2\pi}}\, dQ\, dx. \tag{13}$$

Выполняя интегрирование по x и замечая, что в области, где $\psi_0(Q)$ отлично от нуля, функция $\psi^*_{p'}(Q)$ аппроксимируется волной $N^*_{p'} e^{-ip'Q}$, получим после интегрирования по Q компоненту Фурье от $\psi_0(Q)$. Эта компонента принадлежит гармонике с волновым числом, равным $q = k' + p' \pm k$:

$$W^{\pm} = g N^*_{p'} \tilde{\psi}_0(k' + p' \pm k). \tag{14}$$

Для неглубокой и полной ямки $\tilde{\psi}_0(q)$ отлично от нуля лишь около $q = 0$, т. е.

$$k' + p' \pm k \approx 0. \tag{15}$$

Далее, из закона сохранения, который, конечно, соблюдается в нашем случае (система консервативная!), имеем

$$(k' - k)(k' + k) = 2\mu E_0 - \frac{\mu}{M} p'^2, \tag{16}$$

откуда для малых μ и больших M следует

$$(k' - k)(k' + k) \approx 0. \tag{17}$$

Сопоставляя это с (15), найдем

$$k' = \pm k, \quad p' = \pm 2k. \tag{18}$$

Иными словами, микрочастица упруго отражается от шарика, передавая ему импульс $\pm 2k$, что и следовало ожидать в этом случае. Пользуясь формулами (9), (12) и (14), получаем следующее выражение для волновых функций $\Phi^{\pm}(Q, x, t)$:

$$\Phi^{\pm}(Q, x, t) = -\frac{g}{\sqrt{2\pi}} e^{-i(E_0+\varepsilon_k)t} \int N^*_{p'} \tilde{\psi}_0(p' + k' \pm k) \times \\ \times \frac{1 - e^{-i\Omega t}}{\Omega} \psi_{p'}(Q)\, e^{ik'x}\, dp'\, dk'. \tag{19}$$

Главный вклад в интеграл (19) идет от окрестности резонансной точки $\Omega = 0$. В окрестности этой точки имеем

$$\Omega = E_0 + \varepsilon_k - \varepsilon_{k'} - E_p + (E_p - E_{p'}) = E_p - E_{p'} = \\ = \frac{1}{2M}(p^2 - p'^2) = \frac{p + p'}{2M}(p - p') = v(p - p'), \tag{20}$$

где p есть значение импульса шарика после рассеяния, v — его скорость. Введем теперь новые переменные интегрирования

$$z = \Omega t, \quad \frac{dz}{vt} = -dp', \tag{21}$$

$$q = p' + k' \pm k = k' \pm k + p - \frac{z}{vt}, \quad dq = dk'. \tag{22}$$

После выполнения интегрирований по q и z получим из (19)

$$\Phi^{\pm}(Q, x, t) = \\ = -\frac{g}{\sqrt{2\pi}} e^{-i(E_0+\varepsilon_k)t} \frac{|N_p|^2}{v} \psi_0(x)\, e^{ipQ - i(p \mp k)x} F\left(\frac{Q - x}{vt}\right), \tag{23}$$

где последний множитель равен

$$F\left(\frac{Q-x}{vt}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - e^{-iz}}{z} e^{-\frac{iz}{vt}(Q-x)}\, dz. \tag{24}$$

Этот интеграл есть разность двух разрывных интегралов

$$F\left(\frac{Q-x}{vt}\right) = J\left(\frac{x-Q}{vt}\right) - J\left(\frac{vt + x - Q}{vt}\right), \tag{25}$$

причем

$$J(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{iaz}}{z}\, dz = \begin{cases} 2\pi i, & a > 0, \\ -2\pi i, & a < 0. \end{cases}$$

В силу множителя $\psi_0(x)$ функции $\Phi^{\pm}(Q, x, t)$ исчезают при $x \gg a$, т. е. вне ямки. Поэтому проще всего проанализировать

формулу (25), положив там $x=0$. Заметим, что для Φ^+ $v>0$, а для Φ^- $v<0$. Поэтому, если $Q<0$, то $\Phi^+=0$, если же $vt>Q>0$, то $F=-4\pi i$, наконец, при $Q>vt$ F опять равно нулю. Для функции Φ^- таким же путем получим, что вне интервала $vt<Q<0$ $F=0$.

Построим теперь матрицу плотности для нашего случая:

$$\rho(Q, x; Q', x', t)=\Phi^*(Q, x, t)\,\Phi(Q', x', t). \qquad (26)$$

Сюда следует подставить волновую функцию (8), заимствуя Φ^+ и Φ^- из (23). Нетрудно убедиться, что при $|Q|, |Q'|\to\infty$ все члены, содержащие множители $\Phi_0(Q, x)$, исчезают как $e^{-\frac{Q^2}{2a^2}}$ или $e^{-\frac{Q'^2}{2a^2}}$. Далее, интерференционные члены $\Phi^+\Phi^-$ исчезнут из-за свойств функции $F\left(\frac{Q-x}{vt}\right)$. Поэтому для $t\to\infty$ и $|Q|, |Q'|\geqslant a$ получим два неисчезающих члена

$$\rho(Q, x; Q', x', t)=$$
$$=\Phi^{+*}(Q, x, t)\,\Phi^+(Q', x', t)+\Phi^{-*}(Q, x, t)\,\Phi^-(Q', x', t). \qquad (27)$$

Таким образом, участие в рассматриваемом явлении макроскопического шарика привело к разрушению когерентности состояний $\varphi_k^+(x)$ (2). Из свойств функции $F\left(\frac{Q-x}{vt}\right)$ следует также, что при $Q, Q'\to\infty$ и при $t\to\infty$ в (27) остается только первый член, свидетельствующий о том, что шарик покатился направо. При $Q, Q'\to-\infty$ остается лишь второй член, т. е. шарик упал налево. Таким образом, рассмотренный детектор действительно различает знак импульса, переданного ему от микрочастицы, и тем самым позволяет осуществить задуманное измерение: определить знак импульса микрочастицы до ее рассеяния.