.1
13
К 530.145

Квантовая механика, А. С. Давыдов, изд. 2-е, перераб., учебник, Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1973.

В книге излагаются физические основы и математический аппарат нерелятивистского и квазирелятивистского движения частицы во внешнем поле, основы квантовой теории систем взаимодействующих одинаковых частиц и приложения теории к описанию различных явлений.

Второе издание книги существенно переработано с учетом новейшего развития идей и методов квантовой механики. Значительно полнее излагаются методы описания квантовых систем с помощью представления чисел заполнения, функций Грина и матрицы плотности. Изложены основы квантовой теории необратимых процессов и теории когерентных состояний. Подробно рассмотрено важное каноническое преобразование Боголюбова — Тябликова. В связи с развитием физики лазеров переработан и расширен раздел о взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Табл. 19, рис. 30, библиогр. 143 назв.

© Издательство «Наука» 1973 с изменениями

0232—1801
042(02)-73 88-73

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию 8

Из предисловия к первому изданию 9

Глава I. Основные понятия квантовой механики 11

§ 1. Введение 11
§ 2. Волновая функция свободно движущейся частицы 15
§ 3. Принцип суперпозиции состояний. Волновой пакет 17
§ 4. Статистическое толкование волновой функции 20
§ 5. Свободная частица в ограниченном объеме пространства . . 23
§ 6. Вычисление средних значений координаты и импульса . . . 24
§ 7. Операторы физических величин 27
§ 8. Собственные функции и собственные значения операторов . 33
§ 9. Свойства собственных функций операторов, имеющих дискретный спектр 39
§ 10. Свойства собственных функций операторов, имеющих непрерывный спектр 43
§ 11. Условия, при которых несколько физических величин могут иметь определенные значения в одном состоянии 47
§ 12. Методы определения состояний квантовых систем 49
§ 13. Соотношение неопределенностей для физических величин . 53
§ 14*. Описание состояний с помощью матрицы плотности . . . 59

Глава II. Изменение квантовых состояний с течением времени . . . 66

§ 15. Волновое уравнение Шредингера 66
§ 16. Стационарные состояния 69
§ 17. Изменение средних значений физических величин с течением времени 74
§ 18*. Интегралы движения и условия симметрии 77
§ 19*. Теория групп и квантовая механика 85
§ 20*. Изменение с течением времени состояний, описываемых матрицей плотности 89

Глава III. Связь квантовой механики с классической механикой 91

§ 21. Предельный переход от квантовой механики к классической 91
§ 22. Квазиклассическое приближение 93
§ 23*. Правила квантования Бора — Зоммерфельда 96
§ 24. Прохождение через потенциальный барьер. Движение частицы над потенциальным барьером и потенциальной ямой 101

Глава IV. Простейшие применения квантовой механики 108

§ 25. Частица в прямоугольной потенциальной яме 108
§ 26. Гармонический осциллятор 119

Глава V. Элементарная теория представлений 124

§ 27. Различные представления вектора состояния 124
§ 28. Различные представления операторов 131
§ 29. Определение собственных функций и собственных значений операторов, задаваемых в виде матриц 138
§ 30. Общая теория унитарных преобразований 141
§ 31. Унитарные преобразования, соответствующие изменению состояния с течением времени 144
§ 32. Представление чисел заполнения для гармонического осциллятора 150
§ 33. Представление чисел заполнения для колебаний атомов в одномерном кристалле 159

Глава VI. Движение частицы в поле центральных сил 163

§ 34. Общие особенности движения частицы в поле сферической симметрии 163
§ 35. Свободное движение с определенным значением орбитального момента 166
§ 36. Движение в сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме 168
§ 37. Сферически симметричная потенциальная яма с квадратичной зависимостью от радиуса 171
§ 38. Движение в кулоновском поле. Дискретный спектр . 176
§ 39. Движение в кулоновском поле. Непрерывный спектр . . 181
§ 40*. Оператор момента колнчества движения 182
§ 41. Векторное сложение двух моментов количества движения 185
§ 42*. Векторное сложение трех моментов. Коэффициенты Рака 189
§ 43*. Преобразование собственных функций операторов моментов при вращениях координатных осей 192
§ 44*. Обобщенные сферические функпии как собственные функции оператора момента 198
§ 45. Вращение твердого тела. Симметричный волчок 204
§ 46*. Вращение твердого тела. Асимметричный волчок 206

Глава VII. Приближенные методы вычисления собственных значений и собственных функций операторов 211

§ 47. Теория возмущений в стационарных состояниях с дискретным спектром 211
§ 48. Условия применимости теорни возмущений 214
§ 49. Теория возмущенй при наличии двух близких уровней . . 217
§ 50. Теорня возмущений при наличии вырождения 220
§ 51. Примененне вариационного метода к приближенным расчетам 222
§ 52. Метод каноннческих преобразованй 227

Глава VIII. Основы квазирелятивистской квантовой теории движения частицы во внешнем поле 234

§ 53. Элементарные частицы в квантовой механике 234
§ 54. Релятивистское уравнение для частицы с нулевым спином . 237
§ 55. Свободное движение частнцы с нулевым спином 242

§ 56*. Свободное движение частицы с нулевым спином в представлении Фешбаха — Вилларса 247
§ 57*. Интегралы движения и собственные значения операторов в релятивистской теории частицы нулевого спина 250
§ 58. Взаимодействие частицы нулевого спина с электромагнитным полем 256
§ 59. Релятивистское уравнение Дирака 262
§ 60. Свободное движение частиц, описываемых уравнением Дирака 266
§ 61*. Ковариантная запись уравнения Дирака 275
§ 62. Момент количества движения электрона в теории Дирака . 286
§ 63. Релятивистские поправки к движению электрона в электромагнитном поле 291
§ 64. Спин-орбитальное взаимодействие 294
§ 65*. Зарядовое сопряжение. Частицы и античастицы 299
§ 66. Уравнение Дирака для частиц с нулевой массой покои. Нейтрино 305
§ 67. Атом водорода с учетом спина электрона 309
§ 68*. Точное решение уравнения Дирака для кулоновского поля . 315
§ 69. Атом во внешнем магнитном поле 319
§ 70. Атом во внешнем электрическом поле 324

Глава IX. Квантовая теория систем, состоящих из одинаковых частиц 329

§ 71. Уравнение Шредингера для системы, состоящей из одинаковых частиц 329
§ 72. Симметричные и антисимметричные волновые функции . . 332
§ 73. Элементарная теория основного состоянии атомов с двумя электронами 338
§ 74. Возбужденные состояния атома гелия. Орто- и парагелий . 342
§ 75. Метод самосогласованного поля Хартри — Фока 347
§ 76. Статистический метод Томаса — Ферми 353
§ 77. Периодическая система Менделеева 358
§ 78. Спектральные и рентгеновские термы 362
§ 79. Оболочечная модель атомного ядра 367

Глава X. Вторичное квантование систем, состоящих из одинаковых бозонов 372

§ 80. Вторичное квантование электромагнитного поля без зарядов 372
§ 81. Фотоны с определенным моментом и четностью 377
§ 82. Фононы в трехмерном кристалле 383
§ 83. Вторичное квантование мезонного поля 387
§ 84. Квазичастицы в системе взаимодействующих бозонов . . 391
§ 85. Основы микроскопической теории сверхтекучести . . 397

Глава XI. Вторичное квантование систем, состоящих из одинаковых фермионов 403

§ 86. Представление чисел заполнении для систем невзаимодействующих фермионов 403
§ 87*. Системы фермионов, взаимодействующих парными силами. Каноническое преобразование Боголюбова 412
§ 88*. Взаимодействие электронов с фононами металла и микроскопическая теория сверхпроводимости 420
§ 89. Квантование электронно-позитронного поля 426

Глава XII. Теория квантовых переходов под влиянием внешнего возмущения 431

§ 90. Общее выражение для вероятности перехода из одного состояния в другое 431
§ 91. Возбуждение атома пролетающей тяжелой частицей . . . 435
§ 92. Адиабатическое и внезапное включение и выключение взаимодействия 438
§ 93. Вероятность перехода в единицу времени 443
§ 94. Взаимодействие квантовой системы с электромагнитным излучением 446
§ 95. Правила отбора для испускания и поглощения света. Мультипольное излучение 452
§ 96. Время жизни возбужденных состояний и ширина энергетических уровней 459
§ 97. Линейный отклик квантовой системы на внешнее воздействие 462
§ 98. Поляризуемость квантовой системы 467
§ 99. Элементарная теория фотоэффекта 472
§ 100. Переходы, обусловленные взаимодействием, не зависящим от времени 474
§ 101*. Вероятность квантовых переходов и S-матрица 477

Глава XIII. Квантовая теория процессов релаксации 482

§ 102. Статистический оператор динамической подсистемы . 482
§ 103. Простейшая модель квантовой системы, взаимодействующей с термостатом 484
§ 104. Вероятность передачи энергии возбуждения от донора к акцептору при наличии диссипативной среды 488
§ 105. Флуктуационно-диссипативная теорема для обобщенной восприимчивости 493

Глава XIV. Квантовая теория рассеяния 496

§ 106. Упругое рассеяние частиц без спина 496
§ 107*. Функция Грина для свободной частицы 503
§ 108. Теория упругого рассеяния в борновском приближении . . 506
§ 109. Метод парциальных волн в теории рассеяния 509
§ 110*. Упругое рассеяние медленных частиц 516
§ 111*. Упругое рассеяние в кулоновском поле 525
§ 112. Эффекты обмена при упругом рассеянии одинаковых частиц без спина 531
§ 113. Обменные эффекты при упругом столкновении одинаковых частиц, обладающих спином 533
§ 114*. Общая теория неупругого рассеяния 536
§ 115. Рассеяние электрона на атоме без учета обмена 541
§ 116. Теория столкновений с перераспределением частиц. Реакции 544
§ 117. Рассеяние электрона на атоме водорода с учетом обмена . 548
§ 118. Матрица рассеяния 551
§ 119*. Обращение времени и детальное равновесие 561
§ 120. Рассеяние медленных нейтронов атомными ядрами . . . 569
§ 121. Рассеяние поляризованных нуклонов и поляризация нуклонов при рассеянии на ядрах нулевого спина 574
§ 122*. Теория рассеяния при наличии взаимодействий двух типов. Приближение искаженных волн 578
§ 123*. Дисперсионные соотношения в теории рассеяния 581
§ 124*. Матрица рассеяния в плоскости комплексных моментов . . 593

§ 125. Потенциальное и резонансное рассеяние . . . 597
§ 126. Когерентное и некогерентное рассеяние медленных нейтронов . . . 599
§ 127*. Когерентное рассеяние нейтронов кристаллическим веществом . . . 602
§ 128*. Упругое рассеяние медленных нейтронов кристаллами с учетом колебаний атомов . . . 607

Глава XV. Элементарная теория молекул и химической связи . . . 613

§ 129. Теория адиабатического приближения . . . 613
§ 130. Молекула водорода . . . 620
§ 131. Элементарная теория химических сил . . . 629
§ 132. Классификация электронных состояний молекул при закрепленных положениях ядер . . . 639
§ 133. Колебания ядер в молекулах . . . 644
§ 134. Вращательная энергия молекул . . . 650
§ 135*. Типы связи угловых моментов в молекулах . . . 657
§ 136. Молекулярные спектры. Принцип Франка — Кондона . . . 660

Математические дополнения . . . 670

А. Некоторые свойства сингулярной дельта-функции Дирака . . . 670
Б. Операторы момента количества движения в сферических координатах . . . 674
В. Линейные операторы в векторном пространстве. Матрицы . . . 675
Г. Вырожденные гипергеометрические функции. Функции Бесселя . 683
Д. Теория групп . . . 689

Литература . . . 695

Предметный указатель . . . 699

величине свое обозначение. Скаляры обозначаются курсивом, пространственные векторы — полужирным курсивом.

Книга предназначается в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов физических факультетов университетов и высших учебных заведений, в которых изучается квантовая механика. Она может также служить справочным пособием для преподавателей и научных работников.

Отмеченные звездочками параграфы относятся к вопросам, не входящим в программу обычного курса квантовой механики для студентов. Однако эти параграфы будут весьма полезны для студентов, аспирантов и научных работников, занимающихся применением квантовой механики в различных разделах физики и химии.

А. С. Давыдов

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Введение

Механика Ньютона, теория упругости, аэродинамика, термодинамика и электродинамика составляют содержание так называемой «классической физики», которая изучает явления, происходящие с телами, содержащими громадное количество атомов и имеющими, следовательно, макроскопические размеры. Эти разделы теоретической физики были созданы в результате обобщения опытных данных, относящихся к изучению свойств макроскопических тел, их взаимодействий и перемещений в пространстве. Создание перечисленных выше разделов теоретической физики в основном было закончено к началу 20-го столетия.

Появление вакуумных приборов, возникновение радиотехники и совершенствование других технических средств изучения физических явлений привело в конце прошлого столетия к открытию электронов, рентгеновских лучей и радиоактивности. Появилась возможность исследования отдельных атомов и молекул. При этом выяснилось, что классическая физика не в состоянии объяснить свойства атомов и молекул и их взаимодействия с электромагнитным излучением. Исследование условий равновесия электромагнитного излучения и вещества (М. Планк, 1900 г.) и фотоэлектрических явлений (А. Эйнштейн, 1905 г.) привело к заключению, что электромагнитное излучение, помимо волновых свойств, обладает и корпускулярными свойствами. Было установлено, что электромагнитное излучение поглощается и испускается отдельными порциями — *квантами*, которые теперь принято называть *фотонами*.

Если обозначить число электромагнитных колебаний в 2π секунд буквой ω (круговая или циклическая частота), то энергия фотона определяется формулой

$$E = \hbar\omega, \tag{1,1}$$

где $\hbar = 1{,}054 \cdot 10^{-27}$ эрг·с — постоянная величина, имеющая размерность *энергия* $\times$ *время*. Величина $h = 2\pi\hbar$ называется *постоянной Планка*. В пустоте каждый фотон движется со

скоростью света c, при этом его импульс определяется вектором

$$\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}, \quad |\boldsymbol{p}| = \frac{E}{c}, \tag{1,2}$$

где $|\boldsymbol{k}| = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$, λ — длина волны излучения.

С другой стороны, явления интерференции и дифракции света, широко используемые в ряде оптических приборов, с несомненностью указывают на волновые свойства электромагнитного излучения. Оказалось, что волновые свойства излучения нельзя рассматривать как проявление коллективных движений большого числа фотонов, подобно тому как звуковые волны соответствуют движению большого числа молекул воздуха, жидкости или твердого тела.

При исследовании явлений фотоэффекта и комптоновского рассеяния фотонов было установлено, что сами корпускулярные свойства фотона могут быть выражены через величины ω и $\boldsymbol{k}$, определяющие волновые процессы.

Попытки применения классической электродинамики и механики к объяснению свойств атомов и молекул также приводили к результатам, находящимся в резком противоречии с опытом. Классическая физика не может объяснить устойчивости атомов, тождественности элементарных частиц одного сорта и ряд других явлений атомной физики. Выяснилось, например, что внутренние состояния сложных частиц (атомов, молекул, атомных ядер) меняются дискретным образом. Каждой сложной системе соответствует своя последовательность вполне определенных дискретных состояний. Скачкообразность в изменении состояний атомных систем приводит к тому, что при малых внешних воздействиях их можно рассматривать как неизменные тела.

Дискретность энергетических состояний атомов проявляется в опытах Франка и Герца (1914 г.), при изучении оптических спектров атомов и в ряде других явлений. Дискретность значений проекций момента количества движения на направление магнитного поля доказывается опытами Штерна и Герлаха (1922 г.), в которых исследовалось отклонение потока атомов в неоднородном магнитном поле.

Первая успешная попытка объяснения свойств атома водорода была сделана в 1913 г. Нильсом Бором на основе введения специальных постулатов. Эти постулаты существенно противоречили сложившимся представлениям классической физики.

Большое значение для выяснения свойств электронов имели опыты Дэвиссона и Джермера (1927 г.), Томсона (1928 г.) и Тартаковского (1928 г.), в которых была обнаружена дифракция электронов при их отражении и прохождении через кри-

сталлы и тонкие металлические фольги. Этими опытами была подтверждена гипотеза де Бройля (1924 г.) о наличии волновых свойств у любых частиц малой массы.

При изучении дифракционной картины, образуемой электронами, нейтронами, атомами и молекулами после прохождения через упорядоченные структуры (фольги, кристаллы и др.) было установлено, что свободному движению частиц можно сопоставить длину волны λ, или волновой вектор $\boldsymbol{k}$, однозначно определяемый значением импульса $\boldsymbol{p}$ частицы с помощью соотношения

$$\boldsymbol{k} = \frac{\boldsymbol{p}}{\hbar}, \quad |\boldsymbol{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \tag{1,3}$$

Легко видеть, что это соотношение совпадает с соотношением (1,2) для фотона.

Теорией, объясняющей основные свойства атомных и ядерных явлений, является квантовая механика, начало которой было заложено работами де Бройля, Бора, Шредингера, Гейзенберга, М. Борна, Дирака, Паули, Ферми, Фока и др. Квантовая механика является теорией, лежащей в основе объяснения свойств атомов, молекул и атомных ядер, т. е. явлений, происходящих в элементах объема, линейные размеры которых порядка 10^{-6}—10^{-13} см. Объекты такого масштаба (далее мы будем кратко называть их объектами *микромира*) непосредственно не воспринимаются нашими органами чувств. Их изучение возможно только с помощью «приборов», т. е. таких микроскопических систем, которые переводят воздействия микрообъектов на макроскопический язык.

К приборам, например, можно отнести: фотопластинку, с некоторой точностью отмечающую потемнением (после проявления) те места, на которые попадают фотоны, электроны, протоны или другие заряженные частицы; счетчики Гейгера или другие счетчики, регистрирующие попадание заряженных частиц в некоторую область пространства; камеры Вильсона, диффузионные и пузырьковые камеры, которые позволяют в некотором приближении проследить за траекторией движения заряженных частиц.

Необходимость введения посредника — «прибора» — при изучении явлений микромира является очень характерной особенностью познания объективных закономерностей явлений микромира. Можно сказать, что прибор является средством изучения объективных закономерностей атомных и ядерных объектов.

При построении квантовой механики пришлось отказаться от ряда наглядных и привычных понятий, широко используемых в классической физике. Например, оказалось, что классическое понятие движения тела по траектории, в каждой точке которой

частица имеет определенные значения координаты и импульса (скорости), оказалось неприменимым к атомным объектам. Уже в классической физике мы сталкиваемся с рядом понятий, которые имеют ограниченную область применимости. Так, понятие температуры применимо только к системам, состоящим из большого числа частиц. Нельзя говорить о периоде или частоте некоторого колебательного процесса в данный момент времени, так как чтобы убедиться, что имеет место периодический процесс, надо проследить за ним в течение времени, значительно большего, чем период колебаний. Квантовая механика показывает, что многие другие понятия классической физики также имеют ограниченную область применимости. Оказалось, например, невозможным определить скорость частицы как производную dr/dt.

Необходимость отказа от удобных и привычных понятий классической физики при исследовании свойств атомных объектов является доказательством того, что законы и понятия макроскопической физики неприменимы (или ограниченно применимы) к явлениям микромира. Новые физические понятия квантовой механики не обладают свойством наглядности, т. е. не могут быть объяснены с помощью привычных нам образов. Это в некоторой степени усложняет понимание квантовой механики. Новые физические понятия, вводимые квантовой механикой, можно освоить лишь при продолжительном их употреблении. Для объяснения свойств объектов микромира потребовалось использование в теории и нового математического аппарата, с которым мы познакомимся в этой книге.

Закономерности атомной и ядерной физики, изучаемые квантовой механикой, являются объективными закономерностями природы. Правильность объяснения таких закономерностей подтверждается возможностью использования явлений микромира в технике. Широкое применение спектроскопии, электронного микроскопа, полупроводниковых приборов, атомной энергии, меченых атомов и др. в научных исследованиях и технике стало возможным только после создания квантовой теории.

Следует, однако, отметить, что наблюдаемые в микромире закономерности в ряде случаев существенно отличаются от закономерностей классической физики. Квантовая механика часто дает только вероятностные предсказания. Она позволяет вычислять вероятности воздействия атомных объектов, находящихся в определенных макроскопических условиях, на макроскопические приборы.

Квантовая механика является новым бурно развивающимся разделом теоретической физики. Изучение квантовой механики необходимо для понимания и использования свойств атомных ядер, атомов, молекул, для понимания химических свойств ато-

мов и молекул и химических реакций, для понимания явлений, происходящих в биологии, астрофизике и др. Квантовая механика является основой новых разделов современной теоретической физики: квантовой электродинамики, квантовой мезодинамики и общей теории квантовых полей, которые исследуют свойства элементарных частиц и возможности их взаимных преобразований.

В этой книге излагаются основы квантовой механики, которые необходимы для понимания возможностей применения квантовой механики для объяснения свойств атомов, молекул, атомных ядер и твердых тел.

§ 2. Волновая функция свободно движущейся частицы

Свойства атомных объектов в квантовой механике описываются с помощью вспомогательной величины — *волновой функции* или *вектора состояния* *). Волновая функция, описывающая состояние движения одной частицы, является, вообще говоря, комплексной однозначной и непрерывной функцией радиуса-вектора r и времени t. Волновая функция $\psi(r, t)$ удовлетворяет некоторому дифференциальному уравнению, которое и определяет характер движения частицы. Это уравнение носит название *уравнения Шредингера*. Оно играет в квантовой механике такую же роль, как уравнения Ньютона в классической механике.

С уравнением Шредингера мы познакомимся в следующей главе, а сейчас рассмотрим функцию свободно движущейся нерелятивистской частицы массы μ, имеющей импульс p и энергию $E = p^2/(2\mu)$. Конечно, понятие свободного движения частицы является идеализацией, так как в действительности никогда нельзя полностью исключить воздействие на данную частицу других объектов (гравитационное и другие поля). Однако такая идеализация необходима для упрощения теоретического описания.

Импульс частицы p определяется направлением летящей частицы и ее кинетической энергией. Например, в электронной трубке, при прохождении разности потенциалов V, электрон приобретает импульс

$$p = \sqrt{2\mu eV},$$

где e — заряд электрона.

Как уже указывалось во введении, опыты Дэвиссона и Джермера и др. показывают, что при взаимодействии потока

*) Возможны, однако, и такие состояния, которые не описываются волновыми функциями. В этом случае, который мы рассмотрим в § 14, состояние можно описать *матрицей плотности*.

электронов (сколь угодно малой интенсивности) с периодической структурой (кристаллы, фольга) устройство, регистрирующее распределение электронов в пространстве (фотопластинка, счетчик и т. д.), обнаруживает пространственное распределение, соответствующее дифракционной картине для волнового процесса с определенным значением длины волны

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \tag{2,1}$$

Используя этот экспериментальный факт и предполагая, что установленное для фотона соотношение (1,1) между энергией и частотой применимо и для других частиц, можно допустить, что свободное движение электрона с определенным импульсом $\boldsymbol{p}$ будет описываться волновой функцией, соответствующей плоской волне де Бройля:

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = A \exp(i(\boldsymbol{kr} - \omega t)), \tag{2,2}$$

где

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2\mu\hbar}, \quad \boldsymbol{k} = \frac{\boldsymbol{p}}{\hbar}. \tag{2,3}$$

Движение, описываемое волновой функцией (2,2), обладает фазовой скоростью

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p}.$$

Используя (2,3), находим, что $v_f = p/(2\mu)$, т. е. фазовая скорость плоской волны (2,2) не совпадает со скоростью частицы $v = p/\mu$. Следует отметить, что частота ω и, следовательно, фазовая скорость v_f не являются вполне определенными величинами, а зависят от того, включаем ли мы в энергию E только кинетическую или учитываем и внутреннюю энергию частицы. В последнем случае полная энергия свободно движущейся частицы с массой покоя μ связана с импульсом соотношением

$$E = c\sqrt{p^2 + \mu^2 c^2}.$$

Следовательно, в нерелятивистском приближении

$$E = \mu c^2 + \frac{p^2}{2\mu} + \ldots,$$

поэтому

$$v_f = \frac{\mu c^2}{p} + \frac{p}{2\mu} > c.$$

Для исследования движений с релятивистскими скоростями связь между энергией и импульсом удобнее записать в виде $E = c^2 p/v$. В этом случае фазовая скорость плоских волн $v_f = E/p = c^2/v$.

Мы убедимся позднее, что неопределенность значения ω в (2,2) не отражается на результатах теории.

Итак, будем постулировать, что свободное движение частицы с определенной энергией и импульсом описывается волновой функцией (2,2). Вид волновых функций для других состояний движения будет указан позднее.

§ 3. Принцип суперпозиции состояний. Волновой пакет

Одним из основных положений квантовой механики является *принцип суперпозиции состояний*. В простейшей форме принцип суперпозиции состояний сводится к двум утверждениям:

1) Если какая-либо система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями ψ_1 и ψ_2, то она может находиться и в состояниях, которые описываются волновыми функциями, образующимися из ψ_1 и ψ_2 с помощью линейного преобразования

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2, \tag{3,1}$$

где a_1 и a_2 — любые комплексные числа, не зависящие от времени.

2) Если волновую функцию умножить на любое не равное нулю комплексное число, то новая волновая функция будет соответствовать тому же состоянию системы.

Суперпозиция состояний квантовой теории существенно отличается от суперпозиции колебаний в классической физике, в которой суперпозиция колебания с самим собой приводит к новому колебанию с большей или меньшей амплитудой. Далее, в классической теории колебаний существует состояние покоя, в котором всюду амплитуда колебания равна нулю. В квантовой же теории равенство нулю волновой функции во всех точках пространства соответствует отсутствию состояния.

Для выполнения принципа суперпозиции состояний необходимо, чтобы уравнения Шредингера, которым удовлетворяют волновые функции, были линейными. Следует, однако, отметить, что не всякая линейная комбинация произвольных решений уравнения Шредингера для системы, состоящей из одинаковых частиц, отображает возможные состояния этой системы. Допустимыми волновыми функциями таких систем являются лишь те, которые удовлетворяют необходимым свойствам симметрии (см. §§ 72 и 73).

Возможно, что принцип суперпозиции состояний нарушается в явлениях, протекающих в областях пространства, линейные размеры которых меньше 10^{-14} см, где могут играть некоторую роль нелинейные эффекты. В этой книге мы будем рассматривать только состояния, удовлетворяющие принципу суперпозиции.

Принцип суперпозиции состояний отражает очень важное свойство квантовых систем, не имеющее аналога в классической физике. Для иллюстрации этого свойства рассмотрим состояние, которое изображается волновой функцией (3,1), где

$$\psi_1 = \exp\{i(\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{r} - \omega_1 t)\}, \quad \psi_2 = \exp\{i(\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{r} - \omega_2 t)\}.$$

В состояниях ψ_1 и ψ_2 частица движется с определенными значениями импульса $p_1 = \hbar k_1$ и $p_2 = \hbar k_2$ соответственно. В состоянии же (3,1) движение частицы не характеризуется определенным значением импульса, так как это состояние нельзя изобразить плоской волной с одним значением волнового вектора. Новое состояние (3,1) является в некотором смысле промежуточным между исходными состояниями ψ_1 и ψ_2. Это состояние тем больше приближается к свойствам одного из исходных состояний, чем больше относительный «вес» последнего, который, как мы увидим позднее, пропорционален отношению квадратов модулей соответствующих коэффициентов линейной суперпозиции. Таким образом, квантовая механика допускает состояния, в которых некоторые физические величины не имеют определенных значений.

Рассмотрим теперь состояние свободного движения, которое характеризуется волновой функцией, представленной *«волновым пакетом»*

$$\psi(z, t) = \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} A(k) \exp\{i(kz - \omega t)\}\, dk, \qquad (3,2)$$

т. е. в виде совокупности плоских волн, волновые векторы которых направлены вдоль оси z и имеют значения, лежащие в интервале

$$k_0 - \Delta k \leqslant k \leqslant k_0 + \Delta k.$$

Введем новую переменную $\xi = k - k_0$, тогда, разлагая $\omega(k)$ в ряд по степеням ξ и ограничиваясь только двумя первыми членами разложения $\omega(k) = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 \xi$, можно преобразовать (3,2) к виду

$$\psi(z, t) = 2A(k_0) \frac{\sin\left\{\left[z - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right]\Delta k\right\}}{z - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t} \exp\{i(k_0 z - \omega_0 t)\}. \qquad (3,3)$$

Множитель, стоящий перед быстро осциллирующей функцией

$$\exp\{i(k_0 z - \omega_0 t)\},$$

можно назвать амплитудой функции. Схематически вид этой амплитуды в момент $t = 0$ изображен на рис. 1. Максимальное значение амплитуды, равное $2A(k_0)\Delta k$, соответствует значению $z = 0$. При $z = z_n \equiv (\pi/\Delta k)n$, где $n = \pm 1, \pm 2, \ldots$, амплитуда обращается в нуль. Значение $\Delta z = 2z_1 = 2\pi/\Delta k$ можно рассматривать как пространственную протяженность волнового пакета. Чем меньше Δk (разброс значений импульсов), тем боль-

ше пространственная протяженность пакета. Учитывая, что $\Delta k = \Delta p/\hbar$, можно преобразовать равенство $\Delta z \Delta k = 2\pi$ к виду

$$\Delta z \Delta p = 2\pi\hbar. \qquad (3,4)$$

С течением времени средняя точка волнового пакета, соответ-

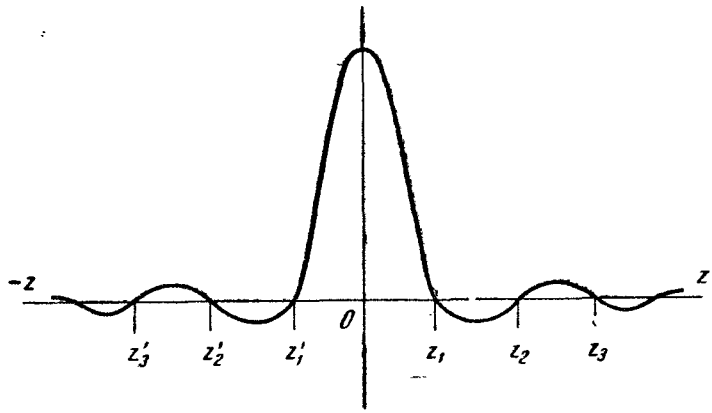


Рис. 1. Зависимость амплитуды волнового пакета от расстояния для $t=0$.

ствующая максимальному значению амплитуды, перемещается в пространстве со скоростью

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0,$$

которая называется *групповой скоростью*. Используя (2,3), находим, что

$$v_g = \frac{p_0}{\mu}, \text{ где } p_0 = \hbar k_0.$$

Рассмотрим волновой пакет

$$\psi(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) \exp\{i(kz - \omega t)\}, \quad \omega = \frac{\hbar k^2}{2\mu}, \qquad (3,5)$$

который в момент времени $t=0$ имел вид

$$\psi(z, 0) = \exp(-z^2/(2\Gamma^2)). \qquad (3,6)$$

Определим вид волнового пакета при $t > 0$. Из равенства

$$\psi(z, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k)\, e^{ikz}\, dk$$

следует, что

$$A(k)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(z,\,0)\,e^{-ikz}\,dz. \qquad (3,7)$$

Подставив в это выражение значение (3,6) и используя формулу

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\alpha z^2+i\mu z)\,dz=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\exp(-\mu^2/4\alpha), \qquad (3,8)$$

получим

$$A(k)=\frac{\Gamma}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{k^2\Gamma^2}{2}\right). \qquad (3,9)$$

Подставив (3,9) в (3,5) и снова используя (3,8), находим окончательное выражение

$$\psi(z,\,t)=\Gamma\left[\Gamma^2+\frac{i\hbar\Gamma}{\mu}\right]^{-1/2}\exp\left(-\frac{z^2}{2\,[\Gamma^2+i\hbar t/\mu]}\right). \qquad (3,10)$$

§ 4. Статистическое толкование волновой функции

Для объяснения волновых свойств электронов, наблюдаемых в опытах Дэвиссона и Джермера и др., надо допустить, что после прохождения периодической структуры распределение электронов в пространстве (регистрируемое фотопластинкой, счетчиком и т. д.) пропорционально относительной интенсивности волны в этом месте. Нельзя предположить, что сами частицы являются образованиями, составленными из волн. При дифракции падающая волна разбивается на систему дифрагированных волн, электрон же ведет себя как единая частица. Нельзя допустить также, что волновые свойства частицы обязаны своим происхождением коллективному поведению системы взаимодействующих частиц (таковы, например, звуковые волны). Дифракционная картина, отмечаемая фотопластинкой, не зависит от интенсивности пучка частиц. Она наблюдается и при очень малой интенсивности пучка частиц [1]. Можно также отметить, что волновые свойства проявляются и в том случае, когда система содержит всего один электрон, например в атоме водорода.

Каждый электрон, проходя через периодическую структуру и попадая на фотопластинку, вызывает (после проявления) потемнение небольшого ее участка. Если же на фотопластинку попадет большое число электронов (независимо от того, двигались ли они вместе или один за одним через длительный промежуток времени), распределение потемнений на фотопластинке соответствует дифракционной картине. Учет этого обстоятельства по-

зволил М. Борну (1926 г.) дать статистическую интерпретацию волновой функции, которая подтвердилась всем дальнейшим ходом развития квантовой механики. Согласно этой интерпретации, интенсивность волн де Бройля в каком-либо месте пространства в данный момент времени пропорциональна вероятности обнаружения частицы в этом месте пространства. Эта интерпретация сохраняется и для волновой функции, описывающей состояние системы частиц.

Волновая функция системы частиц зависит от времени и от координат, число которых равно числу степеней свободы системы (см. § 12). Совокупность значений всех независимых координат в некоторый момент времени кратко будем обозначать одной буквой ξ. Задание ξ определяет точку в абстрактном пространстве, которое называют *конфигурационным пространством*. Элемент объема в конфигурационном пространстве будем обозначать $d\xi$.

Для системы, состоящей из одной частицы, конфигурационное пространство совпадает с обычным трехмерным пространством. В этом случае $\xi = (x, y, z)$ и $d\xi = dx\,dy\,dz$. Однако уже для системы, состоящей из двух частиц, конфигурационное пространство обладает шестью степенями свободы, т. е.

$$\xi = (x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2), \quad d\xi = dx_1\,dy_1\,dz_1\,dx_2\,dy_2\,dz_2.$$

В этой главе будут рассматриваться значения волновых функций для определенного момента времени, поэтому время мы не будем указывать в явном виде.

Итак, волновая функция является вспомогательным понятием, используемым в квантовой механике для вычисления значений физических величин в состоянии, определяемом этой функцией. В частности, в квантовой механике принимается, что волновая функция дает сведения о вероятности того, что при измерении положений частиц системы мы найдем их в тех или иных местах пространства. Именно принимается, что величина

$$|\psi(\xi)|^2 d\xi = \psi^*(\xi)\,\psi(\xi)\,d\xi$$

пропорциональна вероятности того, что в результате измерения мы найдем значения координат частиц системы в интервале $\xi,\ \xi + d\xi$.

Если результат интегрирования $|\psi|^2$ по всем возможным значениям координат сходится, т. е. если

$$\int |\psi|^2 d\xi = N,$$

то, используя утверждение § 3 о том, что функции, отличающиеся произвольным, не равным нулю комплексным множителем,

соответствуют одному и тому же состоянию, можно выбрать новую волновую функцию

$$\psi' = N^{-1/2}\psi,$$

такую, чтобы выполнялось равенство

$$\int |\psi'(\xi)|^2 d\xi = 1. \qquad (4,1)$$

Равенство (4,1) называют *условием нормировки*, а волновые функции, удовлетворяющие этому условию, называются *нормированными функциями*. Для нормированных функций ψ величина $|\psi|^2 d\xi$ определяет вероятность $dW(\xi)$ значений координат системы в интервале $\xi, \xi + d\xi$. В этом случае величину

$$\rho(\xi) = \frac{dW(\xi)}{d\xi} = |\psi(\xi)|^2$$

называют *плотностью вероятности*.

Из условия нормировки (4,1) следует, что нормированная функция определена с точностью до множителя, модуль которого равен единице, т. е. с точностью до множителя $e^{i\alpha}$, где α — любое действительное число. Эта неоднозначность не отражается ни на каких физических результатах, так как все физические величины, как мы увидим позднее, определяются выражениями, содержащими произведение ψ на комплексно сопряженную функцию ψ^* или ее производные по вещественным аргументам.

В некоторых случаях $\int |\psi|^2 d\xi = \infty$; тогда волновые функции нельзя нормировать условием (4,1) и $\rho = |\psi(\xi)|^2$ не будет плотностью вероятности. Однако и в этих случаях отношение величин $|\psi(\xi)|^2$ для разных ξ определяет относительную вероятность соответствующих значений координат. Вопрос о способах нормировки таких функций будет рассмотрен для частного случая в следующем параграфе, а в общем случае в § 10.

Если волновая функция при $t = 0$ имеет вид волнового пакета (3,6), то плотность вероятности изображается функцией Гаусса

$$\rho(z, 0) = |\psi(z, 0)|^2 = \exp(-z^2/\Gamma^2) \qquad (4,2)$$

с «шириной» Γ. При $t > 0$ эта функция переходит в (3,10). Следовательно, плотность вероятности принимает вид

$$\rho(z, t) = \left[1 + \left(\frac{\hbar t}{\mu\Gamma}\right)^2\right]^{-1/2} \exp\{-z^2/\Gamma^2(t)\}, \qquad (4,3)$$

который также соответствует функции Гаусса, но уже с «шириной»

$$\Gamma(t) = \sqrt{\Gamma^2 + \left(\frac{\hbar t}{\mu\Gamma}\right)^2}, \qquad (4,4)$$

возрастающей с течением времени. Говорят, что пакет «расплывается» с течением времени. При $t < t_0 = \mu\Gamma^2/\hbar$ расширение пакета происходит медленно. Однако при $t > t_0$ ширина пакета растет пропорционально времени со скоростью $\hbar/(\mu\Gamma)$. Эта скорость тем больше, чем меньше масса частицы. Например, при $\Gamma = 10^{-8}$ см критическое время, начиная с которого ширина пакета возрастает линейно, для электрона равно примерно 10^{-16} с, а для частицы с массой один грамм — около 10^{4} лет.

§ 5. Свободная частица в ограниченном объеме пространства

Примером волновых функций, которые нельзя нормировать условием (4,1), являются волновые функции

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = A \exp\{i(\boldsymbol{kr} - \omega t)\}, \qquad (5,1)$$

соответствующие состоянию свободного движения частицы, имеющей определенный импульс $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$. Однако можно обеспечить нормируемость функций (5,1) путем определения всех функций внутри очень большого объема, заданного в виде куба с ребром L. На поверхности этого объема волновые функции должны удовлетворять некоторым граничным условиям. При достаточно большом $L (L \gg 10^{-6}$ см) влияние граничных условий на характер движения частицы в объеме $\Omega = L^3$ будет очень малым. Поэтому граничные условия можно выбрать в произвольном, достаточно простом виде. Наиболее часто в качестве граничных условий принимаются условия цикличности с периодом L, т. е. требуют, чтобы волновая функция удовлетворяла условиям

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L). \qquad (5,2)$$

Будем исследовать состояния в момент времени $t = 0$, тогда, подставляя (5,1) в (5,2), мы убедимся, что условия цикличности удовлетворяются, если нормированные на объем Ω функции (5,1) имеют вид

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \Omega^{-1/2} \exp(i\boldsymbol{kr}), \qquad (5,3)$$

где

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \qquad (5,4)$$

n_x, n_y, n_z — все целые положительные и отрицательные числа.

Таким образом, введение граничных условий (5,2) сводится к тому, что вектор $\boldsymbol{k}$ пробегает дискретный ряд значений, определяемых условиями (5,4). При переходе к пределу $L \to \infty$ расстояние между двумя ближайшими значениями $\boldsymbol{k}$ стремится к нулю, и мы снова вернемся к свободному движению частицы в неограниченном пространстве.

Совокупность функций (5,3), соответствующих всем возможным в соответствии с (5,4) значениям k, образует систему функций, удовлетворяющих условию

$$\int_{\Omega} \psi^*_{k'}(r)\,\psi_k(r)\,d\tau = \delta_{k'k}, \tag{5,5}$$

где $\delta_{k'k} = \delta_{k'_x k_x}\,\delta_{k'_y k_y}\,\delta_{k'_z k_z}$; при этом символ $\delta_{n'n} = 0$, если $n' \neq n$ и $\delta_{n'n} = 1$, если $n' = n$; $d\tau = dx\,dy\,dz$.

Функции (5,3) образуют полную систему функций, т. е. любая волновая функция ψ, изображающая произвольное состояние движения частицы в объеме Ω может быть представлена в виде линейной комбинации функций (5,3), т. е.

$$\psi(r) = \sum_k a_k \psi_k(r). \tag{5,6}$$

Коэффициенты разложения a_k функции ψ по состояниям с определенным импульсом легко вычисляются из (5,6), если умножить обе части этого равенства на $\psi^*_{k'}(r)$ и проинтегрировать по всем значениям координат в объеме Ω. Тогда, используя (5,5), находим

$$a_k = \int_{\Omega} \psi(r)\,\psi^*_k(r)\,d\tau. \tag{5,7}$$

Если функции $\psi(r)$ нормированы в объеме Ω, то, подставляя (5,6) в условие нормировки и используя (5,5), находим

$$1 = \int \psi^*(r)\,\psi(r)\,d\tau = \sum_k |a_k|^2. \tag{5,8}$$

Из (5,6) следует, что коэффициенты a_k определяют долю участия состояния с определенным импульсом $p = \hbar k$ в общем состоянии $\psi(r)$; квадрат модуля a_k определяет вероятность обнаружения у системы, находящейся в состоянии ψ, значения импульса $p = \hbar k$. При этом равенство (5,8) можно рассматривать как утверждение, что сумма вероятностей всех возможных значений импульса должна равняться единице.

§ 6. Вычисление средних значений координаты и импульса

Покажем, что знание нормированной волновой функции ψ позволяет вычислить средние значения координаты, импульса и других физических величин в этом состоянии. Если учесть, что плотность вероятности определенных значений радиуса-вектора выражается через функцию состояния ψ:

$$\rho = \psi^*(r)\,\psi(r),$$

то, согласно теореме о математическом ожидании, среднее значение $\langle r \rangle$ радиуса-вектора в этом состоянии будет определяться интегралом

$$\langle r \rangle = \int \psi^* (r)\, r\psi (r)\, d\tau. \tag{6,1}$$

Таким же образом вычисляется и среднее значение любой функции радиуса-вектора

$$\langle f (r) \rangle = \int \psi^* (r)\, f (r)\, \psi (r)\, d\tau.$$

Чтобы определить среднее значение импульса p в данном состоянии ψ, введем искусственные граничные условия, рассмотренные в § 5. Тогда вероятность значения импульса $p = \hbar k$, как было показано в § 5, будет определяться величиной $|a_k|^2$, где

$$a_k = \int\limits_{\Omega} \psi (r)\, \psi_k^* (r)\, d\tau. \tag{6,2}$$

Зная вероятность определенного значения импульса, находим среднее значение импульса по общему правилу

$$\langle p \rangle = \hbar \sum_k a_k^* k a_k. \tag{6,3}$$

Подставляя в это выражение значения a_k из (6,2) и используя равенство

$$k\psi_k (r) = -i \nabla \psi_k (r),$$

непосредственно следующее из определения функций (5,3), преобразуем (6,3) к виду

$$\langle p \rangle = i\hbar \sum_k \psi^* (r')\, \psi_k (r')\, d\tau' \int \psi (r)\, \nabla \psi_k^* (r)\, d\tau. \tag{6,4}$$

Из-за циклических условий (5,2) значения функций ψ и ψ_k на противоположных гранях куба L^3 равны, поэтому путем интегрирования по частям получаем

$$\int \psi\, \nabla \psi_k^*\, d\tau = -\int \psi_k^*\, \nabla \psi\, d\tau.$$

Используя этот результат, преобразуем (6,4) к виду

$$-\langle p \rangle = i\hbar \int \psi^* (r') \left\{ \sum_k \psi_k (r')\, \psi_k^* (r) \right\} \nabla \psi (r)\, d\tau\, d\tau'.$$

Сумма, стоящая в фигурных скобках под знаком интеграла, равна *)

$$\sum_k \psi_k(r')\,\psi_k^*(r) = \delta(r'-r), \tag{6,5}$$

где $\delta(r'-r)$ — сингулярная функция, равная нулю во всех точках $r' \neq r$ и удовлетворяющая условию

$$\int F(r)\,\delta(r'-r)\,d\tau = F(r'). \tag{6,6}$$

Более подробно со свойствами сингулярной функции $\delta(r'-r)$, называемой *функцией Дирака*, можно ознакомиться в математическом дополнении А.

Используя (6,5) и (6,6), находим окончательную формулу, определяющую среднее значение импульса,

$$\langle p\rangle = \int \psi^*(r)\,(-i\hbar\nabla)\,\psi(r)\,d\tau, \tag{6,7}$$

непосредственно через значения волновой функции, соответствующей данному состоянию. Формула (6,7) сохраняет свой вид и при переходе к пределу $L \to \infty$, поэтому правило (6,7) вычисления среднего значения импульса справедливо в общем случае неограниченного пространства.

Таким же образом можно показать, что среднее значение любой степени импульса может быть вычислено по правилу

$$\langle p^n\rangle = \int \psi^*(r)\,(-i\hbar\nabla)^n\,\psi(r)\,d\tau.$$

Этот результат легко обобщается и на случай любой целой рациональной функции $F(p)$ импульса

$$\langle F(p)\rangle = \int \psi^*(r)\,F(-i\hbar\nabla)\,\psi(r)\,d\tau.$$

Например, среднее значение кинетической энергии частицы в состоянии ψ будет определяться выражением

$$\left\langle \frac{p^2}{2\mu}\right\rangle = \int \psi^*\left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2\mu}\right)\psi\,d\tau.$$

---

*) Доказательство равенства (6,5) легко получить, разлагая $\delta(r'-r)$ по полной системе функций (5,3)

$$\delta(r'-r) = \sum_k b_k(r')\,\psi_k(r)$$

и вычисляя коэффициенты разложения $b_k(r')$ с помощью (5,5) и условия (6,6).

§ 7. Операторы физических величин

В предыдущем параграфе мы вывели правила, позволяющие вычислять средние значения в произвольных состояниях (описываемых нормированными функциями ψ) функций, зависящих либо от координат, либо являющихся целыми рациональными функциями импульсов. Если функция F является суммой функций $F_1(r)$ и $F_2(p)$, то и в этом случае вычисление среднего значения F в состоянии ψ сводится к вычислению интеграла

$$\langle F\rangle = \int \psi^* \hat{F}\psi \, d\tau, \tag{7,1}$$

где величина

$$\hat{F} = F_1(r) + F_2(-i\hbar\nabla), \tag{7,2}$$

вообще говоря, является дифференциальным оператором. Будем называть $\hat{F}$ оператором, соответствующим физической величине F.

Оператор определен на некотором множестве функций, если указан закон, с помощью которого каждой функции множества сопоставляется функция, входящая в то же множество функций. Операторы, определенные на различных множествах функций, следует рассматривать как различные операторы. Например, оператор Лапласа $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ может быть определен на всех дважды дифференцируемых функциях, заданных в бесконечном пространстве, или на дважды дифференцируемых функциях, которые отличны от нуля внутри некоторой области и удовлетворяют некоторому граничному условию на границах этой области. В частности, можно потребовать, чтобы на границах области все функции обращались в нуль.

Операторы, содержащие действие дифференцирования, носят название *дифференциальных операторов*. Если операторы содержат действие интегрирования, то они называются *интегральными операторами*. Могут быть и интегро-дифференциальные операторы. Частным случаем интегральных операторов являются функционалы. *Функционалом* называется оператор, который, действуя на любую функцию множества функций, на котором он определен, дает некоторую постоянную. Одним из примеров функционала является скалярное произведение $\langle\psi|\varphi\rangle \equiv \int \psi^*(\xi)\,\varphi(\xi)\,d\xi$. Если функция φ фиксирована, то $\langle\psi|\varphi\rangle$ есть линейный функционал относительно функций ψ.

В квантовой механике рассматриваются дифференциальные (и обратные к ним интегральные) операторы, определенные на множестве функций, непрерывных и дифференцируемых в замкнутой области Ω (Ω может быть и бесконечной) и удовлетворяющих однородным краевым условиям на границах этой области. Краевые условия называются *однородными*, если им удовлетворяет функция, тождественно равная нулю как во всех точках внутри области Ω, так и на границах этой области.

Правило (7,1) нахождения среднего значения F в состоянии ψ можно обобщить на случай произвольных физических величин F, если мы найдем способ построения соответствующих операторов $\hat{F}$.

[illegible] [illegible] [illegible] [

жуточных вычислений иногда используются и несамосопряженные операторы, имеющие комплексные собственные значения.

Оператор координаты совпадает с координатой $\hat{r} = r$, оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. Оба эти оператора являются линейными и самосопряженными. Если функция F является суммой произвольной функции от координат и целой рациональной функции импульсов, то соответствующий ей оператор получается заменой в этой функции импульса на соответствующий оператор

$$F(r, p) \to \hat{F} = F(r, -i\hbar\nabla). \tag{7,7}$$

Если функция F является функцией, содержащей произведения координат и импульсов, то, вообще говоря, не всякий оператор $\hat{F}$, полученный из F по правилу (7,7), будет самосопряженным, так как не всякое произведение самосопряженных операторов будет самосопряженным.

Произведением операторов $\hat{F}\hat{K}$ называется оператор, действие которого на функцию сводится к последовательному применению сначала оператора $\hat{K}$, а затем $\hat{F}$. Вообще говоря, произведение операторов зависит от порядка сомножителей:

$$\hat{F}\hat{K}\psi \neq \hat{K}\hat{F}\psi.$$

Если имеются два оператора, произведение которых не зависит от порядка сомножителей, то говорят, что они *коммутируют* друг с другом.

Выясним условие, при котором произведение самосопряженных (эрмитовых) операторов является самосопряженным. В общем случае, если $\hat{F} = \hat{F}^+$ и $\hat{K} = \hat{K}^+$, то

$$\int \psi^* \hat{F}\hat{K}\varphi \, d\tau = \int \varphi \hat{K}^* \hat{F}^* \psi^* \, d\tau, \tag{7,8}$$

или в краткой операторной записи

$$(\hat{F}\hat{K})^+ = \hat{K}^+\hat{F}^+ = \hat{K}\hat{F}, \tag{7,8а}$$

т. е. эрмитово сопряженный оператор произведения равен произведению эрмитово сопряженных операторов, взятых в обратном порядке.

Действительно, используя самосопряженность оператора $\hat{F}$, можно написать $\int \psi^* \hat{F}(\hat{K}\varphi) \, d\tau = \int (\hat{K}\varphi) \hat{F}^* \psi^* \, d\tau$. Учтывая далее самосопряженность оператора $\hat{K}$, имеем $\int (\hat{K}\varphi) \hat{F}^* \psi^* \, d\tau = \int \varphi \hat{K}^* \hat{F}^* \psi^* \, d\tau$, что и доказывает равенство (7,8).

Если самосопряженные операторы коммутируют, то их произведение является самосопряженным, что непосредственно следует из (7,8а)

$$(\hat{F}\hat{K})^+ = \hat{K}\hat{F} = \hat{F}\hat{K},$$

или подробно

$$\int \psi^* \hat{F}\hat{K}\varphi \, d\tau = \int \varphi \hat{F}^* \hat{K}^* \psi^* \, d\tau .$$

Учитывая этот результат, мы можем утверждать, что с помощью правила (7,7) можно получать самосопряженные операторы только в том случае, когда целая рациональная функция F не содержит произведений операторов координат и импульсов, либо содержит такие их произведения, которые коммутируют между собой, например xp_y и др.

В общем случае, если $\hat{K}$ и $\hat{F}$ являются линейными эрмитовыми операторами, то такими же будут и операторы

$$\hat{S} = \frac{1}{2}(\hat{K}\hat{F} + \hat{F}\hat{K}), \quad \hat{G} = i(\hat{K}\hat{F} - \hat{F}\hat{K}). \qquad (7,9)$$

В случае коммутирующих операторов

$$\hat{G} = 0, \quad \hat{S} = \hat{K}\hat{F} = \hat{F}\hat{K}.$$

В квантовой механике приходится рассматривать физические величины, не имеющие классического аналога (например, спин частицы), которые не выражаются через функции координат и импульсов. Позднее мы познакомимся с тем, как определяются операторы, соответствующие таким величинам.

В табл. 1 приведен явный вид некоторых простейших линейных самосопряженных операторов, используемых в квантовой механике.

Таблица 1

Простейшие операторы квантовой механики

Физическая величина	Оператор
Координата $\begin{cases} \boldsymbol{r} \\ x,\ y,\ z, \end{cases}$	$\boldsymbol{r}$ $x,\ y,\ z,$
Импульс $\begin{cases} \boldsymbol{p} \\ p_x,\ p_y,\ p_z \end{cases}$	$-i\hbar\nabla$ $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$
Момент количества движения, или угловой (вращательный) момент $\boldsymbol{L} = [\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}]$ $\begin{cases} L_x = yp_z - zp_y \\ L_y = zp_x - xp_z \\ L_z = xp_y - yp_x \end{cases}$	$\hat{\boldsymbol{L}} = -i\hbar[\boldsymbol{r}\times\nabla]$ $\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$ $\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$ $\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$
Энергия в нерелятивистском приближении $E = \frac{p^2}{2\mu} + U(\boldsymbol{r})$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r})$

В связи с тем, что перестановочные соотношения между операторами играют большую роль в квантовой механике, исследуем эти соотношения для операторов, указанных в табл. 1.

Введем сокращенное обозначение

$$[\hat{A},\ \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A},$$

которым будем пользоваться при дальнейшем изложении. Для коммутирующих операторов должно выполняться соотношение

$$[\hat{A},\ \hat{B}]\,\psi = 0 \qquad (7{,}10)$$

для произвольной функции ψ.

Если самосопряженные операторы не коммутируют, то выполняется равенство

$$[\hat{A},\ \hat{B}]\,\psi = i\hat{C}\psi, \qquad (7{,}11)$$

где в силу (7,9) оператор $\hat{C}$ является также самосопряженным оператором. В частном случае $\hat{C}$ может быть числом. Для сокращения записи часто равенства (7,10) и (7,11) заменяют операторными равенствами

$$[\hat{A},\ \hat{B}] = 0, \quad [\hat{A},\ \hat{B}] = i\hat{C}.$$

Естественно, что три оператора координаты x, y, z, которые мы будем кратко обозначать буквой r_i ($i = 1, 2, 3$), коммутируют между собой, т. е.

$$[\hat{r}_i,\ \hat{r}_k] = 0, \quad i, k = 1, 2, 3.$$

Коммутируют между собой и операторы проекций импульса

$$\hat{p}_i = -i\hbar\frac{\partial}{\partial r_i},$$

т. е.

$$[\hat{p}_i,\ \hat{p}_k] = 0,$$

так как при вычислении частных производных $\dfrac{\partial^2}{\partial r_i\,\partial r_k}$ безразлично, в каком порядке производить дифференцирование.

Примером некоммутирующих операторов являются $\hat{x}$ и $\hat{p}_x$. Для исследования перестановочных соотношений между ними вычислим действие произведений этих операторов на произвольную функцию, зависящую от x:

$$\hat{x}\hat{p}_x f(x) = -i\hbar x\frac{\partial f}{\partial x},$$

с другой стороны,

$$\hat{p}_x\hat{x} f(x) = -i\hbar x\frac{\partial f}{\partial x} - i\hbar f(x).$$

Итак, имеем

$$[\hat{x},\ \hat{p}_x]f(x) = i\hbar f(x), \text{ или } [\hat{x},\ \hat{p}_x] = i\hbar.$$

Проведя такие же вычисления, можно показать, что в общем случае должны выполняться перестановочные соотношения

$$[\hat{r}_i,\ \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{ik}, \quad i,\ k = 1,\ 2,\ 3., \tag{7,12}$$

Используя явный вид операторов проекций вращательных (угловых) моментов L_i, можно показать, что должны выполняться перестановочные соотношения

$$[\hat{L}_i,\ \hat{L}_k] = i\hbar\hat{L}_l \tag{7,13}$$

для значений $i = 1$, $k = 2$, $l = 3$; $i = 2$, $k = 3$, $l = 1$ и $i = 3$, $k = 1$, $l = 2$. Три перестановочных соотношения (7,13) можно для краткости записать в векторной форме:

$$[\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{L}}] = i\hbar\hat{\boldsymbol{L}}. \tag{7,13а}$$

Здесь и в дальнейшем символ $[\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}]$ используется для обозначения векторного произведения векторов $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{B}$. Если $\hat{\boldsymbol{A}}$ и $\hat{\boldsymbol{B}}$ — операторы, то порядок сомножителей определяется правилом $[\hat{\boldsymbol{A}} \times \hat{\boldsymbol{B}}]_z = \hat{A}_x\hat{B}_y - \hat{B}_y\hat{A}_x$ и т. д. Далее можно показать, что

$$[\hat{L}^2,\ \hat{L}_i] = 0, \quad i = 1,\ 2,\ 3. \tag{7,14}$$

Пользуясь перестановочными соотношениями (7,12) и определением оператора углового момента $\hat{\boldsymbol{L}}$, легко убедиться в справедливости следующих перестановочных соотношений:

$$\left.\begin{aligned} &[\hat{L}_i\ \hat{r}_i] = 0,\ [\hat{L}_i,\ \hat{r}_k] = i\hbar\hat{r}_l,\ [\hat{L}_k,\ \hat{r}_i] = -i\hbar\hat{r}_l, \\ &[\hat{L}_i,\ \hat{p}_i] = 0,\ [\hat{L}_i,\ p_k] = i\hbar\hat{p}_l,\ [\hat{L}_k,\ \hat{p}_i] = -i\hbar\hat{p}_l, \end{aligned}\right\} \tag{7,15}$$

где $i = 1$, $k = 2$, $l = 3$, либо $i = 2$, $k = 3$, $l = 1$, либо $i = 3$, $k = 1$, $l = 2$.

Перестановочные соотношения (7,15) можно кратко записать в векторной форме:

$$\left.\begin{aligned} &[\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{r}}] + [\hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{L}}] = 2i\hbar\hat{\boldsymbol{r}}, \\ &[\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{p}}] + [\hat{\boldsymbol{p}} \times \hat{\boldsymbol{L}}] = 2i\hbar\hat{\boldsymbol{p}}. \end{aligned}\right\} \tag{7,15а}$$

Используя тождество

$$[\hat{A},\ \hat{B}^2] = [\hat{A},\ \hat{B}]\hat{B} + \hat{B}[\hat{A},\ \hat{B}],$$

можно доказать перестановочные соотношения

$$\left.\begin{aligned} &[\hat{\boldsymbol{p}},\ \hat{\boldsymbol{L}}^2] = i\hbar\{[\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{p}}] - [\hat{\boldsymbol{p}} \times \hat{\boldsymbol{L}}]\}, \\ &[\hat{\boldsymbol{r}},\ \hat{\boldsymbol{L}}^2] = i\hbar\{[\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{r}}] - [\hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{L}}]\}. \end{aligned}\right\} \tag{7,16}$$

§ 8. Собственные функции и собственные значения операторов

В § 7 был указан способ (7,1) вычисления среднего значения в состоянии, описываемом функцией ψ, любой физической величины F, если мы знаем соответствующий этой физической величине оператор $\hat{F}$.

Пользуясь правилом (7,1), можно вычислять не только средние значения, но и средние квадратичные отклонения от средних значений в данном состоянии ψ. Действительно, вводя

$$\Delta F = F - \langle F \rangle$$

и соответствующий эрмитов оператор

$$(\widehat{\Delta F}) = \hat{F} - \langle F \rangle, \tag{8,1}$$

можно написать

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \int \psi^* (\widehat{\Delta F})(\widehat{\Delta F}) \psi \, d\tau. \tag{8,2}$$

Используя самосопряженность оператора $(\widehat{\Delta F})$, преобразуем (8,2) к виду

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \int |(\widehat{\Delta F}) \psi|^2 \, d\tau. \tag{8,3}$$

Формула (8,3) позволяет вычислять среднее квадратичное отклонение от среднего значения любой физической величины в произвольном состоянии, описываемом функцией ψ.

С помощью (8,3) можно также определять неизвестные состояния, в которых среднее квадратичное отклонение равняется нулю, т. е. определять такие состояния, в которых величина F имеет определенное значение. Для таких состояний ψ равенство (8,3) сводится к равенству

$$0 = \int |(\widehat{\Delta F}) \psi|^2 \, d\tau.$$

Поскольку под интегралом стоит существенно положительная величина, то равенство нулю интеграла возможно лишь при условии

$$(\widehat{\Delta F}) \psi = 0. \tag{8,4}$$

Учитывая, что в состоянии ψ, удовлетворяющем уравнению (8,4), величина F имеет определенное значение, т. е. $F = \langle F \rangle$, перепишем (8,4), подставляя (8,1), в следующем виде:

$$(\hat{F} - F) \psi = 0. \tag{8,5}$$

Уравнение (8,5) является однородным, линейным уравнением относительно неизвестной функции ψ. В связи с тем, что

волновая функция должна изображать реальные состояния физических систем, нас будут интересовать решения этого уравнения, соответствующие отличным от нуля непрерывным, однозначным функциям ψ, удовлетворяющим однородным условиям (т. е. условиям, выполняющимся и при $\psi = 0$). Дополнительные условия, связанные с возможностью нормировки функции ψ, будут обсуждены позднее. Обычно они сводятся к требованию конечности интеграла $\int |\psi|^2 d\tau$, распространенного по конечной области пространства. Сама функция может быть и сингулярной, т. е. обращаться в бесконечность в некоторых точках, если только интеграл остается конечным.

В общем случае уравнение (8,5) имеет решения, удовлетворяющие поставленным выше условиям только при некоторых определенных значениях физической величины F, которые являются параметрами уравнения (8,5). Эти значения могут пробегать либо дискретный ряд значений F_1, F_2, ..., либо непрерывный ряд значений в некотором интервале.

Эти особые значения параметра F называют *собственными значениями* оператора $\hat{F}$, а соответствующие им решения уравнения (8,5) называют *собственными функциями* оператора. Совокупность собственных значений оператора называется его *спектром*. Если оператор имеет дискретные собственные значения, то говорят, что он имеет *дискретный спектр*. Если оператор имеет собственные значения, пробегающие непрерывный ряд в некотором интервале, то говорят, что он имеет *непрерывный*, или *сплошной*, *спектр*. Возможны операторы, имеющие спектр, состоящий из дискретных значений и значений, непрерывно изменяющихся в некоторых интервалах.

Чтобы различать собственные функции оператора $\hat{F}$, соответствующие разным собственным значениям, мы будем писать справа от функции в виде индекса собственное значение, например ψ_F. Если спектр собственных значений оператора дискретный, то собственные значения можно перенумеровать: F_1, F_2, ..., F_n, ... В этом случае в качестве индекса у собственной функции часто пишут не собственное значение, а его номер, т. е. $\psi_{F_n} \equiv \psi_n$. Целые числа n, определяющие собственные значения и собственные функции, называют *квантовыми числами*.

Согласно вышеизложенному, в состоянии, которое описывается собственной функцией ψ_F оператора $\hat{F}$, физическая величина имеет определенное значение, равное собственному значению этого оператора. Этот вывод имеет очень большое значение для интерпретации физических следствий квантовой механики. Результатом измерения физической величины F в состоянии ψ_F будет с достоверностью значение F'. Если состояние системы

описывается волновой функцией ψ, не совпадающей ни с одной собственной функцией оператора $\hat{F}$, то при измерениях величины F в этом состоянии мы будем получать разные значения, каждый раз равные одному из собственных значений оператора $\hat{F}$. Таким образом, совокупность собственных значений оператора $\hat{F}$ указывает возможные результаты измерений величины F в произвольных состояниях. Этими утверждениями определяется физический смысл собственных значений операторов квантовой механики.

В некоторых случаях одному собственному значению оператора соответствует несколько линейно независимых собственных функций; тогда соответствующая физическая величина имеет определенное значение в каждом из состояний, описываемых этими волновыми функциями. Число независимых собственных функций, соответствующих данному собственному значению, называют *кратностью вырождения* этого собственного значения.

При наличии вырождения собственные функции, соответствующие одному собственному значению, приходится снабжать вторым индексом, пробегающим значения 1, 2, ... вплоть до числа, равного кратности вырождения. Например, при трехкратном вырождении имеются три функции ψ_{F1}, ψ_{F2}, ψ_{F3}, соответствующие одному собственному значению F. Иногда, как мы увидим в последующем изложении, волновые функции вырожденных состояний снабжают и большим числом индексов.

Очень важным свойством собственных значений самосопряженных операторов является то, что они всегда действительны. Собственные значения совпадают со средними значениями соответствующих физических величин в состояниях, описываемых собственными функциями этих операторов. Поскольку средние значения действительны (§ 7), то действительны и собственные значения. В действительности собственных значений самосопряженных операторов можно убедиться и непосредственно из уравнения (8,5). Для этого умножим уравнение (8,5) на функцию ψ^*, комплексно сопряженную к ψ, и вычтем из полученного уравнения ему комплексно сопряженное. Интегрируя полученное выражение по всем значениям независимых переменных, находим:

$$(F - F^*) \int \psi^* \psi \, d\tau = \int \psi^* \hat{F} \psi \, d\tau - \int \psi \hat{F}^* \psi^* \, d\tau.$$

Используя условие (7,4) самосопряженности оператора $\hat{F}$, находим $F = F^*$, что и указывает на действительность F.

Для иллюстрации вышесказанного вычислим собственные значения и собственные функции трех простейших операторов.

а) Собственные значения и собственные функции оператора проекции импульса $\hat{p}_x$. Задача сводится к решению уравнения

$$-i\hbar\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}=p_x\psi(x).$$

Непрерывные, однозначные и конечные решения этого уравнения возможны для всех действительных значений p_x, заключенных в интервале $-\infty<p_x<\infty$. Следовательно, оператор $\hat{p}_x$ имеет непрерывный спектр собственных значений. Каждому собственному значению $p_x=p$ соответствует одна собственная функция (отсутствует вырождение)

$$\psi_p(x)=A\exp\left(i\frac{p}{\hbar}x\right). \tag{8,6}$$

Эта функция описывает движение частицы вдоль оси x с определенным импульсом p. Волновые функции (8,6), как и другие собственные функции операторов, имеющих непрерывный спектр, нельзя нормировать обычным образом, так как $\int|\psi_p(x)|^2\,dp=\infty$. Волновые функции (8,6) являются частным случаем волновых функций свободного движения частиц с определенным импульсом, рассмотренного в § 5, где был указан один из способов нормировки таких функций.

б) Собственные значения и собственные функции оператора проекции углового момента L_z. Из табл. 1 (§ 7) имеем

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

Если перейти к сферической системе координат (см. мат. дополн. Б), то получим $\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$. Таким образом, задача сводится к решению уравнения

$$-i\hbar\frac{\partial\psi(\varphi)}{\partial\varphi}=L_z\psi(\varphi), \tag{8,7}$$

где переменная φ изменяется в пределах $0\leqslant\varphi\leqslant2\pi$. Решениями (8,7) являются

$$\psi(\varphi)=A\exp\left(i\frac{L_z}{\hbar}\varphi\right).$$

Для выполнения условия однозначности функции ψ необходимо, чтобы

$$\psi(\varphi)=\psi(\varphi+2\pi).$$

Это условие удовлетворяется, если $L_z/\hbar=m$, где $m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm\ldots$ Таким образом, спектр собственных значений оператора L_z является дискретным:

$$L_z=\hbar m,\quad m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm\ldots \tag{8,8}$$

Собственные функции $\psi_m(\varphi)$, соответствующие собственным значениям (8,8) и нормированные условием $\int_0^{2\pi}\psi_m^*\psi_m\,d\varphi=1$, имеют вид

$$\psi_m(\varphi)=(2\pi)^{-1/2}e^{im\varphi}.$$

в) Собственные значения и собственные функции квадрата углового момента. Для вычисления собственных значений и собственных функций оператора квадрата углового момента надо решить дифференциальное уравнение

$$\hat{L}^2\psi = L^2\psi, \tag{8,9}$$

где оператор квадрата углового момента определяется с помощью табл. 1 выражением

$$\hat{L}^2 = \sum_{l=1}^{3} \hat{L}_l^2.$$

Удобнее, однако, пользоваться оператором квадрата углового момента, выраженным через сферические координаты. В этом случае (см. мат. дополн. Б)

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}, \tag{8,10}$$

и уравнение (8,9) сводится к уравнению

$$\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{L^2}{\hbar^2}\right\}\psi(\theta, \varphi) = 0. \tag{8,11}$$

Сравним полученное уравнение с уравнением для сферических функций Y_{lm}:

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + l(l+1)\right]Y_{lm}(\theta, \varphi) = 0,$$

где $l = 0, 1, 2, \ldots$ Эти уравнения совпадают, если

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1). \tag{8,12}$$

Таким образом, мы приходим к заключению, что собственные значения оператора квадрата углового момента определяются квантовыми числами $l = 0, 1, 2, \ldots$ с помощью выражения (8,12), а собственные функции этого оператора совпадают со сферическими функциями $Y_{lm}(\theta\varphi)$ порядка l. При этом каждому собственному значению L^2, т. е. каждому значению квантового числа l, которое принято называть *орбитальным квантовым числом*, соответствует $2l+1$ сферических функций Y_{lm}. Эти функции отличаются значениями второго квантового числа m, называемого *магнитным квантовым* числом, принимающим при заданном l значении

$$m = 0, \pm 1, \pm \ldots \pm l.$$

Явная зависимость сферических функций от углов θ и φ для положительных значений m определяется выражением

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}}, \tag{8,13}$$

где

$$\Theta_{lm}(\theta) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!}\sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}}(\sin\theta)^m\frac{d^{l+m}(\sin\theta)^{2l}}{(d\cos\theta)^{l+m}}. \tag{8,14}$$

Действительные функции Θ можно выразить через производные от полиномов Лежандра

$$P_l(x) = \frac{1}{l!2^l}\frac{d^l}{dx^l}[(x^2-1)^l].$$

Действительно, при $m \geqslant 0$

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}\right]^{1/2} \sin^m\theta \frac{\partial^m}{(\partial\cos\theta)^m} P_l(\cos\theta). \quad (8,14a)$$

Сферические функции для отрицательных значений $m = -1, -2, \ldots$ $\ldots, -l$ определяются из условия *)

$$Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y^*_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (8,15)$$

Сферические функции (как и собственные функции других операторов) определяются с точностью до произвольного фазового множителя, модуль которого равен 1. Например, вместо функций (8,13) иногда употребляются функции

$$\tilde{Y}_{lm}(\theta, \varphi) = i^l Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

В этом случае равенство (8,15) заменяется равенством

$$\tilde{Y}_{l,-m} = (-1)^{l+m} \tilde{Y}^*_{l,m}. \quad (8,15a)$$

Сферические функции нормированы. Функции, относящиеся к разным квантовым числам l и m, ортогональны между собой. Условия нормировки и ортогональности можно записать в виде

$$\int Y^*_{lm}(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi)\, d\Omega = \delta_{ll'}\delta_{mm'}, \quad d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \quad (8,16)$$

При $m = 0$ сферические функции сводятся к полиномам Лежандра $P_l(\cos\theta)$ с помощью соотношения

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta).$$

Используя (8,13), легко убедиться, что сферические функции одновременно являются собственными функциями оператора $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ — проекции углового момента на ось z, так как они удовлетворяют уравнению

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (8,17)$$

Итак, сферическая функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ является собственной функцией оператора квадрата углового момента, соответствующей собственному значению

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1).$$

Одновременно эта же функция является собственной функцией оператора проекции углового момента на ось z с собственным значением

$$L_z = \hbar m.$$

Таким образом, второй индекс волновой функции Y_{lm} позволяет различать состояния, отличающиеся значениями проекции углового момента на ось z.

*) Если функция $Y_{l,-m}$ определяется равенством (8,15), то формула (8,14) справедлива и при $m < 0$.

§ 9. Свойства собственных функций операторов, имеющих дискретный спектр

Пусть оператор $\hat{F}$ имеет невырожденный дискретный спектр собственных значений F_n. Тогда собственные функции этого оператора удовлетворяют уравнению

$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n. \tag{9,1}$$

Запишем уравнение, комплексно сопряженное уравнению (9,1), для квантового числа m:

$$\hat{F}^*\psi_m^* = F_m\psi_m^*. \tag{9,2}$$

Умножим уравнения (9,1) и (9,2) слева соответственно на ψ_m^* и ψ_n. Интегрируя затем правые и левые части новых уравнений по всей области изменения переменных и вычитая из одного полученного уравнения другое, находим, используя условие (7,5) самосопряженности оператора $\hat{F}$,

$$(F_n - F_m)\int \psi_m^*\psi_n\, d\xi = 0.$$

Если $m \neq n$, то из этого равенства следует ортогональность собственных функций, относящихся к разным собственным значениям, т. е.

$$\int \psi_m^*\psi_n\, d\xi = 0. \tag{9,3}$$

Физический смысл ортогональности собственных функций ψ_n и ψ_m оператора $\hat{F}$ заключается в том, что при измерении физической величины $\hat{F}$ в этих состояниях мы наверняка получим разные значения: F_n — в состоянии ψ_n и F_m — в состоянии ψ_m.

Итак, мы доказали, что собственные функции, относящиеся к различным собственным значениям самосопряженного оператора, ортогональны между собой.

Для всех реальных систем (т. е. систем с конечным радиусом действия сил) в состояниях с дискретным спектром энергии частица обязательно находится в ограниченной области пространства, т. е. волновые функции таких состояний должны убывать достаточно быстро к нулю вне этой области. Если бы это условие не выполнялось, то частица могла бы уходить в далекие области пространства, где отсутствуют силы. Свободное же движение возможно с любой энергией (нет квантования). Поэтому для собственных функций дискретного спектра интеграл

$$\int |\psi_n|^2\, d\xi, \tag{9,4}$$

распространенный на всю область изменения переменных, от которых зависит ψ_n, всегда имеет конечное значение.

Следовательно, собственные функции операторов с дискретным спектром всегда можно нормировать. Будем предполагать, что операция нормирования выполнена, тогда, учитывая (9,3), можно сказать, что совокупность собственных функций операторов, имеющих дискретный спектр, образует систему *ортонормированных функций*, т. е. удовлетворяет условиям

$$\int \psi_m^* \psi_n \, d\xi = \delta_{mn}. \tag{9,5}$$

Вторым замечательным свойством собственных функций операторов, имеющих дискретный спектр, является то, что совокупность всех собственных функций образует *полную* (или *замкнутую*) *систему* функций, т. е. любая другая функция ψ, зависящая от тех же переменных и удовлетворяющая тем же граничным условиям, для которой существует интеграл $\int |\psi|^2 d\xi$, может быть представлена в виде ряда

$$\psi(\xi) = \sum_n a_n \psi_n(\xi), \tag{9,6}$$

где суммирование распространено на все значения квантового числа n. Пользуясь (9,5), легко определить способ вычисления коэффициентов разложения (9,6)

$$a_n = \int \psi(\xi)\, \psi_n^*(\xi)\, d\xi. \tag{9,7}$$

Третье свойство собственных функций операторов, имеющих дискретный спектр, выражается равенством

$$\sum_n \psi_n^*(\xi')\, \psi_n(\xi) = \delta(\xi' - \xi), \tag{9,8}$$

где ξ — совокупность всех переменных, от которых зависят функции ψ_n; $\delta(\xi' - \xi)$ — дельта-функция Дирака, свойства которой определены в мат. дополн. А.

Доказать (9,8) можно путем разложения функции $\delta(\xi' - \xi)$ по ортонормированной системе функций $\psi_n(\xi)$

$$\delta(\xi' - \xi) = \sum_n a_n(\xi')\, \psi_n(\xi). \tag{9,9}$$

Это разложение является частным случаем (9,6), поэтому коэффициенты разложения определяются согласно (9,7). Следовательно,

$$a_n(\xi') = \int \delta(\xi' - \xi)\, \psi_n^*(\xi)\, d\xi = \psi_n^*(\xi'),$$

что и доказывает (9,8).

При наличии вырождения собственные функции ψ_{nl} оператора $\hat{F}$ удовлетворяют уравнению

$$\hat{F}\psi_{nl} = F_n \psi_{nl}. \tag{9,10}$$

Повторяя действия, аналогичные тем, которые проделывались с уравнением (9,1), можно доказать, что функции, относящиеся к разным собственным значениям, будут взаимно ортогональны, т. е.

$$\int \psi^*_{ml}(\xi)\,\psi_{nk}(\xi)\,d\xi = 0, \quad \text{если } m \neq n.$$

При этом функции $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \ldots, \psi_{nf}$, соответствующие одному собственному значению F_n, вообще говоря, не будут ортогональны. Однако всегда f независимых функций ψ_{nl} могут быть заменены другими f независимыми функциями, которые будут также собственными функциями оператора $\hat{F}$ и одновременно будут взаимно ортогональны. Покажем это на примере двукратного вырождения. Пусть ψ_{n1} и ψ_{n2} — две нормированные собственные функции оператора $\hat{F}$, соответствующие собственному значению F_n. Определим две другие функции

$$\varphi_1 = \psi_{n1}, \quad \varphi_2 = a(\psi_{n1} + \lambda\psi_{n2}),$$

где λ и a — комплексные числа. В силу линейности оператора $\hat{F}$ функция φ_2 также будет его собственной функцией, принадлежащей тому же собственному значению. Теперь можно выбрать число λ таким, чтобы выполнялось условие ортогональности $\int \varphi^*_1\varphi_2\,d\xi = 0$. Из этого условия находим

$$-\lambda^{-1} = \int \psi^*_{n1}\psi_{n2}\,d\xi.$$

Постоянная a определяется из условия нормировки. Таким способом мы получим нормированные и взаимно ортогональные собственные функции φ_1 и φ_2, соответствующие собственному значению F_n.

Таким же образом можно ортогонализировать собственные функции при вырождении любой кратности. Будем предполагать, что такая ортогонализация произведена; тогда собственные функции и при наличии вырождения будут удовлетворять условиям

$$\int \psi^*_{ml}(\xi)\,\psi_{nk}(\xi)\,d\xi = \delta_{mn}\delta_{lk}. \tag{9,11}$$

Два других свойства собственных функций операторов, имеющих дискретный спектр, можно записать в виде

$$\psi(\xi) = \sum_{n,l} a_{nl}\psi_{nl}(\xi), \tag{9,12}$$

где

$$a_{nl} = \int \psi(\xi)\,\psi^*_{nl}(\xi)\,d\xi,$$

$$\sum_{n,l} \psi^*_{nl}(\xi')\,\psi_{nl}(\xi) = \delta(\xi' - \xi). \tag{9,13}$$

Исключительная важность собственных значений линейных самосопряженных операторов, используемых в квантовой механике, состоит в том, что они определяют возможные значения соответствующих величин при их измерении. Если состояние системы описывается волновой функцией, совпадающей с одной из собственных функций ψ_n оператора $\hat{F}$, то в этом состоянии физическая величина F имеет определенное значение. Поэтому при ее измерении в этом состоянии мы должны получить с достоверностью значение F_n. Если же волновая функция ψ не совпадает ни с одной из собственных функций ψ_n оператора $\hat{F}$, то в этом состоянии физическая величина F не имеет определенного значения. При повторных измерениях физической величины F в одном и том же состоянии ψ мы будем получать различные значения F_n. Повторяя многократно эти измерения, мы сможем определить среднее значение $\langle F\rangle$ этой величины в данном состоянии. Это среднее значение должно совпадать со значением, полученным из соотношения

$$\langle F\rangle = \int \psi^* F\psi \, d\xi. \tag{9,14}$$

Используя свойство полноты системы собственных функций оператора $\hat{F}$, можно представить ψ в виде линейной комбинации

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n. \tag{9,15}$$

Подставляя (9,15) в (9,14) и используя уравнение

$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n$$

и условие ортонормируемости системы функций ψ_n, находим

$$\langle F\rangle = \sum_n F_n |a_n|^2. \tag{9,16}$$

Таким же образом из условия нормировки функции находим

$$1 = \int \psi^*\psi \, d\xi = \sum_n |a_n|^2. \tag{9,17}$$

Равенство (9,17) называется *условием полноты* системы собственных функций ψ_n, так как оно служит критерием того, что эта система собственных функций достаточна для представления с помощью (9,15) любой другой функции, без добавления к системе какой-либо линейно независимой функции, не являющейся собственной функцией оператора $\hat{F}$.

Равенства (9,16) и (9,17) позволяют утверждать, что квадрат модуля коэффициента a_n в (9,15) определяет вероятность того, что в результате измерения физической величины F в состоянии ψ мы получим значение F_n.

§ 10. Свойства собственных функций операторов, имеющих непрерывный спектр

Исследуем свойства собственных функций ψ_F операторов, имеющих непрерывный спектр собственных значений. В этом случае собственные функции удовлетворяют уравнению

$$\hat{F}\psi_F = F\psi_F. \tag{10,1}$$

Собственные функции непрерывного спектра нельзя перенумеровать числами. Они характеризуются значением самой физической величины F в этом состоянии, поэтому можно сказать, что собственные функции зависят от F как от параметра:

$$\psi_F(\xi) = \psi(F; \xi).$$

Функции ψ_F нельзя нормировать обычным образом, так как интеграл $\int |\psi_F|^2 d\xi$ расходится. Расходимость этого интеграла связана с тем обстоятельством, что $|\psi_F(\xi)|^2$ не обращается быстро в нуль на бесконечности. В этом случае вероятность обнаружения частицы в любом конечном объеме пространства бесконечно мала по сравнению с вероятностью ее обнаружения в остальной бесконечно большой части пространства. Следовательно, если частица находится в состоянии ψ_F, то она совершает неограниченное (инфинитное) движение во всем пространстве, и это движение характеризуется определенным значением физической величины F. Примером такого состояния является состояние свободного движения частицы с определенным импульсом, которое описывается плоской волной

$$\psi_p(r) = A \exp\left\{i \frac{pr}{\hbar}\right\}.$$

Совокупность собственных функций $\psi_F(\xi)$ образует полную систему функций, т. е. любая функция ψ, зависящая от тех же переменных, может быть представлена в виде линейной суперпозиции состояний, в которых физическая величина F имеет определенное значение. В связи с непрерывным характером спектра собственных значений такая линейная комбинация будет изображаться интегралом

$$\psi(\xi) = \int a_F \psi_F(\xi)\, dF. \tag{10,2}$$

Собственные функции ψ_F операторов с непрерывным спектром можно выбрать так, чтобы

$$|a_F|^2 dF$$

определяло вероятность того, чтобы в состоянии ψ физическая величина F имела значение, лежащее в интервале F, $F + dF$.

Тогда условие полноты собственных функций ψ_F сводится к равенству

$$\int \psi^*(\xi)\,\psi(\xi)\,d\xi = \int a_F^* a_F\,dF = 1, \tag{10,3}$$

которое соответствует равенству (9,17) для функций дискретного спектра. Подставляя в первый интеграл значение $\psi^*(\xi)$ из (10,2) и меняя порядок интегрирования, получаем равенство

$$\int a_F^* \left\{ \int \psi(\xi)\,\psi_F^*(\xi)\,d\xi - a_F \right\} dF = 0,$$

для выполнения которого необходимо, чтобы

$$a_F = \int \psi(\xi)\,\psi_F^*(\xi)\,d\xi. \tag{10,4}$$

Таким образом, правило вычисления коэффициентов a_F совпадает с правилом нахождения коэффициентов a_n для случая дискретного спектра.

Подставим в (10,4) значение $\psi(\xi)$ из (10,2), тогда получим равенство

$$a_F = \int a_{F'}\psi_{F'}(\xi)\,\psi_F^*(\xi)\,d\xi\,dF'.$$

Чтобы это равенство выполнялось при произвольных значениях коэффициентов a_F, необходимо

$$\int \psi_{F'}(\xi)\,\psi_F^*(\xi)\,d\xi = \delta(F' - F). \tag{10,5}$$

Соотношение (10,5) и является условием нормировки собственных функций непрерывного спектра, обеспечивающим возможность интерпретации $|a_F|^2\,dF$ как вероятности обнаружить значение физической величины F в интервале F, $F + dF$. Из (10,5) следует, что при $F \neq F'$ собственные функции операторов с непрерывным спектром ортогональны, при $F = F'$ интеграл (10,5) расходится.

Правило нормировки (10,5) собственных функций операторов с непрерывным спектром носит название *нормировки на дельта-функцию*. Формула (10,5) заменяет в этом случае условие ортонормировки (9,5) собственных функций дискретного спектра.

Приведем в качестве примера нормированные на дельта-функцию собственные функции оператора импульса

$$\psi_p(r) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(i\frac{pr}{\hbar}\right).$$

Используя формулу $\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}dx = 2\pi\delta(k)$ (см. мат. дополн. А), легко убедиться, что эти функции удовлетворяют условию нормировки

$$\int \psi^*_{p'}(r)\,\psi_p(r)\,d\tau = \delta(p-p').$$

Оператор координаты $\hat{r} = r$ также имеет непрерывный спектр. В этом можно убедиться, если мы вспомним, что действие оператора координаты на функцию сводится к простому умножению этой функции на r. Таким образом, согласно общему правилу (8,5), собственные значения и собственные функции оператора координаты определятся из уравнения

$$\hat{r}\psi_{r'}(r) = r'\psi_{r'}(r).$$

Это уравнение имеет решения при произвольных значениях r', при этом нормированные к дельта-функции решения совпадают с дельта-функцией, т. е.

$$\psi_{r'}(r) = \delta(r-r').$$

Коэффициенты $a_{r'}$ разложения произвольной нормированной функции ψ по собственным функциям оператора координаты

$$\psi(r) = \int a_{r'}\psi_{r'}(r)\,d\tau'$$

определяются по общему правилу (10,4):

$$a_{r'} = \int \psi(r)\,\delta(r-r')\,d\tau = \psi(r').$$

Следовательно, вероятность обнаружения частицы в объеме $d\tau$ равна

$$|a_r|^2\,d\tau = |\psi(r)|^2\,d\tau,$$

что уже отмечалось в § 4.

Кроме соотношения (10,5), собственные функции непрерывного спектра удовлетворяют еще одному соотношению, которое аналогично соотношению (9,8) для функций дискретного спектра. Для вывода этого соотношения подставим (10,4) в (10,2). Тогда получим равенство

$$\psi(\xi) = \int \psi(\xi')\,\psi^*_F(\xi')\,\psi_F(\xi)\,d\xi'\,dF.$$

Чтобы это равенство выполнялось для произвольных функций $\psi(\xi)$, необходимо

$$\int \psi^*_F(\xi')\,\psi_F(\xi)\,dF = \delta(\xi'-\xi). \qquad (10,6)$$

Хотя собственные функции ψ_F операторов с непрерывным спектром нельзя нормировать обычным условием, как функции дискретного спектра, можно с помощью ψ_F образовать новые величины — *«собственные дифференциалы»* (волновые пакеты), которые будут обладать свойствами

собственных функций дискретного спектра. Собственные дифференциалы определяются равенством

$$\Delta_k\psi(\xi) = \int_{F_k}^{F_k+\Delta F_k} \psi_F(\xi)\, dF, \tag{10,7}$$

где ΔF_k — конечный, но сколько угодно малый интервал между двумя значениями F_k и F_{k+1} физической величины. Можно показать, что собственные дифференциалы, относящиеся к разным промежуткам, обладают свойством ортогональности, т. е.

$$\int (\Delta_k\psi(\xi))^* (\Delta_l\psi(\xi))\, d\xi = 0, \text{ если } l \neq k.$$

Далее, собственные дифференциалы можно нормировать так, чтобы

$$\lim_{\Delta F_k \to 0} \frac{1}{\Delta F_k} \int |\Delta_k\psi(\xi)|^2\, d\xi = 1.$$

Однако введение собственных дифференциалов очень усложняет практическое использование теории, поэтому собственные функции непрерывного спектра обычно нормируют на дельта-функцию.

Наконец, третий способ вычислений с собственными функциями непрерывного спектра состоит в искусственном превращении непрерывного спектра в дискретный путем определения этих функций в произвольно большом, но конечном кубе объема L^3, с требованием условий периодичности с периодом L по каждой из трех осей координат. Переходя в итоге к пределу $L \to \infty$, получим результаты, совпадающие с теми, которые получаются при других нормировках.

Существуют операторы, которые обладают как дискретным, так и непрерывным спектром. Собственные функции непрерывного спектра в этом случае ортогональны собственным функциям дискретного спектра. Свойства функций каждого типа совпадают с рассмотренными выше, за исключением того, что в этом случае полную систему функций образует совокупность собственных функций обоих спектров вместе. Поэтому разложение произвольной волновой функции по собственным функциям такого оператора имеет вид

$$\psi(\xi) = \sum_n a_n\psi_n(\xi) + \int a_F\psi_F(\xi)\, dF,$$

где сумма берется по всему дискретному, а интеграл по всему непрерывному спектру. Если функция $\psi(\xi)$ нормирована к единице, то выполняется условие полноты собственных функций

$$\sum_n |a_n|^2 + \int |a_F|^2\, dF = 1.$$

Соотношения (9,8) и (10,5) в этом случае заменяются соотношением

$$\sum_n \psi_n^*(\xi')\,\psi_n(\xi) + \int \psi_F^*(\xi')\,\psi_F(\xi)\,dF = \delta(\xi' - \xi).$$

§ 11. Условия, при которых несколько физических величин могут иметь определенные значения в одном состоянии

В предыдущих параграфах было показано, что если волновая функция некоторого состояния системы совпадает с собственной функцией оператора $\hat{F}$, то в этом состоянии физическая величина F имеет определенное значение. Очевидно, что если волновая функция некоторого состояния является одновременно собственной функцией нескольких операторов, то в этом состоянии имеют определенные значения все физические величины, соответствующие этим операторам.

Например, в состоянии свободного движения, описываемого волновой функцией

$$\psi_p(\boldsymbol{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(i\frac{\boldsymbol{pr}}{\hbar}\right),$$

определенное значение имеют импульс $\boldsymbol{p}$ и кинетическая энергия $p^2/2\mu$, так как эта функция одновременно является собственной функцией оператора импульса $\hat{\boldsymbol{p}}$ и оператора кинетической энергии $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$. Однако в этом состоянии не имеют определенного значения квадрат углового момента и его проекции на декартовы оси координат, так как функция $\psi_p(\boldsymbol{r})$ не является собственной функцией соответствующих операторов. В гл. VI мы покажем, что возможны и такие состояния свободного движения, в которых одновременно имеют определенное значение кинетическая энергия, квадрат углового момента и одна из его проекций. Однако при этом импульс частицы не будет иметь определенного значения.

Итак, в зависимости от состояния системы те или иные физические величины могут иметь определенные значения. Опыт, однако, показывает, что имеются и такие физические величины, которые одновременно не имеют определенных значений ни в одном из состояний системы. Эта особенность некоторых физических величин, отражающая объективные закономерности атомных явлений (т. е. свойства микрообъектов и их взаимодействий между собой и окружающими телами), должна отражаться в свойствах операторов квантовой механики. Перейдем к исследованию этих свойств.

Покажем, что если две физические величины F и M одновременно могут иметь определенные значения, то их операторы должны коммутировать. Из предыдущего следует, что утверждение о том, что физические величины F_n и M_n имеют определенные значения в одном состоянии, эквивалентно утверждению о том, что функция ψ_n является собственной функцией операторов $\hat{F}$ и $\hat{M}$. На математическом языке это выражается равенствами

$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n,$$

$$\hat{M}\psi_n = M_n\psi_n.$$

Умножим первое из этих уравнений слева на оператор $\hat{M}$, а второе уравнение на $\hat{F}$ и вычтем из первого полученного уравнения второе. Тогда, учитывая, что F_n и M_n являются числами, которые можно переставлять, находим

$$(\hat{M}\hat{F} - \hat{F}\hat{M})\,\psi_n = (F_nM_n - M_nF_n)\,\psi_n = 0. \qquad (11,1)$$

Поскольку произвольную функцию можно представить в виде линейной комбинации собственных функций ψ_n, то, учитывая (11,1), имеем

$$(\hat{M}\hat{F} - \hat{F}\hat{M})\,\psi = \sum_n a_n (\hat{M}\hat{F} - \hat{F}\hat{M})\,\psi_n = 0. \qquad (11,2)$$

Равенство (11,2) выражает свойство коммутации операторов $\hat{F}$ и $\hat{M}$, которое можно записать в виде операторного равенства

$$\hat{M}\hat{F} - \hat{F}\hat{M} = 0. \qquad (11,3)$$

Операторное равенство (11,3) обозначает, что результат действия операторов правой и левой частей равенства на произвольную функцию ψ одинаков.

Итак, мы доказали, что, для того чтобы физические величины могли иметь одновременно определенные значения в одном состоянии, операторы этих величин должны коммутировать.

Следует, однако, отметить, что в особых состояниях несколько физических величин могут иметь одновременно некоторые избранные значения даже в том случае, когда их операторы не коммутируют. Так, например, в состояниях с угловым моментом, равным нулю, равны нулю одновременно и все три его проекции, хотя операторы проекций углового момента не коммутируют между собой (см. (7,13)). В общем же случае, при отличном от нуля угловом моменте, три его проекции не имеют одновременно определенных значений. В связи с этим никогда нельзя говорить об определенном направлении вектора углового момента в пространстве. Одновременно могут иметь определенные значения только квадрат момента количества движения (т. е. длина вектора $\boldsymbol{L}$) и одна из его проекций, например L_z, так как операторы этих величин коммутируют $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$. Для «наглядной» иллюстрации свойств углового момента можно сказать, что вектор углового момента, абсолютная величина которого $|\boldsymbol{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, всегда прецессирует во-

круг некоторого направления (например, вокруг оси z) так, что проекция на это направление равна $\hbar m$, где $m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l$, а средние значения двух других проекций равны нулю ($\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$). При этом следует иметь в виду, что эта «наглядная» картина является иллюстрацией и не отражает полностью свойств углового момента.

Можно доказать и обратную теорему: если два оператора $\hat{F}$ и $\hat{M}$ коммутируют, то они имеют общую систему собственных функций. Доказательство этой теоремы особенно простое, если оба оператора имеют систему невырожденных собственных значений. Пусть имеется равенство (11,3) и ψ_n образуют полную систему собственных функций оператора $\hat{M}$, т. е. $\hat{M}\psi_n = M_n\psi_n$, тогда, действуя слева на это уравнение оператором $\hat{F}$ и используя (11,3), находим

$$\hat{M}(\hat{F}\psi_n) = M_n(\hat{F}\psi_n).$$

Из последнего равенства следует, что функция $\hat{F}\psi_n$ является собственной функцией оператора $\hat{M}$, соответствующей собственному значению M_n. Так как собственные значения функции оператора $\hat{M}$ по условию не вырождены, то функция $\hat{F}\psi_n$ может отличаться от собственной функции ψ_n этого оператора только числовым множителем. Если обозначить этот множитель через F_n, то должно выполняться равенство

$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n,$$

которое и указывает, что функции ψ_n являются собственными функциями оператора $\hat{F}$.

Если операторы имеют вырожденные собственные значения, то собственные функции ψ_{nk} оператора $\hat{M}$, вообще говоря, не будут собственными функциями коммутирующего с ним оператора $\hat{F}$. Однако можно показать, что и в этом случае можно всегда из функций ψ_{nk} составить такие линейные комбинации

$$\Phi_{nl} = \sum_k a_{lk}\psi_{nk},$$

которые будут собственными функциями оператора $\hat{F}$.

Если в состоянии ψ несколько физических величин имеют определенное значение, то одновременное измерение всех этих величин является совместным. Другими словами, одновременное измерение физических величин, соответствующих коммутирующим операторам, не приводит к взаимным помехам.

§ 12. Методы определения состояний квантовых систем

В предыдущих параграфах мы отмечали, что состояние квантовой системы определяется вспомогательной величиной — волновой функцией (или вектором состояния) ψ. Основным постулатом квантовой механики является утверждение, что задание

волновой функции полностью определяет все свойства системы в данном состоянии.

Перейдем теперь к исследованию вопроса о том, каким же образом можно определить волновую функцию, соответствующую данному состоянию. В классической физике состояние системы полностью определено заданием всех значений независимых физических величин, число которых равно удвоенному числу степеней свободы системы. Например, состояние движения одной частицы в каждый момент времени определяется указанием шести величин: трех координат радиуса-вектора и трех компонент импульса. Состояние системы, состоящей из N частиц, определяется заданием $6N$ величин.

Как мы видели в предыдущем параграфе, в квантовых системах не все физические величины могут иметь одновременно определенное значение. Например, в любом состоянии x и p_x не могут иметь определенных значений одновременно, так как операторы этих величин не коммутируют между собой. Поэтому в квантовой механике состояние системы, находящейся в определенных внешних условиях, зависящих от макроскопических параметров (объем, внешние поля и др.), характеризуется значениями независимых физических величин, которые могут иметь одновременно определенное значение. Другими словами, в квантовой механике состояние системы определяется значениями независимых физических величин, операторы которых взаимно коммутируют.

Так, состояние свободного движения можно определить несколькими способами. Простейшими из них являются:

а) задание трех компонент импульса p_x, p_y, p_z; в этом состоянии будет иметь определенное значение и энергия системы, но ее значение зависит от импульса, так как $E = p^2/(2\mu)$;

б) задание энергии частицы, квадрата углового момента и проекции углового момента на некоторое направление (см. § 35).

Число независимых физических величин, определяющих в квантовой механике состояние системы, называется *числом степеней свободы системы*. В общем случае число степеней свободы квантовых объектов определяется опытом. В некоторых квантовых системах число степеней свободы совпадает с числом степеней свободы соответствующей классической системы.

Если известны значения всех независимых физических величин, имеющих определенное значение в данном состоянии, то волновая функция этого состояния должна быть собственной функцией всех операторов, соответствующих этим физическим величинам. Например, если мы с помощью ускорителя сообщим частице импульс $\boldsymbol{p}$, то состояние свободного движения этой

частицы будет описываться плоской волной

$$\psi_p(r) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(i\frac{pr}{\hbar}\right),$$

так как функция $\psi_p(r)$ является собственной функцией оператора импульса, соответствующей собственному значению p. Если мы установили, что в некотором состоянии движения частицы ее угловой момент равен $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, а проекция углового момента $L_z = \hbar m$, то зависимость волновой функции от углов θ и φ будет выражаться с помощью сферической функции $Y_{lm}(\theta\varphi)$, зависимость от r определяется значением энергии в данном состоянии. В гл. VI мы познакомимся с конкретными примерами определения таких волновых функций.

Следует отметить, что состояния $\psi_{F'}$, имеющие определенные (F') значения физической величины F, соответствующей оператору с непрерывным спектром, не могут быть точно осуществлены. Практически можно лишь добиться того, чтобы система находилась в состоянии, в котором значения F лежат достаточно близко к F'. Таким образом, состояния, относящиеся к строго заданному собственному значению в непрерывном спектре, являются математической идеализацией. Эта идеализация весьма полезна, так как она значительно упрощает вычисления, однако в некоторых случаях (например, в строгой теории рассеяния) приходится от такой идеализации отказываться или прибегать к дополнительным гипотезам (адиабатическое включение и выключение взаимодействия в теории рассеяния).

Возможно, что ненормируемость собственных функций

$$\left(\int |\psi_F(\xi)|^2 d\xi = \infty\right)$$

операторов, имеющих непрерывный спектр, связана с неосуществимостью соответствующих состояний. Практически можно осуществить только состояния, в которых значение F лежит в некотором интервале F, $F + \Delta F$. Такие состояния описываются волновыми пакетами типа (10,7), которые можно нормировать.

Выбор независимых физических величин, используемых для определения состояния квантовой системы, зависит от свойств данной системы и ее состояния. К каждому набору независимых величин (используемых для определения состояния) будут относиться свои волновые функции, зависящие от соответствующих переменных. В качестве независимых переменных волновых функций могут быть выбраны координаты x, y, z либо импульсы p_x, p_y, p_z, либо другие наборы физических величин. Возможность описания состояний с помощью различного вида волновых функций будет исследована в гл. IV. Теперь же будем использовать для описания состояния квантовой системы только

функции, зависящие от координат (*координатное представление*).

В ряде случаев состояние квантовой системы может быть таким, что не имеют определенного значения все или некоторая часть независимых физических величин, необходимых для определения состояния. Таково, например, состояние свободного движения частицы, описываемое волновой функцией в виде волнового пакета (3,2). В этом состоянии $p_x = p_y = 0$, однако p_z не имеет определенного значения. В общем случае волновые функции таких состояний могут быть представлены в виде суперпозиции собственных функций некоторых операторов

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n + \int a_F \psi_F \, dF. \qquad (12,1)$$

Если состояние системы определяется только тремя степенями свободы, то волновая функция будет зависеть только от радиуса-вектора $\boldsymbol{r}$. В этом случае волновая функция может быть определена через измерения плотности вероятности в каждой точке пространства с точностью до фазового множителя, модуль которого равен единице. Действительно, поскольку

$$\rho(\boldsymbol{r}) = |\psi(\boldsymbol{r})|^2,$$

то

$$\psi(\boldsymbol{r}) = e^{i\alpha(\boldsymbol{r})}\sqrt{\rho(\boldsymbol{r})},$$

где $\alpha(\boldsymbol{r})$ — произвольная действительная функция $\boldsymbol{r}$.

Состояния квантовой системы, описываемые волновой функцией, называются *чистыми состояниями*. Они соответствуют максимально полным сведениям о квантовой системе.

Наконец, в квантовой механике возможны и такие состояния, которым нельзя сопоставить никакой волновой функции. Примером таких состояний могут быть состояния, задаваемые набором чисел $|a_n|^2$ и $|a_F|^2$, т. е. вероятностями состояний с определенными значениями соответствующих физических величин F. В этом случае нельзя построить функции ψ по типу (12,1), так как знание квадратов модулей коэффициентов a_n и a_F не дает фазовых соотношений между различными собственными функциями ψ_n, которые существенны в определении функции (12,1). Состояния, которым нельзя сопоставить волновую функцию, называют *смешанными состояниями*. В § 14 мы рассмотрим способы исследования смешанных состояний, базирующихся на введении *матрицы плотности*, которая позволяет вычислять средние значения и вероятности различных значений физических величин, характеризующих систему. В этой книге мы будем исследовать главным образом чистые состояния, т. е. состояния, ко-

торые описываются волновыми функциями, поэтому для краткости будем называть их просто *состояниями системы.*

Итак, состояния квантовых систем фиксируются определенными внешними условиями, зависящими от макроскопических параметров (внешние поля). Например, состояние свободного движения электрона с определенным значением импульса осуществляется в вакуумной трубке путем предварительного ускорения его электрическим полем. Каждому состоянию системы сопоставляется волновая функция. Вид волновой функции зависит от величин, имеющих определенное значение в данном состоянии. Волновая функция определяет возможные результаты различных взаимодействий системы, находящейся в таком фиксированном состоянии с другими телами. Измерение какой-либо физической величины в системе является одним из таких взаимодействий. Измерение всегда вызывает скачок системы в собственное состояние оператора той динамической переменной, измерение которой производилось. Результат измерения совпадает с собственным значением этого оператора.

Если при многократном измерении величины F в системе, которая перед каждым новым измерением переводится в исходное состояние, мы получаем одно значение, то мы говорим, что данная физическая величина имела определенное значение в состоянии, предшествующем измерению. Если же в результате повторных измерений, проводимых в одних и тех же условиях с одним и тем же начальным состоянием, мы получаем набор различных значений одной физической величины, то это указывает, что в таком состоянии эта физическая величина не имеет определенного значения. Волновая функция такого состояния позволяет вычислить вероятности измерений.

Проверка предсказаний квантовой механики, таким образом, осуществляется многократным повторением измерения в одних и тех же условиях. Следовательно, отражая объективные закономерности отдельной системы, находящейся в определенных макроскопических условиях, квантовая механика дает выводы, которые проверяются путем повторения большого числа тождественных опытов или путем проведения одного опыта с большой совокупностью одинаковых невзаимодействующих систем.

§ 13. Соотношение неопределенностей для физических величин

В § 11 отмечалось, что две физические величины не могут иметь одновременно определенные значения ни в одном состоянии, если их операторы не коммутируют. Покажем теперь, что знание перестановочных соотношений между двумя некоммутирующими операторами позволяет определить неравенство,

которому должны удовлетворять средние квадратичные отклонения этих величин от своих средних значений.

Пусть $\hat{K}$ и $\hat{F}$ — два самосопряженных оператора, удовлетворяющих перестановочному соотношению

$$[\hat{K}, \hat{F}] = i\hat{M}, \tag{13,1}$$

где $\hat{M}$ — также самосопряженный оператор. В частном случае при $\hat{K} = x$ и $\hat{F} = \hat{p}_x$ оператор $\hat{M}$ равен постоянной величине $\hbar$ (§ 7).

В произвольном состоянии ψ физические величины, соответствующие этим операторам, имеют средние значения, определяемые интегралами

$$\langle K \rangle = \int \psi^* \hat{K} \psi \, d\tau, \quad \langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi \, d\tau.$$

Введем теперь операторы

$$\widehat{\Delta K} = \hat{K} - \langle K \rangle, \quad \widehat{\Delta F} = \hat{F} - \langle F \rangle. \tag{13,2}$$

Подставляя эти выражения в (13, 1), мы убедимся, что новые операторы (13, 2) удовлетворяют тому же перестановочному соотношению, т. е.

$$[\widehat{\Delta K}, \widehat{\Delta F}] = i\hat{M}. \tag{13,3}$$

Рассмотрим далее вспомогательный интеграл, зависящий от произвольного действительного параметра α

$$I(\alpha) = \int |(\alpha \widehat{\Delta K} - i \widehat{\Delta F}) \psi|^2 \, d\tau \geqslant 0. \tag{13,4}$$

Пользуясь свойством самосопряженности операторов $\widehat{\Delta K}$ и $\widehat{\Delta F}$, преобразуем этот интеграл к виду

$$I(\alpha) = \int \psi^* (\alpha \widehat{\Delta K} + i \widehat{\Delta F})(\alpha \widehat{\Delta K} - i \widehat{\Delta F}) \psi \, d\tau \geqslant 0.$$

Перемножая выражения, стоящие в скобках под знаком интеграла и используя перестановочное соотношение (13, 3), находим

$$(\alpha \widehat{\Delta K} + i \widehat{\Delta F})(\alpha \widehat{\Delta K} - i \widehat{\Delta F}) = \alpha^2 (\widehat{\Delta K})^2 + \alpha \hat{M} + (\widehat{\Delta F})^2.$$

Теперь, используя определение средних значений, преобразуем интеграл к виду

$$I(\alpha) = \langle (\Delta K)^2 \rangle \left[\alpha + \frac{\langle M \rangle}{2\langle (\Delta K)^2 \rangle}\right]^2 + \langle (\Delta F)^2 \rangle - \frac{\langle M \rangle^2}{4\langle (\Delta K)^2 \rangle} \geqslant 0. \tag{13,5}$$

Чтобы неравенство (13, 5) выполнялось при произвольных значениях параметра α, необходимо выполнение неравенства

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle \langle (\Delta K)^2 \rangle \geqslant \frac{1}{4} \langle M \rangle^2, \tag{13,6}$$

которое называют *соотношением неопределенностей* для физических величин F и K.

В частности, при $\hat{K} = x$ и $\hat{F} = \hat{p}_x$ получаем хорошо известное *соотношение неопределенностей Гайзенберга* (1927 г.)

$$\langle (\Delta p_x)^2 \rangle \langle (\Delta x)^2 \rangle \geqslant \frac{\hbar^2}{4}. \qquad (13,7)$$

Из (13,7) следует, что если в некотором состоянии импульс имеет определенное значение ($\langle (\Delta p_x)^2 \rangle = 0$), то координата x в этом состоянии совершенно неопределенна ($\langle (\Delta x)^2 \rangle = \infty$); наоборот, если точно определена координата, то полностью неопределен импульс.

Согласно неравенству (13,7), микрочастица не может находиться в состоянии строгого покоя, который характеризуется значениями $\Delta x = \Delta p_x = 0$. Возможны состояния, в которых обе величины не являются определенными (волновой пакет), и тогда неопределенности значений этих величин будут связаны неравенством (13,7).

Соотношение неопределенностей часто используют для оценки среднего значения кинетической энергии частицы, которая движется в некотором ограниченном объеме пространства. В этом случае можно положить $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$; тогда $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$, $\langle (\Delta p)^2 \rangle = \langle p^2 \rangle$. Если a — линейный размер объема, то

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{8ma^2}.$$

При выводе (13,6) предполагалось, что самосопряженные операторы $\hat{F}$ и $\hat{K}$ определены на одном и том же множестве функций (см. § 7). Если не учитывать это важное обстоятельство, то можно, например, прийти к неправильному утверждению о том, что связь неопределенностей азимутального угла φ и проекции углового момента L_z определяется из формального равенства $[\varphi, L_z] = i\hbar$. В действительности в этом равенстве φ не является оператором, сопряженным L_z. Оператор L_z является самосопряженным оператором только на множестве функций $\psi(\varphi)$, периодических с периодом 2π. Азимутальная переменная φ не является оператором на этом множестве функций, так как функции $\varphi\psi(\varphi)$ не принадлежат этому множеству.

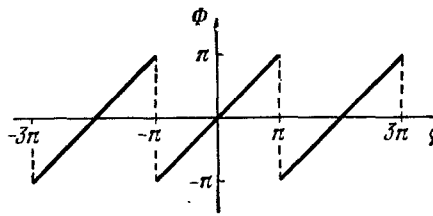


Рис. 2. Периодическая фазовая переменная.

Оператор, канонически сопряженный L_z, должен быть периодической функцией φ. В качестве такой функции можно выбрать

разрывную периодическую фазовую переменную $\Phi(\varphi)$, изображенную на рис. 2.

Как показано в работах [2, 3], в этом случае

$$[\Phi, \hat{L}_z] = i\hbar\left\{1 - 2\pi \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta[\varphi - (2n+1)]\right\}.$$

Тогда если определить, согласно Джадж [4], неопределенность азимутального угла равенством

$$\langle(\Delta\varphi)^2\rangle = \min\left\{\int_{-\pi}^{\pi} \varphi^2 |\psi(\varphi + \varphi')|^2 \, d\varphi\right\},$$

то имеет место соотношение неопределенностей

$$\langle(\Delta L_z)^2\rangle \langle(\Delta\varphi)^2\rangle \geqslant \frac{\hbar^2}{4}\left[1 - \frac{3}{\pi^2}\langle(\Delta\varphi)^2\rangle\right]^2, \qquad (13,8)$$

из которого, при $\langle(\Delta L_z)^2\rangle \to 0$, следует $\langle(\Delta\varphi)^2\rangle \to \pi/\sqrt{3}$, что соответствует равномерному распределению азимутального угла. При $\langle(\Delta\varphi)^2\rangle \ll \pi^2$ условие периодичности несущественно и (13,8) сводится к неравенству

$$\langle(\Delta L_z)^2\rangle \langle(\Delta\varphi)^2\rangle \geqslant \hbar^2/4,$$

если $\langle(\Delta\varphi)^2\rangle \ll \pi^2$.

В работе Каррузерса и Нито [5] в качестве оператора предлагается выбрать $\sin\varphi$ или $\cos\varphi$. В этом случае из коммутационных соотношений

$$[\sin\varphi, \hat{L}_z] = i\hbar\cos\varphi, \quad [\cos\varphi, \hat{L}_z] = -i\hbar\sin\varphi$$

следуют неравенства

$$\langle(\Delta L_z)^2\rangle \langle(\Delta\sin\varphi)^2\rangle \geqslant \frac{\hbar^2}{4}\langle(\cos\varphi)^2\rangle,$$

$$\langle(\Delta L_z)^2\rangle \langle(\Delta\cos\varphi)^2\rangle \geqslant \frac{\hbar^2}{4}\langle(\sin\varphi)^2\rangle.$$

В общем случае, зная перестановочные соотношения между операторами любых двух физических величин, можно с помощью (13,6) получить соответствующее соотношение неопределенностей для этих величин.

Неравенство (13,6) должно выполняться в произвольном состоянии для двух величин, операторы которых не коммутируют. Определим теперь те состояния, в которых это неравенство заменяется равенством. Полагая в (13,4)

$$\alpha = -\frac{\langle M\rangle}{2\langle(\Delta K)^2\rangle}$$

и учитывая (13,5), имеем

$$\int \left| \left(\frac{\langle M \rangle \widehat{\Delta K}}{2\langle (\Delta K)^2 \rangle} + i\widehat{\Delta F} \right) \psi \right|^2 d\tau = \langle (\Delta F)^2 \rangle - \frac{\langle M \rangle^2}{4\langle (\Delta K)^2 \rangle} \geqslant 0. \quad (13,9)$$

Из (13,9) следует, что знак равенства в (13,6) будет иметь место в состояниях ψ, удовлетворяющих уравнению

$$\left(\frac{\langle M \rangle \widehat{\Delta K}}{2\langle (\Delta K)^2 \rangle} + i\widehat{\Delta F} \right) \psi = 0. \quad (13,10)$$

Рассмотрим явный вид этого уравнения для случая координаты x и проекции импульса p_x. В этом случае $\widehat{\Delta K} = x - x_0$, $M = \hbar$, $\widehat{\Delta F} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - p_0$. Следовательно, уравнение (13,10) переходит в дифференциальное уравнение

$$\left(\frac{x - x_0}{2\langle (\Delta x)^2 \rangle} + \frac{\partial}{\partial x} + \frac{ip_0}{\hbar} \right) \psi(x) = 0.$$

Оно имеет решение

$$\psi(x) = [2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle]^{-1/4} \exp\left\{ -\frac{(x - x_0)^2}{4\langle (\Delta x)^2 \rangle} + \frac{ip_0 x}{\hbar} \right\}. \quad (13,11)$$

В состоянии, описываемом функцией (13, 11), произведение неопределенностей имеет наименьшее значение, т. е.

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p_x)^2 \rangle = \hbar^2/4.$$

В классической физике предполагается, что в любом состоянии в каждый данный момент частица имеет определенные значения координаты x и импульса p_x. Мы видим, что в квантовой механике такое утверждение оказывается неправильным. Классические понятия координаты и импульса имеют ограниченную применимость к объектам микромира. Соотношение неопределенностей (13,7) указывает на пределы применимости этих понятий. Оказывается, что используемое в классической физике определение импульса как величины

$$\boldsymbol{p} = \mu \frac{d\boldsymbol{r}}{dt}$$

неприменимо к атомным и ядерным объектам. *Понятие импульса в квантовой механике относится в целом ко всему состоянию движения частицы.* Поэтому импульс частицы не является функцией координат. С помощью квантовой механики мы можем вычислить среднее значение импульса в любом состоянии движения или вероятность некоторого значения импульса в данном состоянии движения. Измеряется импульс в квантовых системах путем измерения кинетической энергии движения частицы или путем исследования дифракционной

картины, образуемой при прохождении потока частиц через периодические структуры.

Итак, с точки зрения квантовой механики используемое в классической физике понятие импульса частицы в определенном месте пространства столь же ограничено, как и понятие частоты периодического процесса в данный момент времени.

Вследствие малости постоянной $\hbar$ соотношение неопределенностей (13,7) существенно только для микросистем. В гл. III мы увидим, что при некоторых условиях (квазиклассическое приближение) квантовомеханическое описание сравнительно мало отличается от классического, и можно приближенно говорить об импульсе как функции координат.

В классической физике x и p_x называют *канонически сопряженными* величинами. Операторы квантовой механики, соответствующие канонически сопряженным величинам классической механики, не коммутируют между собой. Согласно Н. Бору, каждая физическая величина вместе со своей канонически сопряженной образует *пару дополнительных величин* (например, x и p_x). При этом в любом состоянии квантовых систем из каждой пары таких величин определенное значение может иметь только одна из них, либо обе не имеют определенного значения. В связи с этим утверждается, что описание состояния в квантовой механике распадается на два взаимно исключающих класса, которые являются дополнительными друг к другу в том смысле, что их совокупность могла бы дать в классическом понимании полное описание состояния системы (*принцип дополнительности Бора* (1928 г.)).

Принцип дополнительности некоторыми физиками отождествляется с идеалистическими толкованиями квантовой механики. Согласно идеалистической концепции принцип дополнительности отражает не объективные свойства микросистем, а определяется условиями измерения. При этом, преувеличивая роль измерительного прибора, некоторые доходят до утверждения, что без прибора нет и объекта. Конечно, измерение физических величин в определенном состоянии нарушает это состояние. Все явления природы взаимосвязаны между собой. Результат измерения зависит как от свойств измерительного прибора, так и от свойств измеряемого объекта. Однако, исследуя квантовую систему (объект) разнообразными приборами, мы имеем возможность все более полно изучить свойства самого объекта и использовать эти свойства для практических целей. Математический аппарат квантовой механики отражает реальные свойства микрообъектов, которые проявляются в их взаимодействии между собой и макроскопическими системами. Из соотношения неопределенностей (13,7) следует, что если в некотором состоянии одна из величин x или p_x имеет определенное значение, то

вторая остается полностью неопределенной. Однако из-за ограниченности энергии и объема системы невозможны значения $\langle (\Delta p_x)^2 \rangle = \infty$ или $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \infty$. Поэтому практически нельзя реализовать состояния, в которых $\langle (\Delta x^2) \rangle$ либо $\langle (\Delta p_x)^2 \rangle$ равнялись бы нулю.

§ 14*. Описание состояний с помощью матрицы плотности

Если система находится в смешанном состоянии, т. е. в состоянии, которому нельзя сопоставить волиовую функцию, то это значит, что мы «приготавливаем» состояние, не определив максимально возможное число независимых физических величин, знание которых необходимо для полного описания с помощью волновой функции. Например, состояние неполяризованного пучка фотонов относится к смешанному состоянию, которому нельзя сопоставить волновую функцию.

Смешанное состояние можно рассматривать как некогерентную смесь чистых состояний $\psi^{(i)}$ со статистическим весом $W(i)$. Здесь $W(i)$ — действительные положительные числа, удовлетворяющие соотношению $\sum W(i) = 1$. Словами «некогерентная смесь» при этом выражается то, что при вычислении среднего значения $\overline{\langle L \rangle}$ какой-либо физической величины L в смешанном состоянии необходимо определить значения этой величины в чистых состояниях $\psi^{(i)}$, т. е. вычислить

$$\langle L^{(i)} \rangle = \int \psi^{*(i)} \hat{L} \psi^{(i)} \, d\tau, \tag{14,1}$$

и полученные величины усреднить, используя статистический вес $W(i)$; тогда *)

$$\overline{\langle L \rangle} = \sum_i W(i) \langle L^{(i)} \rangle. \tag{14,2}$$

Рассмотрим теперь чистые состояния, которые определяются конечным числом собственных функций некоторого оператора. Например, поляризация света определяется двумя состояниями поляризации ψ_1 и ψ_2, соответствующими двум взаимно перпендикулярным линейным поляризациям или двум круговым. Состояния с определенной проекцией углового момента $\boldsymbol{L}$ на направление оси z определяются $2l+1$ различными функциями ψ_m, соответствующими разным значениям $L_z = \hbar m$.

В таких случаях произвольное чистое состояние $\psi^{(i)}$ изображается линейной суперпозицией

$$\psi^{(i)} = \sum_n a_n^{(i)} \psi_n, \quad \sum_n a_n^{*(i)} a_n^{(i)} = 1. \tag{14,3}$$

*) Здесь и ниже для изображения квантовомеханического среднего используется символ $\langle \cdots \rangle$, а статистическое усреднение изображается чертой над соответствующим выражением.

Подставляя (14,3) в (14,1), мы убедимся, что квантовомеханическое среднее значение в этом состоянии величины L, соответствующей оператору $\hat{L}$, будет находиться по правилу

$$\langle L^{(i)}\rangle = \sum_{nn'} L_{nn'} a_n^{*(i)} a_{n'}^{(i)}, \tag{14,4}$$

где (см. § 28 и мат. дополн. В)

$$L_{nn'} = \int \psi_n^* \hat{L} \psi_{n'}\, d\tau \tag{14,5}$$

— матричные элементы, определяемые собственными функциями ψ_n и оператором $\hat{L}$. Теперь с помощью (14,2) находим

$$\overline{\langle L\rangle} = \sum_i W(i) \sum_{nn'} L_{nn'} a_n^{*(i)} a_{n'}^{(i)}. \tag{14,6}$$

Введем далее матрицу с матричными элементами

$$\rho_{n'n} = \sum_i W(i)\, a_n^{*(i)} a_{n'}^{(i)}. \tag{14,7}$$

Тогда, учитывая правило умножения матриц, равенство (14,6) можно записать в виде

$$\overline{\langle L\rangle} = \sum_{nn'} L_{nn'} \rho_{n'n} = \sum_n (L\rho)_{nn},$$

или более кратко

$$\overline{\langle L\rangle} = \mathrm{Sp}\,(L\rho) = \mathrm{Sp}\,(\rho L), \tag{14,8}$$

где знаком «Sp» (шпур) обозначена сумма диагональных элементов матрицы, образованной произведением матрицы L с матричными элементами (14,5), и матрицы ρ с матричными элементами (14,7). Матрица ρ является квадратной, обычно она называется *матрицей плотности*, определяющей данное смешанное состояние. Матрица плотности впервые была введена в работах Ландау [6] и Неймана [7].

Зная матрицу плотности ρ, можно вычислить среднее значение любой физической величины, характеризующей систему (например, состояние поляризации). Следовательно, смешанное состояние системы может быть описано с помощью матрицы плотности ρ.

Равенство (14,8) можно рассматривать как определение матрицы плотности. Оно позволяет путем измерения средних значений некоторых величин в смешанном состоянии найти матрицу плотности данного состояния, т. е. определить все (вообще говоря, комплексные) элементы этой матрицы. Число строк и столбцов в матрице плотности соответствует числу независимых состояний, используемых для характеристики чистого состояния в (14,3). Это число может быть в некоторых случаях и бесконеч-

ным (см. ниже). Состояние поляризации фотонов, протонов и нейтронов характеризуется двумя функциями, следовательно, $N = 2$. В частности, при отсутствии поляризации матрица плотности диагональна и имеет вид $\rho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$.

Комплексная квадратная матрица с N строчками имеет N^2 комплексных элементов. Однако не все эти элементы являются независимыми. Из условия действительности средних значений (14,8) следует эрмитовость матрицы плотности, т. е.

$$\rho_{n'n} = \rho^*_{nn'}. \tag{14,9}$$

Далее из условия, чтобы единичный оператор имел среднее значение, равное 1, находим условие нормировки матрицы плотности

$$\mathrm{Sp}\,\rho = 1, \tag{14,10}$$

которое получается из (14,8), если мы учтем, что при $L = 1$ матрица

$$L_{nn'} = \delta_{nn'}.$$

Условие (14,9) сводит N^2 комплексных элементов к N^2 независимым действительным параметрам. Условие (14,10) уменьшает число независимых действительных параметров до $N^2 - 1$.

Итак, если в квантовой системе возможно N независимых чистых состояний, то определение произвольного смешанного ее состояния сводится к измерению $N^2 - 1$ независимых величин, которые полностью определяг матрицу плотности этого состояния. Например, состояние поляризации нейтронов ($N = 2$) полностью определится вектором поляризации $\boldsymbol{P}$ (три независимых параметра) (см. § 110).

В случае чистых состояний в сумме (14,2) сохранится только одно слагаемое (например, i-е), тогда

$$\overline{\langle L \rangle} = \langle L^{(i)} \rangle = \sum_{nn'} L_{nn'} a_n^{*(i)} a_{n'}^{(i)}.$$

Следовательно, матрица плотности чистых состояний

$$\rho_{n'n} = a_n^{*(i)} a_{n'}^{(i)}.$$

При учете нормировки $\sum_n a_n^{*(i)} a_n^{(i)} = 1$ получаем

$$(\rho^2)_{mn} = \rho_{mn}.$$

Это равенство является необходимым и достаточным условием чистых состояний.

Выше мы рассматривали матрицу плотности для состояний поляризации или других состояний, определяющихся конечным

числом собственных функций некоторого оператора. В более общем случае матрица плотности характеризует произвольное состояние любой системы, являющейся частью большой системы.

Как уже указывалось раньше, вследствие взаимосвязи физических явлений, понятие изолированной системы является идеализацией. Все реальные системы являются частью больших систем, и их состояния описываются матрицей плотности. Покажем это на примере простейшего случая — изолированной системы, состоящей из двух подсистем ξ и x. Буквами ξ и x здесь и далее обозначаются полные наборы координат (включая спины) соответствующих подсистем. Полная система изолирована, и ее состояние описывается волновой функцией $\psi(\xi, x)$. Если подсистемы взаимодействуют между собой, то эту функцию нельзя представить в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от x, а другая только от ξ. Если, например, функции $\varphi_s(x)$ образуют полную ортонормированную систему собственных функций некоторого оператора $\hat{S}_x$, действующего на координаты подсистемы x, то

$$\psi(\xi, x) = \sum_s \Phi_s(\xi)\,\varphi_s(x). \tag{14,11}$$

В общем случае эта сумма содержит более одного слагаемого, поэтому состояние подсистемы не может описываться волновой функцией, зависящей только от координат этой подсистемы.

Если L — некоторая физическая величина, относящаяся к подсистеме x, то соответствующий ей оператор $\hat{L}_x$ действует только на переменные x. Согласно общему правилу (7,1), среднее значение величины L в состоянии (14,11) определяется интегралом

$$\langle L\rangle = \int \psi^*(\xi, x)\,\hat{L}_x\psi(\xi, x)\,dx\,d\xi. \tag{14,12}$$

Подставим (14,11) в (14,12), тогда можно написать

$$\langle L\rangle = \sum_{ss'} \rho_{ss'}\,\langle s'|\,L\,|s\rangle, \tag{14,13}$$

где

$$\langle s'|\,L\,|s\rangle \equiv \int \varphi^*_{s'}(x)\,\hat{L}_x\varphi_s(x)\,dx$$

— матричные элементы оператора $\hat{L}_x$, т. е. s-представление оператора $\hat{L}_x$ (см. § 28);

$$\rho_{ss'} \equiv \int \Phi^*_{s'}(\xi)\,\Phi_s(\xi)\,d\xi \tag{14,14}$$

— матричные элементы матрицы плотности в s-представлении.

Формула (14,13) совпадает с формулой (14,8). Непосредственно из определения (14,14) следует эрмитовость матрицы

плотности $\rho_{ss'} = \rho^*_{s's}$. Если оператор $\hat{S}_x$ имеет непрерывный спектр собственных значений, то в (14,11) и (14,13) надо суммы заменить интегралами. В этом случае матрица плотности (14,14) будет непрерывной функцией s и s', т. е. $\rho_{ss'} = \rho(ss')$.

Чтобы получить матрицу плотности как функцию координат подсистемы x (координатное представление (см. § 28)), перепишем (14,12) в виде

$$\langle L \rangle = \int \rho(xx') \langle x' | L_x | x \rangle \, dx \, dx',$$

где

$$\rho(xx') = \int \psi^*(x', \xi) \psi(x, \xi) \, d\xi \qquad (14,15)$$

— матричные элементы матрицы плотности в координатном представлении;

$$\langle x' | L_x | x \rangle = \hat{L}_x \delta(x' - x)$$

— матричные элементы оператора L_x в координатном представлении (см. § 28).

Подставляя (14,11) в (14,15) и учитывая (14,14), находим следующее выражение для матрицы плотности, характеризующей состояние малой части большой системы

$$\rho(xx') = \sum_{ss'} \rho_{ss'} \varphi^*_{s'}(x') \varphi_s(x). \qquad (14,16)$$

Весьма важным является применение матрицы плотности к малой части системы, которая находится в термодинамическом равновесии с окружающей средой (большой системой) при температуре Θ (в энергетических единицах). В этом случае матрица плотности или *статистический оператор* позволяет вычислять средние значения любых физических величин по каноническому ансамблю Гиббса.

Канонический ансамбль Гиббса представляет собой систему большого числа тождественных динамических подсистем с постоянным числом частиц N и постоянным объемом V. Подсистемы не взаимодействуют между собой и могут находиться в различных квантовых состояниях φ_s. Если φ_s являются собственными функциями гамильтониана системы, т. е. $(H(x) - E_s)\varphi_s(x) = 0$, то, согласно статистической механике, состояние подсистемы изображается суперпозицией состояний, соответствующих энергиям E_s с весом, пропорциональным больцмановскому множителю

$$Z^{-1}(\Theta, V, N) \exp\left(-\frac{E_s}{\Theta}\right).$$

Таким образом, в условиях статистического равновесия оператор $\rho_{ss'}$ определяется с помощью канонического распределения Гиббса

$$\rho_{ss'} = \delta_{ss'} Z(\Theta, V, N) \exp\left(-\frac{E_s}{\Theta}\right). \qquad (14,17)$$

Следовательно, согласно (14,17) и (14,16), матрица плотности для канонического ансамбля Гиббса определяется формулой

$$\rho(xx') = Z^{-1} \sum_s \varphi_s^*(x') \varphi_s(x) \exp\left(-\frac{E_s}{\Theta}\right), \qquad (14,18)$$

в операторной форме ей соответствует статистический оператор

$$\rho = Z^{-1} \exp\left(-\frac{H}{\Theta}\right), \qquad (14,19)$$

где величина

$$Z = \sum_s \exp\left(-\frac{E_s}{\Theta}\right) = \mathrm{Sp}\left\{\exp\left(-\frac{H}{\Theta}\right)\right\}, \qquad (14,20)$$

называемая *суммой состояний*, обеспечивает выполнение условия нормировки матрицы плотности

$$\mathrm{Sp}\,\rho = 1. \qquad (14,21)$$

Суммирование в (14,18) и (14,20) выполняется по всем возможным состояниям подсистем с гамильтонианом $H(x)$.

Логарифм суммы состояний определяет с помощью равенства

$$F(\Theta, V, N) = -\Theta \ln Z(\Theta, V, N) \qquad (14,22)$$

свободную энергию подсистемы как функцию параметров Θ, V, N. При этом статистический оператор (14,19) преобразуется к виду

$$\rho = \exp\left\{\frac{F - H}{\Theta}\right\}. \qquad (14,23)$$

При вычислении суммы состояний (14,20) канонического ансамбля нужно учитывать дополнительное условие постоянства числа частиц в системе. Чтобы освободиться от этого условия, можно рассмотреть *большой канонический ансамбль Гиббса*. Он представляет систему большого числа тождественных подсистем заданного объема V, которые находятся в термодинамическом равновесии с термостатом и обмениваются с ним энергией и частицами так, что в подсистемах сохраняется среднее число частиц.

Матрица плотности большого канонического ансамбля Гиббса определяется выражением

$$\rho(x, x') = \sum_{sNs'N} \rho_{sN;\, s'N'} \varphi_{s'N'}^*(x') \varphi_{sN}(x), \qquad (14,24)$$

где $\varphi_{sN}(x)$ — собственные функции операторов энергии $H(x)$ и числа частиц $\hat{N}$ каждой подсистемы;

$$\rho_{sN;\,s'N'} = \delta_{ss'}\delta_{NN'}\Xi^{-1}(\Theta, V, \mu)\exp\left(-\frac{E_s-\mu N}{\Theta}\right),$$

$$\Xi(\Theta, V, \mu) = \sum_{s,N}\exp\left(-\frac{E_s-\mu N}{\Theta}\right) \qquad (14{,}25)$$

— сумма состояний большого ансамбля. Она определяется из условия

$$\mathrm{Sp}\,\rho \equiv \sum_{sN}\rho_{sN;\,sN} = 1;$$

μ — химический потенциал, определяемый условием

$$N = \mathrm{Sp}\{\rho\hat{N}\}.$$

Логарифм суммы состояний (14,25) связан с термодинамическим потенциалом подсистемы равенством

$$\Omega(\Theta, \mu, V) = -\Theta\ln\Xi(\Theta, \mu, V). \qquad (14{,}26)$$

С помощью (14,26) матрицу плотности (14,24) можно записать в виде

$$\rho(x, x') = \sum_{sN}\varphi_{sN}(x)\,\varphi^*_{s'N'}(x')\exp\left(\frac{\Omega-E_s+\mu N}{\Theta}\right). \qquad (14{,}27)$$

В более компактной — операторной форме выражения (14,26) и (14,27) имеют вид

$$\Omega(\Theta, \mu, V) = -\Theta\ln\mathrm{Sp}\left\{\exp\left(-\frac{\hat{H}-\mu\hat{N}}{\Theta}\right)\right\}, \qquad (14{,}28)$$

$$\rho = \exp\left\{\frac{\Omega-\hat{H}+\mu\hat{N}}{\Theta}\right\}. \qquad (14{,}29)$$

В более общем случае, если кроме полной энергии состояние подсистем характеризуется многими интегралами движения (угловой момент, число частиц, импульс и т. д.), соответствующими операторам $\hat{I}_k$, то (14,29) следует заменить выражением

$$\rho = \exp\left\{\frac{\Omega-\hat{H}+\sum_k\alpha_k\hat{I}_k}{\Theta}\right\}, \qquad (14{,}30)$$

где Ω определяется из условия нормировки матрицы плотности так, что

$$\Omega(\Theta, \ldots, \alpha_k, \ldots) = -\Theta\ln\mathrm{Sp}\left\{\exp\left[\frac{\sum_k\alpha_k\hat{I}_k-\hat{H}}{\Theta}\right]\right\}. \qquad (14{,}31)$$

При этом α_k — постоянные величины, определяемые из условий

$$\langle I_k\rangle = \mathrm{Sp}\{\rho\hat{I}_k\}. \qquad (14{,}32)$$

ГЛАВА II

ИЗМЕНЕНИЕ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ С ТЕЧЕНИЕМ ВРЕМЕНИ

§ 15. Волновое уравнение Шредингера

Одним из основных уравнений квантовой механики является уравнение Шредингера, определяющее изменение состояний квантовых систем с течением времени. Оно записывается в виде

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \tag{15,1}$$

где H — *оператор Гамильтона* системы, совпадающий с оператором энергии, если он не зависит от времени. Вид оператора $\hat{H}$ определяется свойствами системы. Для нерелятивистского движения частицы массы μ в потенциальном поле $U(r)$ оператор $\hat{H}$ действителен и представляется суммой операторов кинетической и потенциальной энергии частицы

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \hat{U}(r). \tag{15,2}$$

Если частица движется в электромагнитном поле, то оператор Гамильтона будет комплексным (см. гл. VIII).

Хотя уравнение (15,1) является уравнением первого порядка по времени, вследствие наличия мнимой единицы оно имеет и периодические решения. Поэтому уравнение Шредингера (15,1) часто называют *волновым уравнением Шредингера*, а его решение называют волновой функцией, зависящей от времени. Уравнение (15,1) при известном виде оператора H позволяет определить значение волновой функции $\psi(t)$ в любой последующий момент времени, если известно это значение в начальный момент времени. Таким образом, волновое уравнение Шредингера выражает *принцип причинности* в квантовой механике.

Волновое уравнение Шредингера может быть получено на основании следующих формальных соображений. В классической механике известно, что если энергия задана как функция координат и импульсов

$$E = \mathcal{H}(p_i, q_i), \tag{15,3}$$

то переход к классическому уравнению Гамильтона — Якоби для функции действия S

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \mathcal{H}\left(\frac{\partial S}{\partial q_i}, q_i\right)$$

можно получить из (15,3) формальным преобразованием

$$E \to -\frac{\partial S}{\partial t}, \quad p_i \to \frac{\partial S}{\partial q_i}.$$

Таким же образом уравнение (15,1) получается из (15,3) при переходе от (15,3) к операторному уравнению путем формального преобразования

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad p_i \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_i}, \tag{15,4}$$

если (15,3) не содержит произведений координат и импульсов, либо содержит такие их произведения, которые после перехода к операторам (15,4) коммутируют между собой (см. § 7). Приравнивая после этого преобразования результаты действия на функцию ψ операторов правой и левой частей полученного операторного равенства, приходим к волновому уравнению (15,1). Не следует, однако, принимать эти формальные преобразования как вывод уравнения Шредингера. Уравнение Шредингера является обобщением опытных данных. Оно не выводится в квантовой механике, так же как не выводятся уравнения Максвелла в электродинамике, принцип наименьшего действия (или уравнения Ньютона) в классической механике.

Легко убедиться, что уравнение (15,1) удовлетворяется при $H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$ волновой функцией

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = A\exp\left\{i\left(\frac{\boldsymbol{pr}}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar}\right)\right\},$$

описывающей свободное движение частицы с определенным значением импульса. В общем случае справедливость уравнения (15,1) доказывается согласием с опытом всех выводов, полученных с помощью этого уравнения.

Покажем, что из уравнения (15,1) следует важное равенство

$$\frac{d}{dt}\int \psi^*\psi\, d\tau = 0, \tag{15,5}$$

указывающее на сохранение нормировки волновой функции с течением времени. Умножим слева (15,1) на функцию ψ^*, а уравнение, комплексно сопряженное к (15,1), на функцию ψ и вычтем из первого полученного уравнения второе; тогда находим

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) = \psi^*\hat{H}\psi - \psi\hat{H}^*\psi^*. \tag{15,6}$$

Интегрируя это соотношение по всем значениям переменных и учитывая самосопряженность оператора $\hat{H}$, получаем (15,5).

Если в соотношение (15,6) подставить явное выражение оператора Гамильтона (15,2) для движения частицы в потенциальном поле, то приходим к дифференциальному уравнению (уравнение непрерывности)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{j} = 0, \tag{15,7}$$

где $\rho = \psi^* \psi$ является *плотностью вероятности*, а вектор

$$\boldsymbol{j} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \tag{15,8}$$

можно назвать *вектором плотности тока вероятности*.

Комплексную волновую функцию ψ всегда можно представить в виде

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = R(\boldsymbol{r}, t) \exp\{i\Phi(\boldsymbol{r}, t)\},$$

где $R(\boldsymbol{r}, t)$ и $\Phi(\boldsymbol{r}, t)$ — действительные функции времени и координат. Таким образом, плотность вероятности

$$\rho = R^2(\boldsymbol{r}, t),$$

а плотность тока вероятности

$$\boldsymbol{j} = \frac{\hbar}{\mu} R^2(\boldsymbol{r}, t) \operatorname{grad} \Phi = \rho \operatorname{grad}\left(\frac{\hbar \Phi}{\mu}\right). \tag{15,9}$$

Из (15,9) следует, что $\boldsymbol{j} = 0$ для всех функций ψ, у которых функция Φ не зависит от координат. В частности, $\boldsymbol{j} = 0$ для всех действительных функций ψ.

Решения уравнения Шредингера (15,1) в общем случае изображаются комплексными функциями. Использование комплексных функций весьма удобно, хотя и не необходимо. Вместо одной комплексной функции ψ состояние системы можно описать двумя вещественными функциями φ и χ, удовлетворяющими двум связанным уравнениям. Например, если оператор H — вещественный, то, подставив в (15,1) функцию $\psi = \varphi + i\chi$ и отделив вещественную и мнимую части, получим систему двух уравнений

$$\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = H\chi, \quad \hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = -H\varphi,$$

при этом плотность вероятности и плотность тока вероятности примут вид

$$\rho = \varphi^2 + \chi^2, \quad \boldsymbol{j} = \frac{\hbar}{\mu} (\varphi \operatorname{grad} \chi - \chi \operatorname{grad} \varphi).$$

Кроме изменения во времени волновой функции ψ, обусловленного изменением состояния под влиянием сил, действующих в системе, и определяемого однозначно уравнением Шредингера

(15,1), в квантовой механике рассматриваются еще «изменения» волновой функции, обусловленные процессом измерения. В этом случае речь идет собственно не об изменении волновой функции, а о замене одной волновой функции другой волновой функцией в связи с изменением постановки задачи — меняются начальные условия. Поясним это примером. Предположим, что состояние системы описывается функцией ψ_F, и в этом состоянии физическая величина F имеет определенное значение. Тогда, измеряя физическую величину F, мы с достоверностью получим значение F. Однако после измерения система переходит в новое состояние ψ, отличное от исходного, в котором величина F не имеет определенного значения. Например, измерение импульса электрона можно осуществить путем дифракционного опыта. При таком измерении электрон, попадая на фотопластинку, вызывает потемнение (после проявления) небольшого ее участка. Таким образом, в результате измерения электрон из состояния свободного движения с определенным значением импульса перешел в состояние с определенным значением координаты.

Переход из состояния ψ в состояние ψ' в результате измерения носит название *«редукции волнового пакета»*. После измерения получается новое состояние, которому соответствует и новая функция.

§ 16. Стационарные состояния

Рассмотрим систему, у которой оператор Гамильтона не зависит явно от времени, т. е.

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0. \tag{16,1}$$

В этом случае волновое уравнение Шредингера (15,1) допускает решение с разделенными переменными

$$\psi(\xi, t) = \psi(\xi) A(t). \tag{16,2}$$

Подставляя (16,2) в (15,1), находим

$$\frac{i\hbar \dfrac{\partial A}{\partial t}}{A} = \frac{H\psi(\xi)}{\psi(\xi)} = E, \tag{16,3}$$

где E — постоянная величина. Из (16,3) следуют два уравнения:

$$H\psi_E(\xi) = E\psi_E(\xi), \tag{16,4}$$

$$i\hbar \frac{\partial A(t)}{\partial t} = EA(t). \tag{16,5}$$

Уравнение (16,4) является уравнением, определяющим собственные значения оператора Гамильтона, который при условии

(16,1) является оператором энергии. Волновые функции $\psi_E(\xi)$ соответствуют состояниям системы, в которых энергия имеет определенное значение. Решение уравнения (16,5) может быть записано в явном виде:

$$A(t) = \exp\left(-iE\frac{t}{\hbar}\right). \tag{16,6}$$

В квантовой механике состояния, имеющие определенную энергию, называются *стационарными состояниями*. Согласно (16,2), (16,4) и (16,6), волновая функция стационарных состояний имеет вид

$$\psi(\xi, t) = \psi_E(\xi)\exp\left(-iE\frac{t}{\hbar}\right). \tag{16,7}$$

Стационарные состояния в квантовой механике обладают рядом особенностей:

а) Зависимость волновых функций стационарных состояний системы от времени (16,7) однозначно определяется значением энергии в этом состоянии.

б) В стационарных состояниях плотность вероятности и плотность тока вероятности не зависят от времени.

в) В стационарных состояниях среднее значение любой физической величины, оператор которой явно не зависит от времени, является постоянным

$$\langle F\rangle = \int \psi^*(\xi, t)\hat{F}\psi(\xi, t)\,d\xi = \text{const}.$$

Сами физические величины могут иметь определенное значение в стационарных состояниях в тех случаях, когда их операторы коммутируют с H.

г) Вероятность обнаружения определенного значения любой физической величины в стационарном состоянии не зависит от времени. Действительно, вероятность обнаружения значения F_k физической величины F в состоянии $\psi(\xi, t)$ определяется квадратом модуля коэффициента разложения ψ по собственным функциям ψ_k. Следовательно,

$$W(F_k) = |a_k|^2 = \left|\int \psi(\xi, t)\psi_k^*(\xi)\,d\xi\right|^2 = \text{const}.$$

В силу линейности уравнения Шредингера (15,1) его общие решения для операторов $\hat{H}$ с дискретным спектром могут быть представлены в виде

$$\psi(\xi, t) = \sum_n c_n\psi_n(\xi)e^{-iE_nt/\hbar}, \tag{16,8}$$

Если оператор H имеет непрерывный спектр собственных значений, то

$$\psi(\xi, t) = \int c_E \psi_E(\xi) e^{-iEt/\hbar} dE. \qquad (16,9)$$

Состояния (16,8) и (16,9) не обладают определенной энергией и не являются поэтому стационарными. Среднее значение энергии в этих состояниях не зависит от времени. Например, в состоянии (16,8)

$$\langle E \rangle = \int \psi^*(\xi, t) H \psi(\xi, t)\, d\xi = \sum_n |C_n|^2 E_n.$$

Однако плотность вероятности зависит от времени:

$$\rho(\xi, t) \equiv \psi^*(\xi, t)\, \psi(\xi, t) = \\ = \sum_{n, m} C_n^* C_m \psi_n^*(\xi)\, \psi_m(\xi) \exp\{i(E_n - E_m)t/\hbar\}.$$

Если неопределенность энергии системы мала по сравнению с ее средним значением, то говорят о квазистационарном состоянии системы. Исследуем временное изменение квазистационарных систем. Пусть при $t = 0$ состояние характеризуется функцией

$$\Psi(\xi, 0) = \int C_E \psi_E(\xi)\, dE. \qquad (16,10)$$

Собственные функции $\psi_E(\xi)$ оператора энергии нормированы условием

$$\int \psi_E^*(\xi)\, \psi_{E'}(\xi)\, d\xi = \delta(E - E'),$$

поэтому величина $|C_E|^2 dE$ определяет вероятность того, что система имеет энергию, заключенную в интервале E, $E + dE$. Предположим далее, что

$$|C_E|^2 = \frac{\varepsilon/2\pi}{(E - E_0)^2 + \varepsilon^2/4}, \qquad \int_0^\infty |C_E|^2\, dE = 1. \qquad (16,11)$$

Параметр ε определяет средний разброс энергии около значения $E_0 \gg \varepsilon$.

Согласно (16,9), к моменту времени t волновая функция (16,10) примет вид

$$\Psi(\xi, t) = \int C_E \psi_E(\xi)\, e^{-iEt/\hbar} dE. \qquad (16,12)$$

Вероятность того, что к моменту времени t система все еще находится в начальном состоянии, определяется величиной

$$W(t) = |\langle \Psi(\xi, t)\, \Psi(\xi, 0) \rangle|^2.$$

Подставив значения (16,10) и (16,12), находим

$$W(t) = \int |C_E|^2 e^{-iEt/\hbar}\, dE = \exp\left(-\frac{\varepsilon t}{\hbar}\right). \qquad (16,13)$$

При $t = \hbar/\varepsilon$ вероятность начального состояния уменьшается в 2,7 раза, поэтому время

$$T = \frac{\hbar}{\varepsilon} \qquad (16,14)$$

называют *временем жизни начального состояния.* В квазистационарном состоянии ($\varepsilon \ll E_0$) время жизни значительно больше характерного времени системы, равного $\hbar/E_0$.

Из (16,14) следует, что время жизни связано с неопределенностью энергии $\Delta E = \varepsilon$ начального состояния простым соотношением

$$T\,\Delta E = \hbar. \qquad (16,15)$$

Если гамильтониан содержит часть, зависящую от времени, например, $H = H_0 + V(t)$, то общее решение уравнения (15,1) можно выразить через линейную комбинацию стационарных состояний $\psi_n(\xi)$ оператора H_0 с помощью формулы

$$\Psi(\xi, t) = \sum_n a_n(t)\, \psi_n(\xi).$$

Подставив это выражение в (15,1), находим систему уравнений

$$i\hbar \dot{a}_m = \sum_n \{E_m \delta_{mn} + V_{mn}(t)\} a_n,$$

из которой, в простейшем случае $V_{mn} = V_n \delta_{nm}$, $a_m(0) = C_n \delta_{nm}$, следует

$$a_n(t) = C_n \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\left[Et + \int_0^t V_n(\tau)\, d\tau\right]\right\}.$$

В заключение этого параграфа рассмотрим вид уравнения Шредингера в различных системах координат. Оператор энергии (гамильтониан) представляет собой сумму операторов потенциальной и кинетической энергии частиц системы. Вид оператора потенциальной энергии системы частиц записывается просто в системах координат, явно отражающих свойства симметрии системы. Удобно и оператор кинетической энергии $\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_i}\nabla_i^2\right)$ записать в той же системе координат. Для этого достаточно знать вид оператора Лапласа одной частицы $\nabla^2 \equiv \operatorname{div} \operatorname{grad}$ в произвольной системе криволинейных координат. Из курса дифференциальной геометрии известно, что если

квадрат элемента длины в такой системе выражается формулой

$$ds^2 = \sum_{k,\,l} D_{kl}\, dq_k\, dq_l,$$

где $D_{kl} = D_{lk}$ — произвольные функции q_k, то оператор Лапласа имеет вид

$$\nabla^2 = G^{-1} \sum_{k,\,l} \frac{\partial}{\partial q_k}\left(G D_{kl}^{-1} \frac{\partial}{\partial q_l}\right), \qquad (16{,}16)$$

где G — квадратный корень из детерминанта матрицы D_{kl}; D_{kl}^{-1} — элементы матрицы, обратной матрице D_{kl}.

В случае произвольной ортогональной системы координат

$$D_{kl} = D_k^2 \delta_{kl}, \quad G = D_1 D_2 D_3, \quad D_{kl}^{-1} = \delta_{kl}/D_k^2.$$

Следовательно,

$$ds^2 = \sum_i D_i^2\, dq_i^2,$$

поэтому

$$\nabla^2 = \frac{1}{D_1 D_2 D_3}\left\{\frac{\partial}{\partial q_1}\left(\frac{D_2 D_3}{D_1}\frac{\partial}{\partial q_1}\right) + \frac{\partial}{\partial q_2}\left(\frac{D_3 D_1}{D_2}\frac{\partial}{\partial q_2}\right) + \frac{\partial}{\partial q_3}\left(\frac{D_1 D_2}{D_3}\frac{\partial}{\partial q_3}\right)\right\}. \qquad (16{,}17)$$

Частным случаем (16,17) являются

$$\nabla^2 = \begin{cases} \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2} & \text{— декартова система координат,} \\ \dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \dfrac{\partial}{\partial r}\right) + \dfrac{\Lambda}{r^2} & \text{— сферическая система координат,} \end{cases}$$

где

$$\Lambda = \frac{1}{\sin\theta}\left\{\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}. \qquad (16{,}18)$$

В задачах с аксиальной осью симметрии удобно использовать параболические координаты ξ, η, φ, определяемые уравнениями

$$x = \sqrt{\xi\eta}\cos\varphi, \quad y = \sqrt{\xi\eta}\sin\varphi, \quad z = \frac{1}{2}(\xi - \eta).$$

Обратные преобразования имеют вид

$$\xi = r + z, \quad \eta = r - z, \quad \varphi = \operatorname{arctg}\frac{y}{x}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Квадрат элементарного отрезка определяется выражением

$$ds^2 = \frac{\xi + \eta}{4\xi}\, d\xi^2 + \frac{\xi + \eta}{4\eta}\, d\eta^2 + \xi\eta\, d\varphi^2.$$

Следовательно, оператор Лапласа приобретает вид

$$\nabla^2 = \frac{4}{\xi + \eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right) + \frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\right] + \frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \qquad (16{,}19)$$

§ 17. Изменение средних значений физических величин с течением времени

В предыдущем параграфе было указано, что средние значения физических величин в стационарных состояниях не зависят от времени. Определим, как изменяются средние значения в произвольных состояниях.

По определению

$$\langle F\rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi \, d\xi.$$

Следовательно,

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt} = \int \left\{ \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{F}\psi + \psi^* \hat{F} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\} d\xi. \qquad (17,1)$$

Подставляя из уравнения Шредингера (15,1) значения производных

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} H\psi, \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} H^*\psi^*$$

и используя эрмитовость оператора H, преобразуем (17,1) к виду

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt} = \int \psi^* \left\{ \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] \right\} \psi \, d\xi, \qquad (17,2)$$

где $[\hat{F}, H] = \hat{F}H - H\hat{F}$.

Если ввести оператор $\frac{d\hat{F}}{dt}$, определяемый соотношением

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt} = \int \psi^* \frac{d\hat{F}}{dt} \psi \, d\xi, \qquad (17,3)$$

то, учитывая (17,2), получаем операторное равенство

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, H]. \qquad (17,4)$$

Из (17,4) следует, что если оператор $\hat{F}$ явно не зависит от времени и коммутирует с оператором Гамильтона, то среднее значение физической величины F не изменяется с течением времени в любом состоянии. Такая величина носит название *интеграла квантовых уравнений движения.*

Применим полученные выше соотношения к координате и импульсу. Для простоты рассмотрим одномерное движение вдоль оси x. Импульс $p_x = p$ и координата x не зависят явно от времени, поэтому производные от операторов, соответствующих этим величинам, согласно (17,4), имеют вид

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}, H], \quad \frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, H]. \qquad (17,5)$$

Предположим, что состояние движения частицы определяется оператором Гамильтона

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x),$$

тогда из (17,5) следуют операторные равенства

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = -\frac{\partial \hat{U}}{\partial x}, \quad \frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{\hat{p}}{\mu}. \tag{17,6}$$

Взяв производную по времени от обеих частей второго уравнения (17,6) и использовав затем первое уравнение, находим

$$\mu \frac{d^2\hat{x}}{dt^2} = -\frac{\partial \hat{U}}{\partial x}.$$

Из этого операторного равенства следует равенство для средних значений:

$$\mu \frac{d^2}{dt^2}\int \psi^* x \psi \, dx = -\int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x}\psi \, dx. \tag{17,7}$$

Если волновая функция $\psi(x)$ отлична от нуля в небольшой области пространства около $\bar{x} = \langle x \rangle$, то (17,7) допускает упрощение. Вводя новую переменную ξ, определяемую равенством $x = \bar{x} + \xi$, можно в этом случае разложить производную $\frac{\partial U}{\partial x}$ в ряд

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2}\xi + \frac{1}{2}\frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\xi^2 + \ldots, \tag{17,8}$$

где использованы обозначения $\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} = \left[\frac{\partial U(\bar{x}+\xi)}{\partial \xi}\right]_{\xi=0}$ и т. д. Подставляя (17,8) в (17,7), получаем

$$\mu \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2}\frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\langle (\Delta x)^2 \rangle + \ldots \tag{17,9}$$

Если выполняется условие

$$\left|\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}\right| \gg \frac{1}{2}\left|\frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\right| \langle (\Delta x)^2 \rangle, \tag{17,10}$$

то (17,8) сводится к классическому уравнению Ньютона для движения центра волнового пакета, если предположить, что в нем сосредоточена вся масса частицы. Неравенство (17,10) выполняется тем лучше, чем более плавно изменяется потенциал при изменении x и чем меньше пространственное протяжение волнового пакета. Однако малые значения $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ из-за соотношения неопределенностей приводят к большим неопределенностям в значении импульса, т. е. к существенному нарушению классического понятия импульса и кинетической энергии

частицы. Для приближенной применимости классических представлений о движении частицы необходимо, чтобы наряду с неравенством (17,10) выполнялось равенство

$$\left\langle \frac{p^2}{2\mu} \right\rangle = \frac{\langle p \rangle^2}{2\mu} + \frac{\langle (\Delta p)^2 \rangle}{2\mu} \approx \frac{\langle p \rangle^2}{2\mu}. \tag{17,11}$$

Чтобы выполнялось (17,11), необходимо выполнение неравенства

$$\frac{\langle p \rangle^2}{2\mu} \gg \frac{\langle (\Delta p)^2 \rangle}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{8\mu \langle (\Delta x)^2 \rangle}. \tag{17,12}$$

Одновременное выполнение неравенств (17,10) и (17,12) возможно при движении частиц с большими импульсами в плавно меняющихся внешних полях.

Уравнение (17,4) позволяет найти весьма общую связь между средними значениями кинетической и потенциальной энергии частицы, движущейся в ограниченном объеме пространства. Действительно, для движения, ограниченного некоторой областью пространства, производная по времени от среднего значения скалярного произведения $(\boldsymbol{rp})$ должна равняться нулю, т. е.

$$\frac{d}{dt} \langle (\boldsymbol{rp}) \rangle = 0. \tag{17,13}$$

Пусть $\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\boldsymbol{r})$, тогда, согласно (17,4), имеем операторное равенство

$$\frac{d}{dt} (\hat{\boldsymbol{r}} \hat{\boldsymbol{p}}) = \frac{1}{i\hbar} [(\hat{\boldsymbol{r}} \hat{\boldsymbol{p}}), \hat{H}] = 2\hat{T} - (\boldsymbol{r} \operatorname{grad} V),$$

где $\hat{T} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}$ — оператор кинетической энергии. Полученное операторное равенство соответствует, согласно (17,3), равенству средних значений

$$\frac{d}{dt} \langle (\boldsymbol{rp}) \rangle = 2 \langle T \rangle - \langle (\boldsymbol{r} \operatorname{grad} V) \rangle.$$

Учитывая (17,13), имеем окончательно

$$2 \langle T \rangle = \langle (\boldsymbol{r} \operatorname{grad} V) \rangle. \tag{17,14}$$

Если потенциальная энергия пропорциональна r^n, то $\langle \boldsymbol{r} \operatorname{grad} V \rangle = n \langle V \rangle$ и равенство (17,14) принимает простой вид

$$2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle. \tag{17,15}$$

Соотношения (17,14) и (17,15) можно назвать *квантовой вириальной теоремой*, так как оно по форме совпадает с вириальной теоремой классической механики, определяющей соотношение между средними по времени значениями кинетической и потенциальной энергии системы.

§ 18*. Интегралы движения и условия симметрии

Как было показано в § 16, интегралом движения, т. е. величиной, среднее значение которой не меняется с течением времени в любом состоянии, является физическая величина, оператор которой явно не зависит от времени и коммутирует с оператором Гамильтона данной системы. Напомним, что в классической механике интегралом уравнений движения принято называть такую функцию координат и импульсов, которая остается постоянной при любых начальных условиях. Знание интегралов движения позволяет сформулировать соответствующие *законы сохранения*, имеющие большое значение для понимания физических свойств изучаемых явлений.

Покажем, что наличие интегралов движения и соответствующих законов сохранения тесно связано со свойствами симметрии квантовомеханических систем, т. е. с инвариантностью оператора Гамильтона относительно тех или иных преобразований координат.

Прежде чем переходить к рассмотрению отдельных примеров, исследуем, как преобразуются волновые функции квантовой механики при преобразованиях координат. Преобразования координат могут быть двух типов: а) преобразование координат, связанное с перемещением в пространстве векторов, характеризующих положение точек системы; при этом базисные векторы, определяющие систему координатных осей, остаются неподвижными; б) преобразование координат фиксированного в пространстве расположения точек при изменении базисных векторов координатных осей. В этом параграфе мы рассматриваем преобразования координат типа а).

Пусть S — некоторая операция, с помощью которой преобразуются координаты вектора $\boldsymbol{r}$, определяющего положение точки, т. е.

$$\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}' = S\boldsymbol{r}. \tag{18,1}$$

Обратное к (18,1) преобразование

$$\boldsymbol{r} = S^{-1}\boldsymbol{r}'. \tag{18,2}$$

Рассмотрим, как преобразуются волновые функции при преобразовании координат (18,1). В результате преобразования координат в точку $\boldsymbol{r}'$ переносится то значение функции, которое было в точке $\boldsymbol{r}$, т. е.

$$\psi'(\boldsymbol{r}') = \psi(\boldsymbol{r}). \tag{18,3}$$

С другой стороны, по определению, действие оператора на функцию $\psi(\boldsymbol{r}')$ должно давать новую функцию от того же аргумента

$$\psi'(\boldsymbol{r}') = R_S\psi(\boldsymbol{r}'). \tag{18,3а}$$

Сравнивая (18,3) и (18,3а), находим правило, определяющее действие оператора R_s на функцию, $R_s\psi(r') = \psi(r)$. Подставляя в правую часть полученного равенства (18,2), имеем

$$R_s\psi(r') = \psi(S^{-1}r'),$$

или, опуская штрих над вектором, находим окончательно очень важное равенство

$$R_s\psi(r) = \psi(S^{-1}r), \tag{18,4}$$

определяющее закон преобразования волновых функций при преобразовании координат (18,1).

Перейдем к исследованию интегралов движения, связанных со свойствами пространства и времени. Опытным путем установлено, что время является однородным, а свободное пространство однородным и изотропным. Какие интегралы движения и законы сохранения связаны с этими свойствами пространства и времени?

а) Однородность времени. Вследствие однородности времени оператор Гамильтона любой замкнутой системы, т. е. системы, не подверженной внешним воздействиям, и системы, находящейся под действием постоянных внешних полей, не зависит явно от времени. Если оператор Гамильтона не зависит явно от времени $\left(\frac{\partial H}{\partial t} = 0\right)$, то, согласно (17,4),

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[H, H] = 0.$$

Следовательно, учитывая (17,3), имеем $\frac{d\langle E\rangle}{dt} = 0$. Если энергия в начальный момент времени имела определенное значение, то это значение сохранится и в последующее время. Таким образом, *однородность времени приводит к закону сохранения энергии в квантовой механике.*

Инвариантность оператора H относительно некоторого преобразования, определяемого оператором $\hat{F}$, означает, что действие оператора $\hat{F}$ на функцию $H\psi$ эквивалентно действию H на функцию $\hat{F}\psi$, т. е.

$$\hat{F}H\psi = H\hat{F}\psi.$$

Другими словами, инвариантность H по отношению к преобразованию, осуществляемому оператором $\hat{F}$, сводится к условию коммутации этого оператора с оператором Гамильтона

$$\hat{F}H = H\hat{F}.$$

Введем оператор $\hat{T}_\tau$ — оператор смещения времени на величину τ; тогда, по определению, $\hat{T}_\tau t = t + \tau$, и из (18,4) следует

$$\hat{T}_\tau \psi(t) = \psi(t - \tau).$$

Величина τ является параметром оператора $\hat{T}_\tau$. Однородность времени для рассматриваемых нами систем будет математически выражаться условием коммутации

$$[\hat{T}_\tau, H] = 0.$$

Вместо оператора смещения во времени удобно пользоваться *генератором преобразования*, или *инфинитезимальным оператором смещения времени* $\hat{I}(t)$, который определяется как производная оператора по параметру при нулевом значении этого параметра.

Таким образом,

$$\hat{I}(t) = \frac{\partial}{\partial \tau} \hat{T}_\tau \Big|_{\tau=0}.$$

Явный вид оператора $\hat{I}(t)$ легко получить, если учесть, что

$$\hat{I}(t)\,\psi(t) = \frac{\partial}{\partial \tau} \hat{T}_\tau \psi(t) \Big|_{\tau=0} = \frac{\partial}{\partial \tau} \psi(t - \tau) \Big|_{\tau=0} = -\frac{\partial}{\partial t} \psi.$$

Таким образом,

$$\hat{I}(t) = -\frac{\partial}{\partial t}.$$

Закон сохранения энергии связан с коммутацией оператора $\hat{H}$ с инфинитезимальным оператором $\hat{I}(t)$. В связи с этим имеющий размерность энергии оператор

$$-i\hbar \hat{I}(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

иногда называют *оператором энергии*. Следует, однако, помнить об условности такого названия. Энергия квантовомеханической системы в стационарных состояниях определяется собственными значениями оператора Гамильтона. Поэтому оператором энергии системы является оператор Гамильтона, т. е. некоторая функция операторов координат и импульсов. В противоположность пространственным координатам время не является оператором.

б) Однородность пространства. Однородность пространства проявляется в том, что свойства замкнутой системы не меняются при любом параллельном переносе системы как целого. Поскольку свойства системы определяются в квантовой механике ее оператором Гамильтона, то однородность пространства должна проявляться в том, что оператор Гамильтона

остается неизменным (инвариантным) при параллельном смещении системы на произвольное расстояние. Любое конечное смещение может быть составлено из бесконечно малых смещений, поэтому достаточно рассмотреть инвариантность оператора Гамильтона относительно бесконечно малого смещения $\delta\boldsymbol{a}$.

Если волновая функция зависит только от координат одной частицы, то при бесконечно малом смещении $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} + \delta\boldsymbol{a}$ функция $\psi(\boldsymbol{r})$, согласно (19,4), перейдет в функцию

$$\psi(\boldsymbol{r} - \delta\boldsymbol{a}) = \psi(\boldsymbol{r}) - \delta\boldsymbol{a}\,\nabla\psi(\boldsymbol{r}) = (1 - \delta\boldsymbol{a}\nabla)\,\psi(\boldsymbol{r}). \qquad (18,5)$$

Из (18,5) следует, что множитель

$$\hat{T}_{\delta a} = (1 - \delta\boldsymbol{a}\nabla) \qquad (18,5а)$$

можно назвать *оператором бесконечно малого смещения*, так как действие его на функцию эквивалентно смещению радиуса-вектора $\boldsymbol{r}$ на величину $\delta\boldsymbol{a}$.

Учитывая теперь (18,5а), можно сказать, что условие инвариантности оператора H относительно бесконечно малого смещения сводится к равенству

$$\nabla H = H\nabla,$$

так как единица и постоянный вектор $\delta\boldsymbol{a}$ коммутируют с любым оператором. Поскольку оператор $\hat{p}$ отличается от ∇ только постоянным множителем $(-i\hbar)$, то последнее равенство можно записать в виде

$$\hat{\boldsymbol{p}}H = H\hat{\boldsymbol{p}}. \qquad (18,6)$$

Итак, из однородности пространства следует соотношение (18,6), которое в силу (17,4) сводится к утверждению, что импульс свободной частицы является интегралом движения.

Выражая ∇ через оператор импульса, можно преобразовать оператор бесконечно малого смещения к виду

$$\hat{T}_{\delta a} = 1 - i\frac{\hat{\boldsymbol{p}}\,\delta\boldsymbol{a}}{\hbar}. \qquad (18,7)$$

Оператор смещения на конечный вектор $\boldsymbol{a}$ можно получить путем последовательного применения (18,7); таким образом, находим

$$\hat{T}_{\boldsymbol{a}} = \exp\left(-i\frac{\hat{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{a}}{\hbar}\right). \qquad (18,8)$$

Три компоненты a_l вектора смещения $\boldsymbol{a}$ являются параметрами оператора смещения (18,8). *Генератором преобразования пространственного смещения*, или *инфинитезимальным оператором пространственного смещения* $\hat{I}(x_l)$, называется производная оператора смещения (18,8) по параметру a_l, взятая при нулевых

значениях всех параметров. Таким образом, инфинитезимальный оператор смещения вдоль оси x_l

$$\hat{I}(x_l) = -\frac{i}{\hbar}\hat{p}_l$$

непосредственно связан с соответствующей проекцией оператора импульса.

Если функция ψ относится к системе частиц, то оператор бесконечно малого смещения всей системы как целого также выражается формулой (18,7), если понимать под оператором импульса $\hat{\boldsymbol{p}}$ суммарный оператор импульса всех частиц системы, т. е. если

$$\hat{\boldsymbol{p}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{p}}_i.$$

В этом случае инвариантность относительно пространственных смещений сводится к закону сохранения полного импульса системы.

в) Изотропия пространства. Изотропия пространства (эквивалентность всех направлений) проявляется в инвариантности свойств замкнутых систем относительно произвольных поворотов. Такая же инвариантность имеет место и для систем, находящихся в центрально-симметричных полях, если поворот осуществляется относительно центра поля.

Определим оператор бесконечно малого поворота. Будем считать бесконечно малый поворот на угол $\delta\varphi$ вектором $\delta\boldsymbol{\varphi}$, направленным вдоль оси вращения и по абсолютной величине равным углу поворота. Изменение радиуса-вектора $\boldsymbol{r}$ при таком повороте определяется выражением

$$\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r} + [\delta\boldsymbol{\varphi} \times \boldsymbol{r}].$$

Вычислим соответствующее изменение волновой функции при учете членов первого порядка малости:

$$\psi(\boldsymbol{r} - [\delta\boldsymbol{\varphi} \times \boldsymbol{r}]) = \{1 - \delta\boldsymbol{\varphi}[\boldsymbol{r} \times \nabla]\}\psi(\boldsymbol{r}). \qquad (18,9)$$

Из (18,9) следует, что

$$\hat{R}_{\delta\varphi} = 1 - \delta\boldsymbol{\varphi}[\boldsymbol{r} \times \nabla]$$

является оператором бесконечно малого поворота на угол $\delta\varphi$. Согласно § 7, векторное произведение $[\boldsymbol{r} \times \nabla]$ можно выразить через оператор углового (вращательного) момента

$$-i\hbar[\boldsymbol{r} \times \nabla] = \hat{\boldsymbol{L}}.$$

Таким образом, оператор бесконечно малого поворота на угол $\delta\varphi$ выражается через оператор углового момента формулой

$$\hat{R}_{\delta\varphi} = \left(1 - \frac{i}{\hbar}\delta\boldsymbol{\varphi}\hat{\boldsymbol{L}}\right).$$

Инвариантность оператора Гамильтона относительно произвольных бесконечно малых поворотов выражается коммутацией его с оператором $R_{\delta\varphi}$ или с проекцией оператора углового момента на произвольное направление оси вращения

$$\boldsymbol{n}\hat{\boldsymbol{L}}H = H\boldsymbol{n}\hat{\boldsymbol{L}}, \tag{18,10}$$

где $\boldsymbol{n}$ — единичный вектор оси вращения. Из (18,10) следует, что в свободном пространстве и в любом центрально-симметричном поле интегралом движения является проекция момента на произвольное направление. Если внешнее поле имеет аксиальную симметрию, то оператор Гамильтона инвариантен лишь по отношению к вращению вокруг аксиальной оси симметрии и сохраняется только проекция углового момента на это направление.

Из операторов бесконечно малого поворота вокруг некоторой оси, определяемой единичным вектором $\boldsymbol{n}$, можно составить оператор поворота вокруг той же оси на любой конечный угол

$$R_\alpha^{\boldsymbol{n}} = \exp\left(-i\hat{\boldsymbol{L}}\boldsymbol{n}\frac{\alpha}{\hbar}\right). \tag{18,11}$$

Из (18,11) следует, что *генератор преобразования поворота*, или *инфинитезимальный оператор поворота*, вокруг оси $\boldsymbol{n}$ определяется проекцией углового момента на эту ось

$$I(\boldsymbol{n}) = \frac{-i}{\hbar}\hat{\boldsymbol{L}}\boldsymbol{n}. \tag{18,12}$$

Связь между оператором проекции углового момента и инфинитезимальным оператором поворота вокруг этой оси можно использовать для определения операторов проекций углового момента и перестановочных соотношений между ними. Пусть α — угол поворота вокруг оси 1; тогда в декартовой системе координат оператор поворота на угол α можно записать в виде матрицы

$$R_\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}.$$

Следовательно, инфинитезимальный оператор поворота вокруг оси 1 выражается матрицей

$$I_1 = \frac{\partial R_\alpha}{\partial\alpha}\Big]_{\alpha=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Таким же образом находим для поворотов вокруг двух других осей

$$I_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Используя полученные выражения и правила перемножения матриц, можно вычислить перестановочные соотношения между инфинитезимальными операторами вращения

$$I_1 I_2 - I_2 I_1 = I_3.$$

Два других соотношения получаются из этого круговой перестановкой индексов. Поскольку $I_l = \frac{-i}{\hbar}\hat{L}_l$, то из найденных перестановочных соотношений для I_l следуют перестановочные соотношения для проекций оператора углового момента

$$\hat{L}_1\hat{L}_2 - \hat{L}_2\hat{L}_1 = i\hbar\hat{L}_3, \ldots$$

Пользуясь связью (18,12), можно определить и оператор внутреннего углового момента (оператор спина), не имеющий аналога в классической физике, т. е. оператор, который не сводится к функции, зависящей от операторов координаты и импульса (см. § 62).

Рассмотренные выше преобразования трансляций и поворотов относятся к классу непрерывных преобразований, так как они могут осуществляться путем многократного повторения бесконечно малых преобразований. Инвариантность оператора Гамильтона по отношению к этим преобразованиям приводит к законам сохранения импульса и углового момента, которые соответствуют законам сохранения классической механики. Наряду с непрерывными преобразованиями условия симметрии могут приводить к дискретным преобразованиям, не сводящимся к бесконечно малым. В классической механике инвариантность по отношению к таким преобразованиям не приводит к законам сохранения. В квантовой механике отсутствует принципиальное различие между непрерывными и дискретными преобразованиями, поэтому в квантовой механике законы сохранения следуют и из инвариантности по отношению к дискретным преобразованиям.

Рассмотрим одно из дискретных преобразований, относительно которых оператор Гамильтона остается инвариантным, так называемое *преобразование инверсии*. Преобразованием инверсии, точнее, пространственной инверсии (или пространственного отражения) называется одновременное изменение знака всех трех пространственных координат частицы

$$x \to -x, \quad y \to -y, \quad z \to -z. \tag{18,13}$$

При преобразовании инверсии правая система координат переходит в левую систему координат.

Оператор Гамильтона любой замкнутой системы, в которой действуют ядерные и электромагнитные силы, инвариантен по отношению к преобразованию инверсии. Эта же инвариантность (симметрия относительно правой и левой системы координат) сохраняется и для систем, находящихся в центрально-

симметричном внешнем поле, если центр инверсии выбирается в центре поля.

Обозначим оператор пространственной инверсии буквой $\hat{P}$, тогда симметрия между правым и левым будет математически выражаться коммутацией оператора $\hat{P}$ с оператором Гамильтона, т. е.

$$\hat{P}H = H\hat{P}.$$

По определению оператора инверсии его действие на функцию $\psi(r)$ сводится к преобразованию (18,13), т. е.

$$\psi(-r) = \hat{P}\psi(r).$$

Определим собственные значения оператора инверсии. Для этого надо решить уравнение

$$\hat{P}\psi(r) = P\psi(r). \qquad (18,14)$$

Применяя к обеим частям уравнения (18,14) оператор инверсии и учтя, что двукратное применение оператора инверсии сводится к тождественному преобразованию, получим

$$\psi(r) = P^2\psi(r).$$

Из условия $P^2 = 1$ следует $P = \pm 1$. Итак, (18,14) можно записать в виде

$$\hat{P}\psi(r) = \pm\psi(r). \qquad (18,15)$$

Согласно (18,15), волновые функции состояний с определенным собственным значением оператора $\hat{P}$ можно разделить на два класса: а) функции, остающиеся неизменными при действии оператора инверсии,

$$\hat{P}\psi_{(+)} = \psi_{(+)};$$

соответствующие им состояния называются *четными состояниями*; б) функции, меняющие знак при действии оператора инверсии,

$$\hat{P}\psi_{(-)} = -\psi_{(-)};$$

соответствующие им состояния называются *нечетными состояниями.*

Вследствие коммутации оператора инверсии с оператором Гамильтона четность состояния является интегралом движения. Таким образом, инвариантность оператора Гамильтона по отношению к преобразованию инверсии приводит к установлению *закона сохранения четности.*

Закон сохранения четности с большой степенью точности выполняется во всех явлениях, которые определяются ядерными

и электромагнитными взаимодействиями. До 1956 г. считали, что этот закон является всеобщим законом природы. Однако в 1956 г. (Ли, Янг, Ву) было установлено, что в явлении β-распада атомных ядер, распада μ-, π- и K-мезонов и гиперонов обнаруживается асимметрия, которая позволяет сделать выбор между правым и левым. Эти явления указывают, что при слабых взаимодействиях, которые определяют указанные выше явления распада, нарушается симметрия между правым и левым (нарушается инвариантность по отношению к операции пространственной инверсии) и, следовательно, нарушается закон сохранения четности. В этой книге мы будем рассматривать только явления, в которых имеет место право-левая симметрия.

§ 19*. Теория групп и квантовая механика

Рассмотрим уравнение Шредингера

$$H\psi_{n\alpha} = E_n\psi_{n\alpha}, \tag{19,1}$$

определяющее энергию стационарных состояний некоторой системы. Здесь $\psi_{n\alpha}$ — ортонормированные собственные функции оператора H, соответствующие энергии E_n.

Уравнение Шредингера (19,1) допускает точные решения только в некоторых простых случаях (см. гл. IV и VI), в остальных случаях прибегают к приближенным методам решения, которые мы рассмотрим в гл. VII. Однако ряд важных свойств квантовых систем, зависящих от их симметрии, может быть найден без непосредственного решения уравнения (19,1). Эти свойства легко установить путем использования раздела математики, носящего название теории групп (см. мат. дополн. Д).

Пусть Г — группа некоторых преобразований симметрии (вращения, переносы, отражения и т. д.), относительно которых оператор Гамильтона системы остается инвариантным, т. е. если g_1 — любой из элементов группы, то

$$g_1 H = H g_1. \tag{19,2}$$

Подвергнем обе стороны (19,1) преобразованию g_1, тогда, используя (19,2), имеем

$$H(g_1\psi_{n\alpha}) = E_n(g_1\psi_{n\alpha}). \tag{19,3}$$

Из (19,3) следует, что $(g_1\psi_{n\alpha})$ является решением уравнения (19,1), соответствующим собственному значению E_n. Эту функцию можно разложить по собственным функциям $\psi_{n\alpha}$

$$g_1\psi_{n\alpha} = \sum_{\beta}{}^{*} \psi_{n\beta} A_{\beta\alpha}(g_1), \tag{19,4}$$

где

$$\sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}(g_1)|^2 = 1. \tag{19,5}$$

Совокупность коэффициентов $A_{\beta\alpha}(g_1)$ образует квадратную матрицу $\mathbf{A}(g_1)$. Условие (19,5) указывает, что эта матрица унитарна.

Если g_2 и g_3 — другие элементы группы Г, такими же рассуждениями получим

$$g_2\psi_{n\alpha} = \sum_{\beta'} \psi_{n\beta'} A_{\beta'\alpha}(g_2), \tag{19,6}$$

$$g_3\psi_{n\alpha} = \sum_{\beta''} \psi_{n\beta''} A_{\beta''\alpha}(g_3). \tag{19,7}$$

Предположим, далее, что

$$g_3 = g_2 g_1, \tag{19,8}$$

тогда, применяя g_2 к обеим частям равенства (19,4) и используя (19,6), находим

$$g_2 g_1 \psi_{n\alpha} = \sum_{\beta\beta''} \psi_{n\beta''} A_{\beta''\beta}(g_2) A_{\beta\alpha}(g_1). \tag{19,9}$$

Сравнивая (19,7) и (19,9), имеем

$$A_{\beta'\alpha}(g_3) = \sum_{\beta} A_{\beta'\beta}(g_2) A_{\beta\alpha}(g_1). \tag{19,10}$$

Последнее равенство можно записать как произведение матриц

$$\mathbf{A}(g_3) = \mathbf{A}(g_2)\,\mathbf{A}(g_1). \tag{19,10а}$$

Таким же образом можно убедиться, что совокупность матриц $\mathbf{A}(g_i)$, найденная по методу (19,4) для всех элементов группы Г, образует представление группы Г, соответствующее уровню энергии E_n. Размерность этого представления равна кратности вырождения уровня E_n. При этом принято говорить, что система собственных функций $\psi_{n\alpha}$ образует базис для соответствующего представления группы Г. Представление $\mathbf{A}(g)$, создаваемое собственными функциями, соответствующими одному уровню энергии, обязательно является неприводимым. В противном случае совокупность собственных функций $\psi_{n\alpha}$, соответствующих одному значению E_n, можно было бы разбить на две или более частей, таких, что каждая из функций одной части выражалась бы линейной комбинацией типа (19,4) для всех элементов группы только через функции, относящиеся к данной части собственных функций.

Отмеченная выше связь между собственными функциями состояний с определенной энергией и неприводимыми представлениями группы операций симметрии имеет большое значение для характеристики состояний системы. Зная неприводимые представления, мы тем самым знаем, какие кратности вырождения возможны в этой системе. Далее, энергетические состояния системы можно классифицировать указанием неприводимых пред-

ставлений, которые им соответствуют. При этом, не решая уравнения Шредингера, мы будем знать законы преобразования волновых функций соответствующих состояний.

Поясним сказанное простыми примерами. Предположим, что наша система имеет симметрию, которая характеризуется группой C_{2v} (таковы, например, молекулы H_2O, H_2S, SO_2 и др.). Это абелева группа, имеющая всего четыре элемента симметрии: тождественный (единичный) элемент e, ось симметрии второго порядка (поворот на 180°) C_2 и две перпендикулярные плоскости симметрии σ_v, $\sigma_{v'}$, проходящие через ось симметрии. Эта группа имеет четыре класса и, следовательно, четыре неприводимых представления. Представления группы C_{2v} одномерны, поэтому они совпадают с характерами. В табл. 2 указаны характеры всех четырех неприводимых представлений, которые обозначены соответственно буквами A, B_1, B_2, B_3.

Таблица 2

Характеры группы симметрии C_{2v}

C_{2v}	e	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
A	1	1	1	1
B_1	1	−1	−1	1
B_2	1	1	−1	−1
B_3	1	−1	1	−1

Поскольку все неприводимые представления группы C_{2v} одномерны, то все энергетические состояния системы не могут иметь вырождения. По свойствам симметрии волновые функции этих состояний делятся на четыре типа в соответствии с четырьмя неприводимыми представлениями. Часть состояний относится к неприводимому представлению A. Волновые функции этих состояний, как показывает табл. 2, не меняются при применении любых операций симметрии группы. Эти состояния принято называть *полносимметричными состояниями*. К полносимметричному обычно относится состояние, соответствующее наименьшей энергии системы (основное состояние). Другая часть состояний будет относиться к неприводимому представлению B_1. Волновые функции этих состояний меняют знак при применении операций симметрии C_2 и σ_v. Возможны еще только два типа состояний, которые должны относиться к представлениям B_2 или B_3.

Предположим, что система имеет симметрию, характеризуемую группой C_{3v}. Такую симметрию имеют, например, молекулы NH_3, CH_3Cl и некоторые другие. Группа C_{3v} имеет шесть элементов симметрии, которые подразделяются на три класса: класс, содержащий один тождественный элемент e, класс двух поворотов вокруг осей третьего порядка C_3 и, наконец, класс отражений в трех плоскостях симметрии. Группа C_{3v} имеет три неприводимых представления. Характеры неприводимых

представлений группы C_{3v} указаны в табл. 3. Два неприводимых представления A и B группы C_{3v} первого порядка, поэтому они соответствуют невырожденным состояниям системы. Третий возможный тип состояний в такой системе относится к двумерному представлению E, поэтому соответствующие состояния будут обязательно двукратно вырожденными. Никакие другие типы состояний невозможны в этой системе. Например, нет трехкратно вырожденных состояний, если не учитывать так называемого случайного вырождения, обусловленного особым характером потенциальной энергии (см. §§ 25 и 37).

Таблица 3

Характеры неприводимых представлений группы C_{3v}

C_{3v}	e	$2C_3$	$3\sigma_v$
A	1	1	1
B	1	1	−1
E	2	−1	0

В качестве третьего примера рассмотрим систему с аксиальной осью симметрии. Если при этом система не обладает центром симметрии, то ее группой симметрии будет $C_{\infty v}$. Элементами симметрии этой группы, кроме единичного элемента e, являются всевозможные повороты вокруг аксиальной оси C_∞ на произвольной угол φ и отражения σ_v в любой плоскости, проходящей через ось. В группе $C_{\infty v}$ все плоскости симметрии эквивалентны, поэтому все отражения σ_v составляют один класс с непрерывным рядом элементов. Поскольку вращения вокруг аксиальной оси возможны в двух направлениях $\pm\varphi$, то имеются два элемента в каждом классе, соответствующие повороту на угол φ или $-\varphi$. Характеры неприводимых представлений группы $C_{\infty v}$ указаны в табл. 4.

Таблица 4

Характеры неприводимых представлений группы $C_{\infty v}$

$C_{\infty v}$	e	$2C_\varphi$	σ_v
A	1	1	1
B	1	1	−1
E_1	2	$2\cos\varphi$	0
E_2	2	$2\cos 2\varphi$	0
. . .	. . .	. . .	. . .
E_n	2	$2\cos n\varphi$	0
. . .	. . .	. . .	. . .

Из таблицы характеров следует, что в системе, обладающей группой симметрии $C_{\infty v}$, возможны два типа невырожденных состояний.

Волновые функции состояний, соответствующих неприводимому представлению A, являются полностью симметричными; волновые функции состояний неприводимого представления B меняют знак при операции отражения в плоскости, проходящей через ось. Все остальные состояния двукратно вырождены, так как должны относиться к двумерным представлениям E_1, E_2, ...

Пользуясь теорией групп, легко установить правила полного или частичного снятия вырождения состояний в системе при изменении ее симметрии под влиянием внешнего поля. Теория групп позволяет сделать некоторые заключения о вероятностях переходов систем из одних состояний в другие. Эти вопросы будут рассмотрены в дальнейшем.

§ 20*. Изменение с течением времени состояний, описываемых матрицей плотности

В § 14 было указано, что в некоторых случаях состояние системы не может быть описано волновой функцией, и была введена матрица плотности ρ, позволяющая вычислять средние значения любой физической величины, характеризующей систему. Исследуем теперь, как будет меняться матрица плотности с течением времени.

Согласно (14,7), элементы матрицы плотности определяются равенством

$$\rho_{n'n}(t) = \sum_i W(i)\, a_n^{*(i)}(t)\, a_{n'}^{(i)}(t). \tag{20,1}$$

Из (20,1) следует, что

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{nn'}(t) = \sum_i W(i)\left[\frac{\partial a_n^{*(i)}}{\partial t} a_{n'}^{(i)} + a_n^{*(i)} \frac{\partial a_{n'}^{(i)}}{\partial t}\right]. \tag{20,2}$$

Для определения производных $\frac{\partial a_n^{(i)}}{\partial t}$ подставим $\Psi^{(i)} = \sum_n a_n^{(i)}(t)\,\psi_n(\xi)$ в уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(i)}}{\partial t} = H\Psi^{(i)}.$$

Тогда, умножая полученное уравнение на $\psi_m^*(\xi)$ и интегрируя по области изменения переменных ξ, находим

$$i\hbar \frac{\partial a_m^{(i)}}{\partial t} = \sum_n \langle m|H|n\rangle\, a_n^{(i)}, \tag{20,3}$$

где

$$\langle m|H|n\rangle \equiv \int \psi_m^*(\xi) H \psi_n(\xi)\, d\xi. \tag{20,4}$$

Подставляя (20,3) в (20,2) и учитывая (20,1) и эрмитовость матрицы (20,4), находим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\rho_{n'n} = \sum_l \left[\langle n'|H|l\rangle \rho_{ln} - \rho_{n'l}\langle l|H|n\rangle\right]. \tag{20,5}$$

Используя матричные обозначения, это уравнение можно записать в виде

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=H\rho-\rho H. \tag{20,6}$$

Матричное уравнение (20,6) позволяет определять матрицу плотности для любого момента времени, если она известна в какой-либо начальный момент времени.

Уравнение (20,6) иногда называют *квантовым уравнением Лиувилля*, так как оно соответствует уравнению Лиувилля для классической функции распределения в статистической физике.

Если гамильтониан не зависит явно от времени, то из (20,6) следует

$$\rho(t)=e^{-iHt/\hbar}\rho(0)\,e^{iHt/\hbar}. \tag{20,7}$$

Если функции ψ_n, относительно которых определены коэффициенты a_n в (20,1), являются собственными функциями оператора $\hat{H}$, то матричные элементы (20,4) имеют особенно простой вид

$$\langle m|H|n\rangle=E_n\delta_{mn}, \tag{20,8}$$

где E_n — собственные значения энергии системы. Подставляя (20,8) в (20,5), находим для этого случая

$$i\hbar\frac{\partial\rho_{n'n}(t)}{\partial t}=(E_{n'}-E_n)\rho_{n'n}(t). \tag{20,9}$$

Уравнение (20,9) может быть легко проинтегрировано. Если в момент $t=0$ элементы матрицы плотности равны $\rho_{n'n}(0)$, то

$$\rho_{n'n}(t)=\rho_{n'n}(0)\exp\left\{i(E_n-E_{n'})\frac{t}{\hbar}\right\}.$$

Таким образом, элементы матрицы плотности с течением времени изменяются по гармоническому закону. Частота колебаний определяется разностью энергий состояний n и n', относительно которых вычисляется элемент матрицы плотности.

ГЛАВА III

СВЯЗЬ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ С КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКОЙ

§ 21. Предельный переход от квантовой механики к классической

В § 17 уже отмечалось, что при больших значениях импульса частицы, движущейся в достаточно плавных полях, уравнение движения частицы мало отличается от классического уравнения Ньютона. Исследуем теперь более полно предельный переход от квантовой механики к классической механике. Такой предельный переход формально аналогичен переходу от волновой оптики к оптике геометрической. Эта аналогия использовалась в первых работах, приведших к построению квантовой механики.

Наиболее просто условия предельного перехода от квантовой механики к классической можно исследовать, представив волновую функцию в виде

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar} S(\boldsymbol{r}, t)\right\}. \tag{21,1}$$

Подставляя (21,1) в волновое уравнение Шредингера, описывающее движение частицы массы μ в потенциальном поле с энергией $U(\boldsymbol{r})$, находим уравнение

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{(\nabla S)^2}{2\mu} + U(\boldsymbol{r}) - \frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2 S, \tag{21,2}$$

определяющее комплексную функцию $S(\boldsymbol{r}, t)$.

Если бы можно было отбросить последнее слагаемое в правой части точного квантовомеханического уравнения (21,2), то мы получили бы известное из классической механики [8] уравнение Гамильтона — Якоби:

$$-\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{(\nabla S_0)^2}{2\mu} + U(\boldsymbol{r}). \tag{21,3}$$

Уравнение (21,3) представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка от действительной функции действия, определяемой через функцию Лагранжа (L) с помощью интеграла

$$S_0(\boldsymbol{r}, t) = \int_a^t L(\boldsymbol{r}, \dot{\boldsymbol{r}}, t')\, dt'.$$

Траектория движения частицы в классической механике нормальна к поверхностям равных значений функции действия. Это непосредственно видно из того, что импульс частицы определяется соотношением

$$p = \operatorname{grad} S_0.$$

Сравнивая (21,2) с уравнением (21,3), мы видим, что переход от квантового уравнения к классическому соответствует формальному переходу к пределу $\hbar \to 0$, подобно переходу от релятивистской механики к нерелятивистской при $c \to \infty$. Поскольку $\hbar$ — величина постоянная, то такой предельный переход следует понимать условно. Он оправдывается только тогда, когда в уравнении (21,2) члены, содержащие $\hbar$, малы по сравнению с остальными членами уравнения.

Чтобы упростить исследование условий возможности классического описания квантовых систем, рассмотрим стационарные состояния. В стационарных состояниях энергия системы имеет определенное значение, и зависимость волновой функции от времени целиком определяется этим значением:

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \psi(\boldsymbol{r}) \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right).$$

Поэтому для стационарных состояний в (21,1) можно в функции $S(\boldsymbol{r}, t)$ выделить в явном виде зависимость от времени, т. е. положить

$$S(\boldsymbol{r}, t) = \sigma(\boldsymbol{r}) - Et. \tag{21,4}$$

При этом уравнение (21,2) переходит в уравнение

$$\frac{(\nabla\sigma)^2}{2\mu} + U(\boldsymbol{r}) - E - \frac{i\hbar\nabla^2\sigma}{2\mu} = 0. \tag{21,5}$$

Переход от квантовой механики к классической состоит в замене уравнения (21,5) уравнением классической механики

$$\frac{(\nabla\sigma_0)^2}{2\mu} + U(\boldsymbol{r}) - E = 0 \tag{21,6}$$

для функции σ_0, зависящей только от координат и связанной с импульсом частицы соотношением

$$p = \operatorname{grad}\sigma_0. \tag{21,7}$$

Замена уравнения (21,5) уравнением (21,6) возможна, если

$$(\nabla\sigma_0)^2 \gg \hbar\,|\nabla^2\sigma_0|. \tag{21,8}$$

Таким образом, неравенство (21,8) можно рассматривать как условие, при котором квантовая механика переходит в классическую.

Учитывая (21,7), можно переписать неравенство (21,8) в виде

$$p^2 \gg \hbar |\operatorname{div} \boldsymbol{p}|. \tag{21,9}$$

В частном случае одномерного движения неравенство (21,9) можно преобразовать к виду

$$1 \gg \frac{\hbar \left| \frac{dp}{dx} \right|}{p^2} = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial \lambda}{\partial x}, \tag{21,10}$$

или $\lambda \gg \frac{\lambda}{2\pi} \frac{d\lambda}{dx}$, т. е. изменение длины волны на расстоянии $\frac{\lambda}{2\pi}$ должно быть значительно меньше самой длины волны. Если обозначить через a характеристические размеры системы, то $\frac{d\lambda}{dx} \sim \frac{\lambda}{a}$, и неравенство (21,10) переходит в неравенство

$$\lambda \ll a.$$

Неравенству (21,10) можно придать и другую форму

$$p^3 \gg \mu\hbar \left| \frac{dU}{dx} \right|, \tag{21,11}$$

если учесть, что $p = \sqrt{2\mu(E-U)}$. Из (21,11) следует, что классическое рассмотрение квантовомеханических систем приближенно оправдывается при движении частиц с большими импульсами в потенциальном поле с малыми градиентами.

Если неравенство (21,11) выполняется, то можно развить приближенный метод решения квантовомеханических задач, основанный на введении поправок в классическое описание. Этот метод получил название *квазиклассического приближения*, или *метода фазовых интегралов*. Иногда этот метод называют приближением Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна (метод ВКБ).

§ 22. Квазиклассическое приближение

Квазиклассическое приближение состоит в приближенном методе решения квантового уравнения (21,5) для функции $\sigma(\boldsymbol{r})$, определяющей волновую функцию стационарных состояний с помощью соотношения

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\sigma(\boldsymbol{r})\right). \tag{22,1}$$

Решение уравнения (21,5) записывается в виде формального разложения

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2 + \ldots \tag{22,2}$$

Если условия квазиклассического приближения (21,9) выполняются, то последующие члены в этом ряду значительно меньше предыдущих, и при решении уравнения (21,5) можно использовать метод последовательных приближений.

Подставляя (22,2) в уравнение (21,5) и приравнивая коэффициенты, стоящие при одинаковых степенях $\hbar$, получаем систему связанных уравнений

$$\left.\begin{aligned} (\nabla\sigma_0)^2 + 2\mu\,[U(\boldsymbol{r}) - E] &= 0,\\ \nabla\sigma_1\nabla\sigma_0 + \tfrac{1}{2}\nabla^2\sigma_0 &= 0,\\ (\nabla\sigma_1)^2 + 2\nabla\sigma_0\nabla\sigma_2 + \nabla^2\sigma_1 &= 0,\\ \cdots\cdots\cdots\cdots & \end{aligned}\right\} \tag{22,3}$$

Решая первое уравнение из системы (22,3), можно определить $\sigma_0(\boldsymbol{r})$, затем из второго уравнения определяют σ_1 и т. д. Обычно ограничиваются учетом σ_0 и σ_1.

Для иллюстрации метода вычислений рассмотрим одномерный случай. Тогда систему уравнений (22,3) можно переписать, используя значок штрих для обозначения производной по x, в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned} (\sigma_0')^2 &= p^2(x),\\ 2\sigma_1' &= -\frac{\sigma_0''}{\sigma_0'},\\ 2\sigma_2' &= -\frac{\sigma_1'' + \sigma_1'^2}{\sigma_0'},\\ \cdots\cdots\cdots & \end{aligned}\right\} \tag{22,4}$$

Таким образом, последовательные приближения σ_1', σ_2', ... получаются из нулевого приближения

$$\sigma_0' = \pm p(x) = \pm\sqrt{2\mu\,(E - U(x))} \equiv \pm\hbar k(x) \tag{22,5}$$

простым дифференцированием. Из второго уравнения (22,4), в частности, следует

$$\sigma_1 = -\ln\sqrt{p} + \ln C. \tag{22,6}$$

Интегрируя (22,5) по x, определим σ_0; затем, учитывая (22,6), (22,2) и (22,1), можно написать волновую функцию в квазиклассическом приближении, удовлетворяющую уравнению Шредингера с точностью до членов порядка $\hbar^2$,

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{i\int_a^x k(x')\,dx'\right\} + \frac{C_1}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{-i\int_a^x k(x')\,dx'\right\}. \tag{22,7}$$

Область, где $E > U(x)$, называется *классически допустимой областью движений.* В этой области $k(x)$ — действительная функция и $\hbar k(x)$ является импульсом частицы, выраженным функцией от координат. В этой области волновую функцию (22,7) можно всегда записать в виде волновой функции, зависящей от двух постоянных:

$$\psi(x) = \frac{A}{\sqrt{p}} \sin\left\{\int_a^x k(x')\,dx' + \alpha\right\}. \qquad (22,7а)$$

Амплитуда волновой функции (22,7а) пропорциональна $1/\sqrt{p}$. Следовательно, вероятность обнаружения частицы в малом элементе объема в основном пропорциональна $1/p$, т. е. обратно пропорциональна скорости классической частицы. Этот результат отражает закон сохранения вероятности, так как в нашем приближении поток вероятности $\sim |A(x)|^2 p(x) = \text{const}$.

Значения x_i, при которых $E = U(x_i)$, называются *точками поворота.* Они соответствуют тем точкам пространства, в которых классическая частица останавливается, $p(x_i) = 0$, а затем движется обратно. Волновая функция (22,7) в области точек поворота становится бесконечной. Эта расходимость связана с тем обстоятельством, что при малых значениях импульса, согласно (21,11), квазиклассическое приближение становится неприменимым. Пусть x_0 — точка поворота. Определим расстояние $|x - x_0|$, на котором еще можно пользоваться квазиклассическим приближением. Разлагая потенциальную энергию в точке $x = x_0$ в ряд, можно написать

$$p^2 = 2\mu\,[E - U(x)] \approx 2\mu \left|\frac{dU}{dx}\right| |x - x_0|.$$

Подставляя это значение в (21,11), находим, что квазиклассическое приближение применимо для расстояний от точки поворота, удовлетворяющих неравенству

$$|x - x_0| \gg \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar^2}{\mu\left|\frac{dU}{dx}\right|}\right)^{1/3}, \qquad (22,8)$$

или

$$|x - x_0| \gg \frac{\hbar}{2p} = \frac{\lambda}{4\pi}, \qquad (22,9)$$

где λ — длина волны, соответствующая значению импульса в точке x.

Область, где $E < U(x)$, называется *классически недопустимой областью движений.* В этой области $k(x)$ является мнимой функцией. Полагая $k(x) = i\varkappa(x)$, где $\varkappa(x) = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu\,[U(x) - E]}$

является уже действительной функцией, можно переписать (22,7) в виде

$$\psi(x)=\frac{C}{\sqrt{|p|}}\exp\left(-\int_a^x \varkappa(x')\,dx'\right)+\frac{C_1}{\sqrt{|p|}}\exp\left(\int_a^x \varkappa(x')\,dx'\right). \tag{22,10}$$

Первое слагаемое в (22,10) при возрастании x экспоненциально убывает, а второе слагаемое экспоненциально возрастает. Практическое использование этих квазиклассических функций возможно лишь в том случае, когда известна связь осциллирующего решения с экспоненциальным при переходе через точки поворота. В малой области (a, b) с протяжением $\left(\frac{\hbar^2}{\mu\left|\frac{dU}{dx}\right|}\right)^{1/3}$, охватывающей точку поворота, нельзя пользоваться квазиклассическим приближением и необходимо решить точное одномерное уравнение Шредингера.

Связь между осциллирующим и экспоненциальным решением находится из условий непрерывности перехода экспоненциального решения в точное при $x = a$ и точного решения в осциллирующее при $x = b$. Примеры использования квазиклассического метода будут даны в двух следующих параграфах.

§ 23*. Правила квантования Бора — Зоммерфельда

Вычислим квазиклассическим методом уровни энергии и волновую функцию частицы массы μ, движущейся в одномерной потенциальной яме, вид которой изображен на рис. 3. Потенциальная энергия $U(x)$ такова, что при любой энергии $E > U(x)_{\text{мин}}$ имеются только две точки поворота, определяемые условием

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

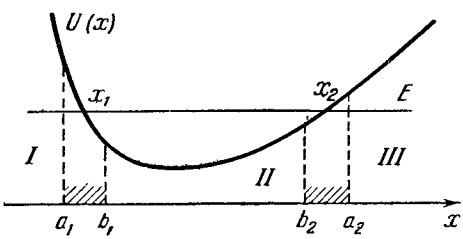


Рис. 3. Движение частицы в одномерной потенциальной яме.

Около точки поворота x_1 выделим область b_1, a_1, а около точки поворота x_2 — область b_2, a_2, где неприменимо квазиклассическое приближение. Эти области заштрихованы на рис. 3. В областях *I* и *III* можно использовать функции квазиклассического приближения (22,10).

Экспоненциально убывающие в этих областях функции при удалении от точек поворота будут соответственно иметь вид

$$\psi_{\text{I}}(x)=\frac{C_1}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\int\limits_{x}^{x_1}\varkappa(x')\,dx'\right\},\qquad x<a_1, \tag{23,1}$$

$$\psi_{\text{III}}(x)=\frac{C}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\int\limits_{x_2}^{x}\varkappa(x')\,dx'\right\},\qquad x>a_2. \tag{23,2}$$

Осциллирующее решение с двумя произвольными постоянными A и α, согласно (22,7а), можно написать в виде

$$\psi_{\text{II}}(x)=\frac{A}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int\limits_{x_1}^{x}k(x')\,dx'+\alpha\right\},\qquad b_1\leqslant x\leqslant b_2. \tag{23,3}$$

Как было указано выше, в областях a_1, b_1 и a_2, b_2 квазиклассическое приближение неприменимо и надо решать уравнение Шредингера, которое можно записать в виде

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=0,\quad \text{где}\quad k^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-U(x)]. \tag{23,4}$$

Рассмотрим уравнение (23,4) в малой области (a_1, b_1).

В этой области потенциальную энергию можно разложить в ряд и сохранить только два первых члена разложения

$$U(x)=E-F(x-x_1),\quad F=\left|\left(\frac{dU}{dx}\right)_{x=x_1}\right|.$$

Подставляя это выражение в уравнение (23,4), получим уравнение

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+F(x-x_1)\right]\psi(x-x_1)=0. \tag{23,5}$$

Как показано в § 28, ненормированное решение этого уравнения выражается через функцию Эйри $\Phi(\xi)$:

$$\psi(x-x_1)=\Phi(\xi),$$

где

$$\xi=\left(\frac{2\mu F}{\hbar^2}\right)^{1/3}(x_1-x). \tag{23,6}$$

Согласно (22,8), границы области, в которой надо использовать решение уравнения (23,5), определяются неравенством

$$|x-x_1|\gg\frac{1}{2}\left(\frac{\hbar^2}{\mu\left|\frac{dU}{dx}\right|}\right)^{1/3},\quad \text{или}\quad |\xi|\gg 1.$$

Нас интересуют решения (23,5) только на границах этой области. Следовательно, функцию ψ на границах области можно

выразить через асимптотические значения функции Эйри при $|\xi| \gg 1$. Учитывая (28,18) и асимптотические значения функций Бесселя при больших значениях аргумента (см. мат. дополн. Г), находим

$$\psi(\xi) = \begin{cases} \frac{1}{2}\xi^{-1/4}\exp\left\{-\frac{2}{3}\xi^{3/2}\right\}, & \text{если } \xi \gg 1; \\ |\xi|^{-1/4}\sin\left\{\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}+\frac{\pi}{4}\right\}, & \text{если } \xi \ll -1. \end{cases} \tag{23,7}$$

При $x > x_1$

$$k(x) = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(x)]} = \sqrt{\frac{2\mu F}{\hbar^2}(x - x_1)},$$

следовательно,

$$\frac{2}{3}|\xi|^{3/2} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2\mu F}{\hbar^2}}(x - x_1)^{3/2} = \int_{x_1}^{x} k(y)\,dy.$$

При $x < x_1$

$$\varkappa(x) = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}[U(x) - E]} = \sqrt{\frac{2\mu F}{\hbar^2}(x_1 - x)},$$

следовательно,

$$\frac{2}{3}\xi^{3/2} \equiv \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2\mu F}{\hbar^2}}(x_1 - x)^{3/2} = \int_{x}^{x_1} \varkappa(y)\,dy.$$

Итак, решение уравнения (23,5) на границах интервала a_1, b_1 можно записать в виде

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{B}{2\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\int_{x}^{x_1}\varkappa(y)\,dy\right\} & \text{у границы } a_1; \\ \frac{B}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_{x_1}^{x} k(y)\,dy + \frac{\pi}{4}\right\} & \text{у границы } b_1. \end{cases} \tag{23,8}$$

Сравнивая (23,8) с (23,1) и (23,3), мы видим, что волновая функция из области *I* будет непрерывно переходить в область *II*, если

$$B = A, \quad 2C_1 = A \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{\pi}{4}. \tag{23,9}$$

Решение уравнения (23,4) на границах интервала b_2, a_2 у второй точки поворота можно получить непосредственно из (23,8), если изменить направление оси x на обратное и в каче-

стве фиксированного предела в интеграле взять x_2. Таким образом, получим

$$\left.\begin{aligned} &\frac{D}{2\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\int_{x_2}^{x}\varkappa(x')\,dx'\right\} \quad \text{у границы} \quad a_2;\\ &\frac{D}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_{x}^{x_2}k(x')\,dx'+\frac{\pi}{4}\right\} \quad \text{у границы} \quad b_2. \end{aligned}\right\} \tag{23,10}$$

Учитывая (23,9), перепишем решение (23,3) в виде

$$\psi_{II}(x)=\frac{A}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_{x_1}^{x}k(x')\,dx'+\frac{\pi}{4}\right\}=$$

$$=\frac{-A}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_{x}^{x_2}k(x')\,dx'+\frac{\pi}{4}-\frac{\pi}{2}+\int_{x_2}^{x_1}k(x')\,dx'\right\}. \tag{23,11}$$

Теперь видно, что решения (23, 10) обеспечат плавный переход волновой функции (23, 11) из области *II* в функцию (23, 2) области *III*, если выполняются условия

$$D=2C=(-1)^{n+1}A$$

и

$$\int_{x_2}^{x_1}k(x')\,dx'-\frac{\pi}{2}=n\pi, \quad \text{где} \quad n=0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

Если ввести фазовый интеграл $\oint p\,dx=2\int_{x_1}^{x_2}p\,dx$ по пути от точки x_1 до x_2 и обратно от x_2 до x_1, т. е. интеграл по целому периоду классического движения, то последнее равенство можно переписать в виде

$$\oint p\,dx=2\pi\hbar\left(n+\frac{1}{2}\right). \tag{23,12}$$

Равенство (23, 12) определяет в квазиклассическом случае стационарные состояния частицы. Оно соответствует *правилу квантования Бора — Зоммерфельда.*

Вне интервала x_1, x_2 функция ψ экспоненциально затухает, внутри же этого интервала функция

$$\psi(x)=\frac{A}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_{x_1}^{x}k(x')\,dx'+\frac{\pi}{4}\right\} \tag{23,13}$$

осциллирует. При этом фаза функции синуса $\int_{x_1}^{x} k(x')\,dx' + \frac{\pi}{4}$ при изменении x от x_1 до x_2 изменяется, согласно (23, 12), от $\pi/4$ до $(n + {}^3/_4)\pi$, следовательно, функция ψ обращается n раз в нуль на этом интервале. Таким образом, квантовое число n в формуле (23,12) определяет число узлов волновой функции в области между точками поворота. Согласно (22, 9), квазиклассическое приближение справедливо лишь на расстоянии нескольких длин волн от каждой из точек поворота. Поэтому решение (23,13) является хорошим приближением только в том случае, когда между точками поворота укладывается достаточно много длин волн, т. е. $\lambda \ll x_2 - x_1$. Другими словами, *пользоваться квазиклассическим приближением можно лишь для состояний, характеризующихся большими значениями квантового числа n.*

Интеграл в (23, 12) определяет площадь, охватываемую в фазовом пространстве классической траекторией. Из равенства (23, 12) следует, что одному состоянию в фазовом пространстве соответствует площадь $2\pi\hbar$.

Поскольку квазиклассическая функция (23, 13) является быстроосциллирующей функцией, то при определении постоянной A из условия нормировки функции на отрезке x_1, x_2 можно заменить квадрат синуса его средним значением, равным $1/2$. Тогда получим

$$A = \left[\frac{2}{\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{p}}\right]^{1/2}.$$

Если учесть, что $\mu \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{p} = \frac{T}{2}$ есть время прохождения частицей отрезка $x_2 - x_1$, то можно ввести циклическую частоту периодического движения частицы $\omega = 2\pi/T$.

Выражая A через эту частоту, находим из (23, 13) нормированную функцию квазиклассического движения

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

В качестве простейшего применения квазиклассического метода для определения энергии стационарных состояний рассмотрим гармонический осциллятор, т. е. систему с потенциальной энергией $U(x) = \mu\omega_0^2 x^2/2$. Если обозначить точки поворота

$x = \pm a$, то $E = \mu\omega_0^2 a^2/2$ и $p = \mu\omega_0 \sqrt{a^2 - x^2}$. Следовательно,

$$\oint p\,dx = 2\pi \frac{E}{\omega_0}.$$

Подставляя полученное значение в (23, 12), находим значение энергии стационарных состояний для больших n:

$$E = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right). \qquad (23,14)$$

Как будет показано в гл. IV, при точном решении уравнения Шредингера энергия стационарных состояний гармонического осциллятора выражается формулой (23, 14) для всех значений n.

Развитию метода ВКБ для приближенного вычисления собственных значений энергии частицы, движущейся в центрально-симметричном поле, посвящены работы А. Соколова и др. [9, 10].

§ 24. Прохождение через потенциальный барьер. Движение частицы над потенциальным барьером и потенциальной ямой

Как уже отмечалось, квазиклассическими решениями (22, 7а) для классически доступной области движений и (22, 10) для классически недоступной области движений можно пользоваться для значений x, удаленных от точек поворота, если потенциальная энергия является плавной функцией x. Если потенциал претерпевает скачок в точке, удаленной от точек поворота, а вне скачка он является плавной функцией от x, то в областях, разделенных скачком, также можно использовать квазиклассические волновые функции. Связь волновых функций с обеих сторон скачка потенциала определяется из условий непрерывности волновой функции и ее производной при значениях x, соответствующих месту скачка.

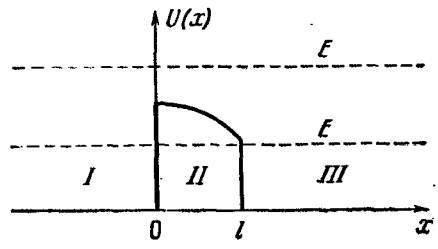


Рис. 4. Движение частицы при наличии потенциального барьера.

Для пояснения метода использования квазиклассического приближения при наличии скачков в потенциальной энергии рассмотрим условия движения частицы в поле с потенциальной энергией, изображенной на рис. 4. Согласно классической механике, если полная энергия E частицы меньше, чем максимальное значение $U_{\text{макс}}$ потенциальной энергии, то частица отражается

от потенциального барьера, если же $E > U_{\text{макс}}$, то частица свободно проходит. Можно сказать, что потенциальный барьер для классического движения частицы полностью прозрачен, если $E > U_{\text{макс}}$, и является совершенным зеркалом, если $E < U_{\text{макс}}$. В квантовой механике, однако, оба эти утверждения, вообще говоря, не являются правильными. Всегда имеется некоторая вероятность того, что частица пройдет через барьер при $E < U_{\text{макс}}$ и частично отразится от барьера при $E > U_{\text{макс}}$. Для вычисления этих вероятностей разобьем всю область движения частицы на три части *I*, *II* и *III*, указанные на рис. 4. В областях *I* и *III* частица движется свободно. Будем считать, что частица с определенной энергией и импульсом $p = \hbar k_0$ приходит из области отрицательных значений x. Тогда в области *I* волновая функция изобразится суперпозицией двух волн

$$\psi_{\text{I}} = Ae^{ik_0x} + Be^{-ik_0x}, \tag{24,1}$$

где A — амплитуда волновой функции «падающих» частиц, а B — амплитуда волновой функции «отраженных» частиц. В области *III* по условию могут быть только уходящие частицы

$$\psi_{\text{III}}(x) = Ce^{ik_0x}. \tag{24,2}$$

Определим *коэффициент отражения* R *и коэффициент прохождения* D потенциального барьера соответственно как отношение плотности потока отраженных и прошедших частиц к плотности потока падающих частиц. Тогда, пользуясь определением плотности потока (см. § 15), находим в нашем случае

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2, \quad D = \left|\frac{C}{A}\right|^2. \tag{24,3}$$

Для вычисления этих величин надо исследовать движение частицы в области *II*.

Рассмотрим вначале случай, когда энергия частицы

$$E = \hbar^2k_0^2/(2\mu) < U_{\text{макс}}.$$

В этом случае область *II* будет классически недоступной и при плавном потенциале можно будет записать волновую функцию в виде квазиклассической функции (22, 10)

$$\psi_{\text{II}} = \frac{1}{\sqrt{\varkappa(x)}}\left\{\alpha\exp\left(\int_0^x \varkappa(y)\,dy\right) + \beta\exp\left(-\int_0^x \varkappa(y)\,dy\right)\right\}.$$

Используя условия непрерывности ψ и $\frac{d\psi}{dx}$ при $x = 0$ и $x = l$, получим четыре соотношения между пятью коэффициентами A, B, C, α и β, которые позволят исключить α и β и определить от-

ношения B/A и C/A. Если выполняются условия квазиклассичности, то $\varkappa(x)$ является плавной функцией от x, поэтому при вычислении производной $\frac{d\psi}{dx}$ можно учитывать зависимость от x только в экспоненте. Таким образом, получаем для $x=0$

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{a}\,(A+B) &= \alpha+\beta, \\ ik_0(A-B) &= \sqrt{a}\,(\alpha-\beta), \end{aligned}\right\} \tag{24,4}$$

где

$$a=\varkappa(0)=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu[U(0)-E]}.$$

Соответственно в точке $x=l$ имеем еще два соотношения

$$\left.\begin{aligned} \alpha e^{\gamma}+\beta e^{-\gamma} &= C\sqrt{b}\,e^{ik_0 l}, \\ \sqrt{b}\,[\alpha e^{\gamma}-\beta e^{-\gamma}] &= ik_0 C e^{ik_0 l}, \end{aligned}\right\} \tag{24,5}$$

где

$$b=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu[U(l)-E]}, \quad \gamma=\frac{1}{\hbar}\int_0^l \sqrt{2\mu[U(x)-E]}\,dx. \tag{24,6}$$

Из уравнений (24,5) находим

$$\alpha=\frac{1}{2}\left(\sqrt{b}+\frac{ik_0}{\sqrt{b}}\right)C\exp(ik_0 l-\gamma),$$

$$\beta=\frac{1}{2}\left(\sqrt{b}-\frac{ik_0}{\sqrt{b}}\right)C\exp(ik_0 l+\gamma).$$

Поскольку квазиклассическое приближение применимо только для достаточно «широких» барьеров, когда $\gamma=\bar{\varkappa}l\gg 1$, то $\alpha\ll\beta$. Поэтому при вычислениях C/A из (24,4) можно пренебречь α, тогда получим

$$\frac{C}{A}=\frac{4\exp(-ik_0 l-\gamma)}{\left(\frac{1}{\sqrt{a}}-\frac{\sqrt{a}}{ik_0}\right)\left(\sqrt{b}-\frac{ik_0}{\sqrt{b}}\right)}.$$

Подставляя это выражение в (24,3), находим коэффициент прохождения потенциального барьера

$$D=\frac{16e^{-2\gamma}}{\left(\frac{b}{a}+\frac{ab}{k_0^2}+\frac{k_0^2}{ab}+\frac{a}{b}\right)}\approx\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_0^l\sqrt{2\mu[U(x)-E]}\,dx\right\}. \tag{24,7}$$

Формула (24,7) выведена в предположении, что до и после барьера частица движется свободно и $U(x<0)=U(x>l)=0$. Если $U(x<0)=0$, $U(x>l)=U_l\neq 0$, то

$$\psi_{III}=Ce^{ik_2x},\quad k_2=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu(E-U_l)},\quad k_0=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu E}.$$

В этом случае формулы (24,3) видоизменяются:

$$R=\left|\frac{B}{A}\right|^2,\quad D=\frac{k_2}{k_0}\left|\frac{C}{A}\right|^2.$$

Далее, для достаточно «широких» барьеров

$$\frac{C}{A}=\frac{4\exp(-ik_2l-\gamma)}{\left(\frac{1}{\sqrt{a}}-\frac{\sqrt{a}}{ik_0}\right)\left(\sqrt{b}-\frac{ik_2}{\sqrt{b}}\right)}.$$

Следовательно,

$$D=\frac{16k_2e^{-2\gamma}}{k_0\left(\frac{b}{a}+\frac{ab}{k_0^2}+\frac{k_2^2}{ab}+\frac{ak_2^2}{bk_0^2}\right)}\approx\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_0^l\sqrt{2\mu(U(x)-E)}\,dx\right\}.$$

Приближенное (с точностью до предэкспоненциального множителя) выражение

$$D\approx\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2\mu(U(x)-E)}\,dx\right\}\qquad(24,8)$$

для коэффициента прохождения остается справедливым и в случае более общего достаточно плавного (чтобы выполнялись условия квазиклассичности) барьера. При этом точки x_1 и x_2 определяются из условия обращения в нуль классического импульса частицы или

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

Коэффициент отражения R можно получить из соотношения

$$1=R+D,\qquad(24,9)$$

которое непосредственно следует из уравнения непрерывности (15,7) для плотности потока, — плотность потока падающих частиц должна равняться сумме плотностей потоков отраженных и прошедших частиц.

Согласно формуле (24,7), коэффициент прохождения потенциального барьера резко уменьшается при увеличении массы частицы. Так, например, при увеличении массы электрона до массы протона прозрачность барьера уменьшится в $e^{\sqrt{1840}}\approx 10^{18}$ раз.

Рассмотрим теперь движение частицы с энергией, превышающей потенциальную энергию барьера ($E > U_{\text{макс}}$). В этом случае область *II* (рис. 4) будет классически доступной и квазиклассическая функция, согласно (22,7а), может быть записана в виде

$$\psi_{II} = \frac{\alpha}{\sqrt{k(x)}} \sin\left\{\int_0^x k(y)\,dy + \beta\right\}.$$

Приравнивая функции и их производные в точках $x = 0$ и l, находим четыре соотношения:

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{a}\,(A+B) &= \alpha \sin\beta, \\ ik_0(A-B) &= \alpha\sqrt{a}\cos\beta, \\ \alpha\sin(\varphi+\beta) &= C\sqrt{b}\,e^{ik_0 l}, \\ \sqrt{b}\,\alpha\cos(\varphi+\beta) &= ik_0 C e^{ik_0 l}, \end{aligned}\right\} \tag{24,10}$$

где теперь $a = k(0)$, $b = k(l)$,

$$\varphi = \frac{1}{\hbar}\int_0^l \sqrt{2\mu[E - U(x)]}\,dx. \tag{24,11}$$

Решая систему уравнений (24,10), получаем

$$\frac{B}{A} = \frac{ik_0(b-a) + (k_0^2 - ab)\operatorname{tg}\varphi}{ik_0(b+a) + (k_0^2 + ab)\operatorname{tg}\varphi}.$$

Следовательно, коэффициент отражения от потенциального барьера при условии $E > U_{\text{макс}}$ определяется выражением

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \frac{k_0^2(b-a)^2 + (k_0^2 - ab)^2\operatorname{tg}^2\varphi}{k_0^2(b+a)^2 + (k_0^2 + ab)^2\operatorname{tg}^2\varphi}. \tag{24,12}$$

Если в точках 0 и l значения потенциала одинаковы, то

$$a = b = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu[E - U(0)]}$$

и коэффициент отражения из (24,12) принимает более простой вид:

$$R = \frac{(k_0^2 - a^2)^2\operatorname{tg}^2\varphi}{4k_0^2a^2 + (k_0^2 + a^2)^2\operatorname{tg}^2\varphi}. \tag{24,13}$$

Из (24,13) и (24,11) следует, что при условии

$$\int_0^l \sqrt{2\mu[E-U(x)]}\,dx = n\pi\hbar, \quad \text{где } n = 1, 2, \ldots,$$

потенциальный барьер для частицы является полностью прозрачным. Используя теорему о среднем, можно написать

$$\int_0^l \sqrt{2\mu(E-U(x))}\,dx = l\bar{p},$$

где $\bar{p}$ — среднее значение импульса частицы в области барьера. Следовательно, прозрачность барьера определяется условием $l\bar{p} = n\pi\hbar$ или, полагая $\bar{p} = 2\pi\hbar/\bar{\lambda}$, можно написать $l = n\bar{\lambda}/2$, т. е. на длине барьера должно укладываться целое число $\bar{\lambda}/2$.

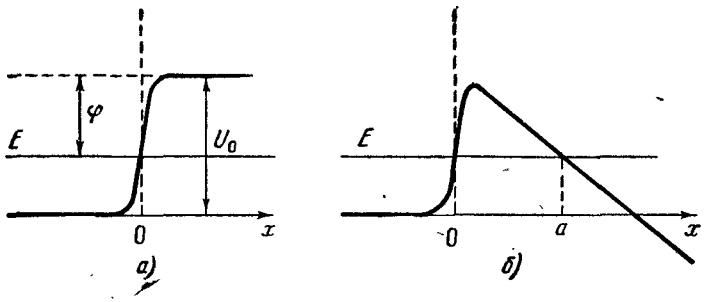


Рис. 5. Потенциальная энергия электрона на границе металл—вакуум; а) без внешнего поля; б) при наличии внешнего однородного электрического поля. E — энергия электрона, φ — работа выхода, U_0 — высота барьера.

Выражение (24,13) определяет и коэффициент отражения частицы от потенциальной ямы, если при вычислении φ в формуле (24,11) учесть, что потенциальной яме (притяжение) соответствует $U(x) < 0$.

Для иллюстрации использования полученных выше формул вычислим вероятность испускания электронов из металла под действием сильного внешнего поля (холодная эмиссия электронов). В отсутствие поля потенциальная энергия электрона внутри и вне металла может быть изображена кривой $U(x)$, указанной на рис. 5, *а*. Внутри металла электрон имеет энергию $E < U_0$, где U_0 — потенциальная энергия электрона вне металла.

Чтобы электрон вылетел из металла, ему надо сообщить энергию $\varphi = U_0 - E$ (порядка 5—10 эВ), которую называют *работой выхода*.

Если к металлу приложено внешнее электрическое поле напряженности $\mathscr{E}$, то к потенциальной энергии $U(x)$ вне металла

надо добавить потенциальную энергию электрона во внешнем поле ($-e\mathscr{E}x$). В результате получается потенциальная кривая, изображенная на рис. 5, *б* сплошной линией.

Следовательно, при наличии поля появляется возможность вылета электрона в вакуум путем прохождения через потенциальный барьер. Область сильного изменения потенциала около поверхности металла порядка размеров атомов, т. е. значительно меньше расстояния a, при котором $U(x) = E$. Поэтому для упрощения вычислений можно заменить на отрезке $0a$ потенциальную кривую прямой линией, т. е. положить

$$U(x) - E = \varphi - e\mathscr{E}x.$$

Подставляя это значение в (24,7), находим коэффициент прохождения электрона из металла в вакуум

$$D \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_0^a \sqrt{2\mu(\varphi - e\mathscr{E}x)}\,dx\right\} = \exp\left\{-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar e\mathscr{E}}\varphi^{3/2}\right\}.$$

ГЛАВА IV

ПРОСТЕЙШИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 25. Частица в прямоугольной потенциальной яме

В этой и следующей главах мы рассмотрим некоторые простые системы, для которых можно дать строгое решение уравнения Шредингера, определяющего стационарные состояния. Такие системы являются идеализацией систем, встречающихся в природе. Исследование простых идеализированных систем позволяет более полно понять методы квантовой механики. Кроме того, полученные результаты имеют и самостоятельный интерес, так как они в некотором приближении отражают свойства соответствующих реальных систем.

Задача определения стационарных состояний движения частицы массы μ во внешнем потенциальном поле сводится (см. § 16) к отысканию собственных значений оператора энергии, т. е. к решению уравнения

$$\left\{\nabla^2 + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(r)]\right\}\psi = 0. \qquad (25,1)$$

Это уравнение является линейным дифференциальным уравнением второго порядка. Точные аналитические решения уравнения (25,1) могут быть найдены только для некоторых видов оператора потенциальной энергии, который в координатном представлении изображается функцией от координат частицы. Простейшие решения относятся к системам, в которых потенциальная энергия постоянна во всем пространстве (свободное движение) либо имеет разные постоянные значения в отдельных областях пространства, переходя скачком от одного значения к другому на поверхностях, разделяющих такие области. На поверхностях разрыва потенциала волновая функция должна быть непрерывной, чтобы плотность вероятности была непрерывна. Если энергия частицы ограничена и скачок потенциальной энергии на поверхности разрыва конечный, то из (25,1) следует необходимость непрерывности $\operatorname{grad}\psi$ на поверхности разрыва. Итак, граничные условия на поверхностях σ с конечным скачком потенциала сводятся к требованию

$$\psi \text{ и } \operatorname{grad}\psi \text{ непрерывны на } \sigma. \qquad (25,2)$$

Рассмотрим частицу, движущуюся в потенциальном поле (рис. 6):

$$U(x)=\begin{cases} 0, & \text{если } -a/2\leqslant x\leqslant a/2,\\ U_0, & \text{если } x \text{ имеет другие значения.}\end{cases}$$

В этом случае уравнение (25,1) сводится к одномерному уравнению

$$\left\{\frac{d^2}{dx^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}[\varepsilon-U(x)]\right\}\psi(x)=0. \qquad (25,3)$$

Потенциальная энергия и оператор Гамильтона инвариантны относительно преобразования инверсии $x\to -x$, поэтому (см. § 18) все стационарные состояния относятся либо к состояниям положительной четности, либо к состояниям отрицательной четности. Учет указанного свойства симметрии потенциальной энергии значительно упрощает решение: достаточно найти решение только в области положительных значений x, т. е. в области $0\leqslant x<\infty$. Волновые функции состояний отрицательной четности должны обращаться в нуль в точке $x=0$; для состояний положительной четности при $x=0$ должна обращаться в нуль производная волновой функции по координате.

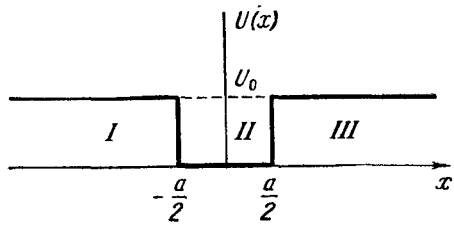


Рис. 6. Потенциальная энергия прямоугольной формы.

Будем отсчитывать энергию от «дна» потенциальной ямы, тогда энергия $\varepsilon\geqslant 0$. Рассмотрим значения энергии $\varepsilon<U_0$. Пусть далее

$$k^2=\frac{2\mu\varepsilon}{\hbar^2},\qquad \gamma^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}(U_0-\varepsilon).$$

Тогда уравнение (25,3) можно записать в виде

$$\left.\begin{aligned}&\left(\frac{d^2}{dx^2}+k^2\right)\psi_{\mathrm{I}}=0, && 0\leqslant x\leqslant\frac{a}{2};\\ &\left(\frac{d^2}{dx^2}-\gamma^2\right)\psi_{\mathrm{II}}=0, && x\geqslant\frac{a}{2}.\end{aligned}\right\}$$

Конечные при $x\to\infty$ решения ψ_{II} можно записать в виде

$$\psi_{\mathrm{II}}=Ae^{-\gamma x}. \qquad (25,4)$$

Решения ψ_{I}, соответствующие состояниям положительной четности, будут

$$\psi_{\mathrm{I}}^{(+)}=B\cos kx.$$

Для состояний отрицательной четности

$$\psi_I^{(-)} = C \sin kx.$$

Рассмотрим вначале состояния положительной четности. Из условия непрерывности ψ и $\frac{d\psi}{dx}$ в точке $x = \frac{a}{2}$ следует два однородных уравнения для определения A и B:

$$\left.\begin{aligned} B\cos\frac{ka}{2} &= Ae^{-\gamma a/2}, \\ B\sin\frac{ka}{2} &= \frac{\gamma}{k} Ae^{-\gamma a/2}. \end{aligned}\right\} \qquad (25,5)$$

Эта система уравнений имеет отличные от нуля решения только при условии

$$k\,\mathrm{tg}\frac{ka}{2} = \gamma = \sqrt{\frac{2\mu U_0}{\hbar^2} - k^2}.$$

Поскольку тангенс является периодической функцией с периодом π, то это уравнение можно преобразовать к виду

$$ka = n\pi - 2\arcsin\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu U_0}}, \qquad (25,6)$$

где $n = 1, 3, \ldots$; значения арксинуса надо брать в интервале $0, \pi/2$. Уравнение (25,6) является трансцендентным уравнением, определяющим положительные значения волнового числа k и, следовательно, возможные уровни энергии, соответствующие состояниям положительной четности. Поскольку аргумент арксинуса не может превышать 1, то значения k могут лежать только в интервале $0 \leqslant k \leqslant \sqrt{2\mu U_0}/\hbar$. Значения k_n, удовлетворяющие (25,6) при $n = 1, 3, \ldots$, соответствуют точкам пересечения прямой ka и монотонно убывающих кривых

$$\zeta_n(k) = n\pi - 2\arcsin\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu U_0}}. \qquad (25,7)$$

Особенно простой вид имеют решения уравнения (25,6) для бесконечно больших значений U_0 ($U_0 \gg \varepsilon$). В этом случае

$$\arcsin\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu U_0}} \approx 0$$

и $k_n = \frac{\pi}{a} n$, где $n = 1, 3, \ldots$ При этом энергия частицы

$$\varepsilon_n^{(+)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2} n^2, \quad n \text{ нечетное}. \qquad (25,8)$$

Волновая функция $\psi_{II} = 0$. А волновая функция внутри ямы, нормированная условием

$$\int_{-a/2}^{a/2} |\psi_I|^2 dx = 1,$$

имеет вид

$$\psi_I^{(+)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{\pi n}{a} x, \quad n \text{ нечетное.} \tag{25,9}$$

Для состояний отрицательной четности условия непрерывности ψ и $\frac{d\psi}{dx}$ в точках $x = \frac{a}{2}$ приводят к системе уравнений

$$\left.\begin{aligned} C \sin \frac{ka}{2} &= Ae^{-\gamma a/2}, \\ C \cos \frac{ka}{2} &= -\frac{\gamma}{k} Ae^{-\gamma a/2}. \end{aligned}\right\} \tag{25,10}$$

Из условия разрешимости этой системы уравнений имеем

$$k \operatorname{ctg} \frac{ka}{2} = -\gamma. \tag{25,11}$$

Учитывая периодичность котангенса, можно получить из (25,11) уравнение, по форме совпадающее с трансцендентным уравнением (25,6). При $n = 2, 4, 6, \ldots$ оно определяет значения k_n, соответствующие дискретным состояниям отрицательной четности.

Итак, дискретные уровни энергии частицы в симметричной потенциальной яме выражаются формулой $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu a^2}$, где k_n определяются точками пересечения прямой ka и монотонно убывающими кривыми (25,7). Значения $n = 1, 3, 5, \ldots$ соответствуют состояниям положительной четности; значения $n = 2, 4, 6, \ldots$ соответствуют состояниям отрицательной четности.

Поскольку ka монотонно возрастает, а $\zeta_n(k)$ монотонно убывает, то условие их пересечения можно записать в виде

$$ka - \zeta_n(k) > 0 \quad \text{при} \quad k = \frac{\sqrt{2\mu U_0}}{\hbar}$$

или в явном виде

$$a\sqrt{2\mu U_0} > \pi\hbar(n-1). \tag{25,12}$$

Условие (25,12) всегда выполняется при $n = 1$. Следовательно, симметричная одномерная яма с произвольными значениями a и U_0 имеет не менее одного дискретного уровня энергии. Возможное число уровней в яме определяется максимальным значением n, при котором еще выполняется неравенство (25,12).

В частном случае бесконечно больших значений U_0 из (25,6) для состояний отрицательной четности следует, что $ka = n\pi$, где $n = 2, 4, 6, \ldots$ Значение $n = 0$ исключается, так как оно приводит к $\psi_I = 0$ для всех значений x. Итак, энергия частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме в состояниях отрицательной четности $\varepsilon_n^{(-)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2} n^2$, где $n = 2, 4, 6, \ldots$, а волновая функция

$$\psi_I^{(-)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n}{a} x. \qquad (25,13)$$

Волновые функции (25,9) и (25,13) обращаются в нуль при $x = \pm a/2$. Таким образом, мы видим, что граничные условия на поверхностях, где потенциальная энергия обращается в бесконечность (идеальные твердые стенки), сводятся к требованию, чтобы на этих поверхностях волновая функция обращалась в нуль (частица не может проникать в область $U = \infty$), производная же по нормали к поверхности может иметь, вообще говоря, скачок. В случае конечных значений U_0 частица может проникать и в область $|x| > a/2$. Волновые функции в этих областях будут совпадать с функцией (25,4), где A определяется для состояний положительной и отрицательной четностей соответственно через B и C с помощью уравнений (25,5) и (25,10) для каждого значения корня уравнения (25,6) и (25,11).

Согласно (25,12), в случае малых значений $a\sqrt{U_0}$ (мелкая яма достаточно малой ширины или глубокая яма очень малой ширины) частица массы μ имеет только один дискретный уровень энергии, соответствующий значению $k_1 \approx \sqrt{2\mu U_0}/\hbar$. При этом энергия частицы $\varepsilon \approx U_0$, значение $\gamma = (2\pi/\hbar)\sqrt{U_0 - \varepsilon} \approx 0$ и волновая функция (25,4) частицы вне ямы будет отлична от нуля на сравнительно больших расстояниях вне ямы.

В случае трехмерной потенциальной ямы со значением $U(x, y, z)$, равным нулю внутри параллелепипеда со сторонами a, b, c и равным бесконечности вне этого параллелепипеда, уравнение (25,1) распадается на три независимых одномерных уравнения типа (25,3). Следовательно, энергия будет определяться тремя квантовыми числами

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right), \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \ldots \qquad (25,14)$$

Соответствующая волновая функция имеет вид

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \psi_{n_1}(x)\,\psi_{n_2}(y)\,\psi_{n_3}(z), \qquad (25,15)$$

где

$$\psi_{n_1}(x)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\frac{\pi n_1 x}{a}, & \text{если } n_1=1,\ 3,\ 5,\ \ldots,\\ \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi n_1 x}{a}, & \text{если } n_1=2,\ 4,\ 6,\ \ldots;\end{cases}$$

аналогичный вид имеют функции $\psi_{n_2}(y)$, $\psi_{n_3}(z)$.

Когда $a\neq b\neq c$, каждому значению энергии соответствует одна волновая функция (25,15). Другими словами, в системе отсутствуют вырожденные состояния. Этот результат непосредственно следует из свойств симметрии потенциальной энергии. Потенциальная энергия остается инвариантной при вращениях на 180° вокруг каждой из осей координат и при преобразовании инверсии ($xyz\to -x, -y, -z$). Следовательно, симметрия поля относится к абелевой группе D_{2h}. В этой группе результат применения двух преобразований симметрии не зависит от того, в какой последовательности они выполняются. Все неприводимые представления этой группы одномерны, и вырождение отсутствует (см. § 19).

Когда $a=b=c$, энергия частицы выражается формулой

$$E_{n_1n_2n_3}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2). \qquad (25,16)$$

В этом случае симметрия поля совпадает с симметрией куба. Соответствующая группа симметрии O_h содержит одномерные, двумерные и трехмерные неприводимые представления, поэтому она может иметь двукратно и трехкратно вырожденные энергетические уровни. Например, трем волновым функциям, с квантовыми числами $n_1=5$, $n_2=1$, $n_3=1$; $n_1=1$, $n_2=5$, $n_3=1$; $n_1=1$, $n_2=1$, $n_3=5$ соответствует одинаковая энергия $\frac{27}{2}\frac{\hbar^2\pi^2}{\mu a^2}$. Легко, однако, убедиться, что этой же энергии будет соответствовать и волновая функция с квантовыми числами $n_1=3$, $n_2=3$, $n_3=3$. Это дополнительное вырождение обусловлено особым характером зависимости потенциальной энергии от координат, а не симметрией поля. Такое дополнительное вырождение называют *случайным вырождением*. При исследовании движения электрона в кулоновском поле (§§ 38, 39) мы встретимся с аналогичным дополнительным вырождением по квантовому числу l, отличающим кулоновское поле от всех других центрально-симметричных полей (см. также § 37).

Рассмотрим теперь одномерное движение частицы с энергией, превышающей высоту потенциальной ямы, т. е. при $\varepsilon > U_0$. В этом случае $\gamma^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}(U_0-\varepsilon)<0$ и γ является мнимым. Поэтому конечные решения вне ямы будут содержать не одну (как

в случае $\varepsilon < U_0$), а две постоянных. Следовательно, два однородных уравнения, получаемые из условия непрерывности ψ и $\frac{d\psi}{dx}$, на границе будут содержать три неизвестных. Такие уравнения разрешимы для любых значений k (или ε) — квантование энергии движения отсутствует.

Уровни энергии будут двукратно вырожденными. Каждому значению $\varepsilon > U_0$ соответствует два решения, которые вдали от ямы изображаются функциями типа

$$\psi_1 \sim \exp\left\{\frac{ix}{\hbar}\sqrt{2\mu(\varepsilon - U_0)}\right\},$$

$$\psi_2 \sim \exp\left\{-\frac{ix}{\hbar}\sqrt{2\mu(\varepsilon - U_0)}\right\}.$$

Решение первого типа соответствует движению частицы вдоль оси x, а решение второго типа — обратному движению частицы.

При исследовании движения частицы в прямоугольной потенциальной яме мы условились отсчитывать энергию системы от дна потенциальной ямы, поэтому все значения энергии были положительными. В физике часто в качестве нуля отсчета энергии принимают потенциальную энергию бесконечно удаленных точек. Чтобы перейти к этой нормировке, надо вычесть U_0 из найденных выше значений энергии, тогда

$$E' = E - U_0 = \begin{cases} < 0 & \text{для дискретного спектра,} \\ > 0 & \text{для непрерывного спектра.} \end{cases}$$

Исследуем более подробно решения одномерного уравнения (25,3) для состояний непрерывного спектра при движении в поле с потенциальной энергией

$$U(x) = \begin{cases} -U_0, & \text{если } |x| \leqslant b; \\ 0, & \text{если } |x| > b. \end{cases} \qquad (25{,}17)$$

При такой нормировке потенциальной энергии состояниям непрерывного спектра соответствует энергия $\varepsilon > 0$. В этих состояниях частица свободно движется вне потенциальной ямы и может удаляться от нее как угодно далеко.

Если частица движется вдоль оси x, то, достигая потенциальной ямы, она испытывает действие сил. При этом частица либо отразится, либо «пройдет» потенциальную яму. Вычислим вероятности этих процессов. Напомним, что в § 24 такая задача решалась методом ВКБ для потенциального барьера и потенциальной ямы. В области I (когда $x < -b$) решение уравнения (25,3) имеет вид

$$\psi_I = Ae^{ik_0 x} + Be^{-ik_0 x},$$

где $\hbar k_0 = \sqrt{2\mu\varepsilon}$,

Функции Ae^{ik_0x} и Be^{-ik_0x} относятся соответственно к падающим и отраженным частицам. В области *III* (когда $x > b$) решение берется в виде уходящих от ямы волн

$$\psi_{III} = Ce^{ik_0x}.$$

В области *II* (когда $-b \leqslant x \leqslant b$) решение (25,3) имеет вид

$$\psi_{II} = \alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx}, \quad \text{где } \hbar k = \sqrt{2\mu(\varepsilon + U_0)}. \qquad (25,18)$$

Чтобы вычислить коэффициенты прохождения $D = \left|\frac{C}{A}\right|^2$ и отражения $R = \left|\frac{B}{A}\right|^2$, надо выразить амплитуды C и B через A. Для этого приравняем функции ψ_{III} и ψ_{II} и их производные по x на границе $x = b$. В результате получаем два уравнения

$$Ce^{ik_0b} = \alpha e^{ikb} + \beta e^{-ikb}; \quad \frac{k_0}{k} Ce^{ik_0b} = \alpha e^{ikb} - \beta e^{-ikb}.$$

Решение этих уравнений имеет вид

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{C}{2}\left(1 + \frac{k_0}{k}\right)\exp\{i(k_0 - k)b\}, \\ \beta &= \frac{C}{2}\left(1 - \frac{k_0}{k}\right)\exp\{i(k_0 + k)b\}. \end{aligned}\right\} \qquad (25,19)$$

Приравнивая далее ψ_I и ψ_{II} и их производные при $x = -b$, находим

$$Ae^{-ik_0b} + Be^{ik_0b} = \alpha e^{-ikb} + \beta e^{ikb},$$
$$Ae^{-ik_0b} - Be^{ik_0b} = \left(\frac{k}{k_0}\right)[\alpha e^{-ikb} - \beta e^{ikb}].$$

Решая эти уравнения относительно A и B, а затем используя (25,19), получаем

$$A = \frac{C}{4}e^{ik_0a}\left[\left(1 + \frac{k}{k_0}\right)\left(1 + \frac{k_0}{k}\right)e^{-ika} + \left(1 - \frac{k}{k_0}\right)\left(1 - \frac{k_0}{k}\right)e^{ika}\right],$$
$$B = \frac{C}{4}\left[\left(1 - \frac{k}{k_0}\right)\left(1 + \frac{k_0}{k}\right)e^{-ika} + \left(1 + \frac{k}{k_0}\right)\left(1 - \frac{k_0}{k}\right)e^{ika}\right],$$

где $a = 2b$ — ширина потенциальной ямы. Следовательно, коэффициент прохождения

$$D = \left\{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0}\right)^2 \sin^2(ka)\right\}^{-1}. \qquad (25,20)$$

Таким же образом можно вычислить коэффициент отражения R и показать, что $R = 1 - D$.

Если $\sin(ka) \neq 0$, то коэффициент прохождения отличается от 1, т. е. имеется определенная вероятность отражения частицы от потенциальной ямы. Однако при

$$\sin(ka) = 0, \quad \text{или} \quad ka = n\pi, \tag{25,21}$$

где n — целое число, коэффициент прохождения $D = 1$ и $R = 0$.

Подставляя в (25,21) значение k из (25,18), находим энергии ε_n, при которых коэффициент отражения равен нулю:

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2} n^2 - U_0 > 0, \tag{25,22}$$

где n — целое число.

Итак, при положительных энергиях ε_n, удовлетворяющих равенству (25,22), коэффициент прохождения $D = 1$. Эти значения энергии называются *резонансными энергиями*. Из условия положительности ε_n следует, что квантовые числа резонансных энергий удовлетворяют неравенству

$$n^2 \geqslant \frac{2a^2\mu U_0}{\pi^2\hbar^2}.$$

При этом, согласно (25,21), $a = n\frac{\lambda}{2}$, т. е. в яме укладывается целое число полуволн. Расстояние между ближайшими резонансными энергиями определяется уравнением

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}(2n + 1).$$

Формула (25,22) совпадает (при учете нормировки начала отсчета энергии) с выражениями (25,8) и (25,12), определяющими энергию дискретных состояний частицы в глубокой яме. Уровни энергии (25,22) иногда называют *виртуальными уровнями энергии* (см. § 123).

Предположим, что k_n характеризует виртуальный уровень

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu} - U_0, \tag{25,23}$$

при котором $D = 1$. Определим величину δk, такую, чтобы при $k = k_n + \delta k$ коэффициент прохождения $D = 1/2$. Из (25,20) следует, что для этого необходимо выполнение равенства

$$\left|\left(\frac{k_0}{k_n + \delta k} - \frac{k_n + \delta k}{k_0}\right)\sin[a(k_n + \delta k)]\right| = 2. \tag{25,24}$$

Учитывая (25,21) и неравенство $\delta k \ll k_n$, можно преобразовать (25,24) к виду

$$|\sin(a\delta k)| \approx |a\delta k| \approx \frac{2k_0k_n}{k_0^2 - k_n^2}.$$

Тогда из (25,23) находим изменение энергии

$$\delta\varepsilon_n \approx \frac{2\hbar^2 k_0 k_n^2}{\mu a\left|k_0^2 - k_n^2\right|} = \frac{2\dfrac{\hbar}{a}v_n}{\left|\dfrac{k_0}{k} - \dfrac{k}{k_0}\right|}, \quad v_n = \frac{\hbar k_n}{\mu}, \qquad (25{,}25)$$

при котором D уменьшается до $1/2$. Величину $\delta\varepsilon_n$, определяемую равенством (25,25), можно условно назвать *полушириной виртуального уровня.*

Предположим, что частица с энергией $\varepsilon = \hbar^2 k_0^2/(2\mu) < U_0$ проходит через потенциальный барьер

$$U(x) = \begin{cases} U_0, & \text{если } b \geqslant |x|, \quad 2b = a; \\ 0, & \text{если } b < |x|. \end{cases}$$

В области барьера решение уравнения (25,3) имеет вид

$$\psi_n = \alpha e^{\gamma x} + \beta e^{-\gamma x}, \quad \text{где} \quad \hbar\gamma = \sqrt{2\mu\,(U_0 - \varepsilon)}.$$

Вне барьера решения ψ_{I} и ψ_{III} совпадают с соответствующими решениями для случая потенциальной прямоугольной ямы. Следовательно, коэффициент прохождения прямоугольного барьера можно найти из (25,20) путем формального преобразования $k \to -i\gamma$. Тогда, учитывая, что

$$\sin(iz) = \frac{e^{-z} - e^{z}}{2i},$$

получаем

$$D = \left\{1 + \frac{1}{16}\left(\frac{k_0}{\gamma} + \frac{\gamma}{k_0}\right)^2 \left[e^{2\gamma a} + e^{-2\gamma a} - 2\right]\right\}^{-1}.$$

Обычно выполняется неравенство $2a\gamma \gg 1$, поэтому

$$D \approx 16\left(\frac{\gamma k_0}{k_0^2 + \gamma^2}\right)^2 \exp\left\{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2\mu\,(U_0 - \varepsilon)}\right\}.$$

Если частица пролетает над барьером, то D снова определяется формулой (25,20), где надо подставить $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu\,(\varepsilon - U_0)}$.

В заключение этого параграфа исследуем решение одномерного уравнения (25,3). Для асимметричной потенциальной ямы

$$U(x) = \begin{cases} U_0, & \text{если } x < 0, \\ 0, & \text{если } 0 \leqslant x \leqslant a, \\ U_1, & \text{если } x > a. \end{cases}$$

Пусть $E < U_0, U_1$ тогда, вводя обозначения

$$k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}, \quad \gamma = \sqrt{\frac{2\mu U_0}{\hbar^2} - k^2}, \quad \gamma_1 = \sqrt{\frac{2\mu U_1}{\hbar^2} - k^2},$$

можно написать общие решения уравнения (25,3) в трех областях (с постоянными значениями потенциальной энергии) в виде

$$\psi(x)=\begin{cases} A_0e^{-\gamma x}+B_0e^{\gamma x} & (x<0),\\ A\sin(kx+\delta) & (0\leqslant x\leqslant a),\\ A_1e^{-\gamma_1 x}+B_1e^{\gamma_1 x} & (x>a).\end{cases}$$

Чтобы функция $\psi(x)$ была конечной при $x\to\pm\infty$, необходимо положить $A_0=B_1=0$. Если мы интересуемся только возможными значениями энергии, то вместо требования непрерывности $\psi(x)$ и $\frac{d\psi}{dx}$, при $x=0$ и a, достаточно потребовать непрерывности логарифмической производной $\frac{1}{\psi}\frac{d\psi}{dx}$ при тех же значениях x. Таким образом получаем два уравнения

$$\gamma=k\operatorname{ctg}\delta,\quad \gamma_1=-k\operatorname{ctg}(ka+\delta).$$

Подставляя значения γ и γ_1, можно преобразовать эти равенства к виду

$$\frac{k\hbar}{\sqrt{2\mu U_0}}=\sin\delta,\quad \frac{k\hbar}{\sqrt{2\mu U_1}}=-\sin(ka+\delta).$$

Исключая значение δ, находим трансцендентное уравнение, определяющее значения k,

$$ka=n\pi-\arcsin\frac{k\hbar}{\sqrt{2\mu U_0}}-\arcsin\frac{k\hbar}{\sqrt{2\mu U_1}},\qquad (25,26)$$

где $n=1, 2, 3, \ldots$ нумеруют возможные значения k в порядке их возрастания; значения арксинуса берутся в интервале $0, \pi/2$; значения k могут лежать в интервале

$$0<k<\sqrt{\frac{2\mu U_0}{\hbar^2}}.$$

Частица в яме имеет n дискретных энергетических уровней, если при $k=\sqrt{2\mu U_0}/\hbar$ значение ak больше правой части равенства (25,26), т. е. при выполнении условия

$$\frac{a}{\hbar}\sqrt{2\mu U_0}>\pi\left(n-\frac{1}{2}\right)-\arcsin\sqrt{\frac{U_0}{U_1}}.\qquad (25,27)$$

В частности, при $n=1$ из (25,27) получаем условие того, что в яме имеется по крайней мере один уровень. Если $U_0\neq U_1$, то всегда возможны столь малые значения $a\sqrt{U_0}$, при которых в яме не будет ни одного разрешенного уровня энергии. Напомним, что в классической механике частица может совершать финитное движение в любой яме, если ее энергия достаточно

мала. При $U_0 = U_1$ условие (25,27) переходит в рассмотреиное выше условие (25,18), которое всегда выполняется при $n = 1$. Этот вывод относится ко всем одномерным задачам. Именно, если асимптотические значения $U(\infty) = U(-\infty)$ и между ними находится один минимум, то имеется по крайней мере один связанный уровень. Если $U(\infty) \neq U(-\infty)$, то связанного состояния может не быть. В случае двух и трех измерений в неглубоких узких ямах может не быть связанных состояний — частица «не захватывается» ямой и совершает инфинитное движение.

§ 26. Гармонический осциллятор

Потенциальная энергия многих физических систем обладает минимумом в некоторой точке пространства. Разлагая потенциальную энергию в ряд по степеням отклонений от этой точки, можно написать

$$U = U(0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \ldots, \qquad (26,1)$$

где x — отклонение от положения равновесия, определяемого условием $\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_0 = 0$. Если частица массы μ совершает малые колебания около положения равновесия, то в ряду (26,1) можно сохранить только два первых члена. Будем отсчитывать энергию системы от значения $U(0)$; тогда классическая функция Гамильтона может быть записана в виде

$$H_{\text{кл}} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{k}{2} x^2, \qquad (26,2)$$

где $k = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_0$. Положим далее, что вид потенциальной энергии в (26,2) сохраняется и при больших значениях x (идеализация реальной системы).

Классическое уравнение движения частицы, описываемой функцией Гамильтона (26,2), имеет простой вид:

$$x(t) = A\cos(\omega t + \beta), \quad \text{где} \quad \omega = \sqrt{k/\mu}. \qquad (26,3)$$

В этом случае говорят, что частица совершает гармонические колебания около положения равновесия, а соответствующие системы называют *гармоническими осцилляторами*. К такому роду движений можно отнести колебания атомов в молекулах и твердых телах, колебания поверхности сферических атомных ядер и др.

Из (26,2) и (26,3) следует, что энергия классических колебаний гармонического осциллятора определяется выражением

$$E = \frac{1}{2}\mu A^2\omega^2 = \mu\omega^2 \langle x^2\rangle_{\text{кл}}, \qquad (26,4)$$

т. е. зависит от квадрата амплитуды колебания A или среднего значения квадрата отклонения

$$\langle x^2\rangle_{\text{кл}} = A^2\overline{\cos^2(\omega t+\beta)} = \frac{A^2}{2}.$$

Определим стационарные состояния гармонического осциллятора методами квантовой механики. Заменяя в (26,2) классические величины соответствующими операторами в координатном представлении, получим уравнение Шредингера

$$\left\{\frac{d^2}{dx^2} - \frac{\omega^2\mu^2x^2}{\hbar^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\right\}\psi(x) = 0.$$

Перейдем в этом уравнении к безразмерным переменным

$$\xi = x\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}, \quad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}. \tag{26,5}$$

Тогда получим уравнение второго порядка

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \varepsilon\right)\psi(\xi) = 0. \tag{26,6}$$

Подставив значение $\psi(\xi) = v(\xi)\exp(-\xi^2/2)$ в (26,6), находим уравнение для функции $v(\xi)$

$$v'' - 2\xi v' + (\varepsilon - 1)v = 0,$$

где штрих означает дифференцирование по ξ. Чтобы $\psi(\xi)$ было конечным, необходимо, чтобы решения v представляли собой полиномы конечного порядка относительно ξ. Такие решения существуют, если

$$\varepsilon - 1 = 2n, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

Каждому значению n соответствует полином n-го порядка, который называется *полиномом Эрмита*

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}e^{-\xi^2}.$$

Нормированные волновые функции стационарных состояний гармонического осциллятора имеют вид

$$\psi_n(\xi) = \left[n!2^n\sqrt{\pi}\right]^{-1/2} H_n(\xi)\exp(-\xi^2/2). \tag{26,7}$$

Используя (26,5), находим значение энергии

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \tag{26,8}$$

которому соответствует одна функция (26,7), следовательно, вырождение отсутствует. Энергия основного состояния $E_0 = \hbar\omega/2$ называется *нулевой энергией*.

Поскольку потенциальная энергия осциллятора инвариантна относительно преобразования инверсии, то стационарные со-

стояния подразделяются на четные и нечетные. Все состояния с четными n относятся к четным состояниям. Состояния с нечетными n — к нечетным, их волновые функции меняют знак при преобразовании $x \to -x$. В этом легко убедиться, если выписать явный вид первых полиномов Эрмита

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad H_3 = 8\xi^3 - 12\xi.$$

В общем случае условие четности определяется равенством (26,7). Полиномы Эрмита удовлетворяют простым рекуррентным соотношениям:

$$\xi H_n(\xi) = nH_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi), \tag{26,9}$$

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi), \tag{26,10}$$

знание которых полезно при вычислениях.

Вычислим, например, среднее квадратичное отклонение от среднего значения ξ в состоянии $\psi_n(\xi)$. Среднее значение

$$\langle \xi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2(\xi)\, \xi\, d\xi = 0,$$

так как под интегралом стоит нечетная функция ξ. Поэтому

$$\langle \Delta\xi^2 \rangle_n = \langle \xi^2 \rangle_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \xi^2 \psi_n\, d\xi. \tag{26,11}$$

Используя (26,9), находим

$$\xi\psi_n = \sqrt{\frac{n}{2}}\, \psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\, \psi_{n+1}. \tag{26,12}$$

Применяя это соотношение еще раз, имеем

$$\xi^2\psi_n(\xi) = \frac{1}{2}\sqrt{n(n-1)}\, \psi_{n-2} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\psi_n + \\ + \frac{1}{2}\sqrt{(n+1)(n+2)}\, \psi_{n+2}. \tag{26,13}$$

Подставляя (26,13) в (26,11) и учитывая ортонормированность функций $\psi_n(\xi)$, получаем

$$\langle \xi^2 \rangle_n = n + \frac{1}{2}, \quad \text{или} \quad \langle x^2 \rangle_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{\mu\omega}. \tag{26,14}$$

При написании последнего выражения мы учли (26,5). Из (26,14) следует, что среднее значение квадрата амплитуды нулевых колебаний определяется выражением

$$\langle x^2 \rangle_0 = \frac{\hbar}{2\mu\omega}.$$

При помощи (26,14) формулу (26,8) можно преобразовать к виду

$$E_n = \mu\omega^2 \langle x^2 \rangle_n. \tag{26,15}$$

Сравнивая (26,15) и (26,4), мы видим, что энергия в классической и квантовой теории одинаково выражается через среднее значение квадрата отклонения от положения равновесия.

Пользуясь (26,12) и учитывая ортонормируемость функций ψ_n, легко вычислить матричные элементы оператора координаты

$$\langle \psi_m | x | \psi_n \rangle = \langle \psi_m | \xi | \psi_n \rangle \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} = \begin{cases} \left[\frac{\hbar}{\mu\omega}\frac{n}{2}\right]^{1/2} \delta_{m,\,n-1}, \\ \left[\frac{\hbar(n+1)}{2\mu\omega}\right]^{1/2} \delta_{m,\,n+1}. \end{cases}$$

Дифференцируя функцию ψ_n по ξ и учитывая (26,10), находим

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial \xi} = 2\sqrt{\frac{n}{2}}\,\psi_{n-1} - \xi\psi_n, \tag{26,16}$$

или

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial \xi} = \sqrt{\frac{n}{2}}\,\psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\,\psi_{n+1}.$$

Из соотношения (26,16) при учете (26,12) следуют два полезных соотношения

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi}\right)\psi_n &= \sqrt{n}\,\psi_{n-1}, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right)\psi_n &= \sqrt{n+1}\,\psi_{n+1}. \end{aligned}\right\} \tag{26,17}$$

Введем оператор $\hat{p}_\xi = -i\frac{\partial}{\partial \xi}$, который в силу (26,5) связан с оператором импульса $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ соотношением

$$\hat{p}_x = \sqrt{\mu\hbar\omega}\,\hat{p}_\xi. \tag{26,18}$$

Тогда соотношения (26,15) можно записать в виде

$$\hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\,\psi_{n-1}, \quad \hat{a}^+\psi_n = \sqrt{n+1}\,\psi_{n+1}, \tag{26,19}$$

где операторы определены равенствами

$$\left.\begin{aligned} \hat{a} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + i\hat{p}_\xi), \\ \hat{a}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - i\hat{p}_\xi). \end{aligned}\right\} \tag{26,20}$$

С помощью (26,19) можно последовательным применением оператора $\hat{a}^+$ получить волновую функцию n-го состояния из

волновой функции нулевого состояния:

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n \psi_0. \qquad (26,21)$$

Вид волновой функции ψ_0 с точностью до множителя нормировки может быть получен из условия $\hat{a}\psi_0 = 0$, которое следует из (26,19). Подставляя явный вид оператора $\hat{a}$ в координатном представлении (26,21), получим дифференциальное уравнение

$$\left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi}\right) \psi_0(\xi) = 0,$$

определяющее функции $\psi_0(\xi)$ в координатном представлении. Решение этого уравнения имеет простой вид

$$\psi_0(\xi) = N_0 e^{-\xi^2/2}.$$

Пользуясь (26,20), легко убедиться, что операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \qquad (26,22)$$

Путем последовательного применения (26,19) можно доказать равенства

$$\left.\begin{aligned} \hat{a}\hat{a}^\dagger \psi_n &= (n+1)\psi_n, \\ \hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_n &= n\psi_n, \end{aligned}\right\} \qquad (26,23)$$

из которых также следует (26,22).

Из (26,23) находим, что собственные значения произведений операторов $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ и $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ равны соответственно $(n+1)$ и n. Следовательно, матрицы этих операторов в своем собственном представлении диагональны:

$$(\hat{a}\hat{a}^\dagger)_{mn} = (n+1)\delta_{mn}, \quad (\hat{a}^\dagger\hat{a})_{mn} = n\delta_{mn}. \qquad (26,24)$$

Если использовать (26,24), то легко вычислить собственные значения оператора Гамильтона, получаемого из (26,2) при переходе к операторам. Действительно, при учете (26,5) и (26,18) находим

$$H = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{\xi}^2 + \hat{p}_\xi^2). \qquad (26,25)$$

С другой стороны, согласно определению операторов (26,24), имеем

$$\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{\xi}^2 + \hat{p}_\xi^2.$$

Таким образом,

$$H_{mn} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{\xi}^2 + \hat{p}_\xi^2)_{mn} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger)_{mn} = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\delta_{mn} = E_n\delta_{mn},$$

или

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

ГЛАВА V

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

§ 27. Различные представления вектора состояния

В §§ 2 и 3 для изображения состояния мы использовали волновую функцию $\psi_a(\xi, t)$, являющуюся функцией совокупности координат ξ в определенный момент времени t. Индексом a у волновой функции обозначают набор значений физических величин или соответствующих квантовых чисел, которые определяют состояние. В связи с этим индекс a обычно называют *индексом состояния.*

Описание состояния с помощью функции, зависящей от координат (волновой функции), называется *координатным представлением.* Квадрат модуля нормированной волновой функции координатного представления определяет плотность вероятности обнаружения в данном состоянии определенных значений координат ξ. Буква ξ, обозначающая совокупность значений переменных, от которых зависит волновая функция, называется *индексом представления.*

В первых трех параграфах этой главы мы будем исследовать состояния в один определенный момент времени, поэтому время явно не будет указываться. Наряду с ранее использованным обозначением волновой функции $\psi_a(\xi)$ в координатном представлении будем пользоваться введенным Дираком *скобочным обозначением* $\langle \xi | a \rangle$, т. е. положим

$$\psi_a(\xi) \equiv \langle \xi | a \rangle. \qquad (27,1)$$

Удобство скобочных обозначений проявится в дальнейшем изложении. Согласно Дираку [11], любое состояние a квантовой системы можно описать (независимо от выбора представления) некоторой величиной, которая называется *«кет»-вектором* и обозначается символом $|a\rangle$. Вследствие принципа суперпозиции (§ 3) «кет»-векторы можно складывать и умножать на комплексные скалярные величины и получать новые «кет»-векторы. Совокупность всех возможных «кет»-векторов образует абстрактное комплексное векторное пространство бесконечного числа измерений, которое называют *гильбертовым пространством.*

Каждому «кет»-вектору $|a\rangle$ можно сопоставить дуальный вектор состояния «бра», который обозначается символом $\langle a|$ и связан с «кет»-вектором простым соотношением $\langle a| = |a\rangle^{\dagger}$. Поэтому любое состояние динамической системы можно описать как «кет»-вектором, так и «бра»-вектором. Совокупность всех возможных «бра»-векторов образует пространство, дуальное к гильбертовому пространству «кет»-векторов. «Кет»- и «бра»-векторы имеют различную природу, поэтому их нельзя складывать. Следовательно, они не могут быть разбиты на чисто вещественную и чисто мнимую части. Это комплексные величины особого рода. Эрмитовые операторы $\hat{F} = \hat{F}^{\dagger}$ действуют на «кет»-векторы слева, а на «бра»-векторы — справа и преобразуют их в другие векторы состояний соответственно «кет» или «бра». Например, если

$$|b\rangle = \hat{F}\,|a\rangle,$$

то

$$\langle b| = (\hat{F}|a\rangle)^{\dagger} = \langle a|\hat{F}^{\dagger} = \langle a|\hat{F}.$$

Названия «бра» и «кет» соответствуют двум частям английского слова bracket — скобка, так как скалярное произведение двух «кет»-векторов $|a\rangle$ и $|b\rangle$ обозначается скобкой $\langle b|a\rangle$. Оно образуется путем умножения «кет»-вектора $|a\rangle$ на «бра»-вектор, дуальный к «кет»-вектору $|b\rangle$. Скалярное произведение $\langle b|a\rangle$ является обычным комплексным числом и удовлетворяет равенству $\langle b|a\rangle = \langle a|b\rangle^{*}$.

Вследствие принципа суперпозиции состояние квантовой системы характеризуется только направлением вектора $|a\rangle$ в гильбертовом пространстве, а не его величиной. Поэтому обычно векторы состояний нормируются к единице*) условием $\langle a|a\rangle = 1$. Последнее условие определяет вектор состояния с точностью до фазового множителя $\exp(i\varphi)$ с вещественным φ, так как векторы $|a\rangle$ и $|a\rangle\exp(i\varphi)$ имеют одну и ту же длину.

Координатное представление вектора состояния $|a\rangle$ изображается волновой функцией (27,1), зависящей от координат ξ. Согласно определению скалярного произведения, волновую функцию координатного представления (27,1) можно рассматривать как скалярное произведение вектора состояния $|a\rangle$ и векторов состояний $|\xi\rangle$ для всех значений координат ξ, рассматриваемых как индексы состояний. Другими словами, совокупность значений $\langle\xi|a\rangle$ представляет собой совокупность проекций вектора состояния на полную базисную систему

*) В § 10 было показано, что собственные функции операторов с непрерывным спектром нельзя нормировать обычным путем. Соответствующие этим состояниям «кет»-векторы также имеют бесконечную длину.

векторов $|\xi\rangle$. Волновая функция $\langle\xi|a\rangle$, как и другие скалярные произведения, является обычным комплексным числом.

Координатное представление (27,1) вектора состояния не является единственным. Подобно тому как в обычном трехмерном пространстве любой трехмерный вектор может быть определен своими координатами в некоторой произвольно выбранной системе трех ортогональных единичных базисных векторов e_1, e_2, e_3, так и вектор состояния в гильбертовом пространстве может быть определен через значения «своих координат» — волновых функций. В гильбертовом пространстве в качестве базисных векторов используются полные системы ортонормированных векторов или соответствующих им базисных функций. Мы уже знаем (см. §§ 9 и 10), что совокупность собственных функций любого эрмитового оператора квантовой механики образует полную ортонормированную систему функций, поэтому любую такую совокупность функций можно использовать в качестве базисной системы.

Совокупность коэффициентов $\langle F|a\rangle$ разложения $|a\rangle = \sum_F |F\rangle\langle F|a\rangle$ вектора состояния $|a\rangle$ по собственным векторам $|F\rangle$ оператора $\hat{F}$ называется волновой функцией состояния $|a\rangle$ в представлении, соответствующем оператору $\hat{F}$, или F-представлением. Таким образом, вектор состояния можно записать в энергетическом представлении (E-представлеиие), в импульсном представлении (p-представление) и т. д.

Поясним вышесказанное примерами. Рассмотрим для простоты состояние движения одной частицы. Для описания состояния выберем две системы базисных функций: 1) собственные функции, соответствующие оператору, имеющему дискретный спектр собственных значений, 2) собственные функции, соответствующие оператору, имеющему непрерывный спектр собственных значений. Полученные результаты легко обобщить на случай операторов, имеющих как дискретный, так и непрерывный спектр собственных значений.

а) Энергетическое представление (E-представление). Для изображения вектора состояния $|a\rangle$ выберем в качестве базисных функций собственные функции оператора Гамильтона, имеющего дискретный спектр собственных значений. Обозначим эти функции в координатном представлении через

$$\varphi_{E_n}(\xi) \equiv \langle\xi|E_n\rangle. \qquad (27,2)$$

Для комплексно сопряженных функций используем обозначение

$$\varphi^*_{E_n}(\xi) \equiv \langle E_n|\xi\rangle. \qquad (27,3)$$

Таким образом,

$$\langle E_n|\xi\rangle = \langle\xi|E_n\rangle^\dagger. \qquad (27,4)$$

Свойство ортонормируемости собственных функций (27,2) можно записать в виде

$$\int d\xi \varphi^*_{E_m}(\xi)\varphi_{E_n}(\xi) = \delta_{E_m E_n}, \qquad (27,5)$$

или, используя скобочные обозначения для функций,

$$\int d\xi \langle E_m|\xi\rangle\langle\xi|E_n\rangle \equiv \langle E_m|E_n\rangle = \delta_{E_m, E_n}. \qquad (27,5а)$$

Чтобы перейти от координатного $\psi_a(\xi) = \langle\xi|a\rangle$ к энергетическому представлению вектора состояния $\psi_a \equiv |a\rangle$, разложим функции координатного представления по базисным функциям (27,2); тогда получим в двух формах записи:

$$\psi_a(\xi) = \sum_{E_n} \varphi_{E_n}(\xi)\psi_a(E_n), \qquad (27,6)$$

$$\langle\xi|a\rangle = \sum_{E_n} \langle\xi|E_n\rangle\langle E_n|a\rangle. \qquad (27,6а)$$

Набор коэффициентов разложения $\psi_a(E_n) \equiv \langle E_n|a\rangle$ и является волновой функцией состояния $|a\rangle$ в энергетическом представлении.

Независимой переменной волновой функции в E-представлении является энергия системы, пробегающая дискретный ряд значений. Квадрат модуля волновой функции в E-представлении определяет вероятность найти систему с соответствующим значением энергии, т. е.

$$W(E_n) = |\psi_a(E_n)|^2 \equiv |\langle E_n|a\rangle|^2.$$

Если функции координатного представления были нормированы, то будут нормированы и функции в новом представлении. В этом легко убедиться, если подставить в условие нормировки функций координатного представления (ξ-представление)

$$\int d\xi \langle a|\xi\rangle\langle\xi|a\rangle = 1$$

значения

$$\langle a|\xi\rangle = \sum_n \langle a|E_n\rangle\langle E_n|\xi\rangle \quad \text{и} \quad \langle\xi|a\rangle = \sum_n \langle\xi|E_n\rangle\langle E_n|a\rangle.$$

Тогда, учитывая (27,5а), находим

$$\sum_n \langle a|E_n\rangle\langle E_n|a\rangle \equiv \sum_n |\psi_a(E_n)|^2 = 1,$$

что и является условием нормировки волновых функций в E-представлении.

Пользуясь свойством ортонормируемости (27,5а) базисных функций (27,2), можно из (27,6) получить обратное преобразование

$$\psi_a(E_n) = \int d\xi \varphi^*_{E_n}(\xi)\,\psi_a(\xi), \tag{27,7}$$

или

$$\langle E_n \mid a\rangle = \int d\xi \langle E_n \mid \xi\rangle \langle \xi \mid a\rangle. \tag{27,7а}$$

Из (27,7а) следует, что преобразование функций координатного представления $\langle \xi \mid a\rangle$ в функции $\langle E_n \mid a\rangle$ энергетического представления осуществляется с помощью функций $\langle E_n \mid \xi\rangle = \langle \xi \mid E_n\rangle^+$. Преобразование (27,6а) переводит функции E-представления в функции ξ-представления. Это преобразование осуществляется функциями $\langle \xi \mid E_n\rangle$, являющимися собственными функциями оператора Гамильтона в координатном представлении.

б) Импульсное представление. В импульсном представлении (p-представление) базисными функциями являются собственные функции оператора импульса

$$\varphi_p(\xi) \equiv \langle \xi \mid p\rangle, \tag{27,8}$$

удовлетворяющие соотношениям ортонормируемости

$$\int d\xi \varphi^*_{p'}(\xi)\,\varphi_p(\xi) = \delta(p' - p),$$

или

$$\int d\xi \langle p' \mid \xi\rangle \langle \xi \mid p\rangle = \langle p' \mid p\rangle \equiv \delta(p' - p). \tag{27,9}$$

Разлагая функцию $\psi_a(\xi)$ состояния a по полной системе функций (27,8), находим

$$\psi_a(\xi) = \int dp \varphi_p(\xi)\,\psi_a(p),$$

или

$$\langle \xi \mid a\rangle = \int dp \langle \xi \mid p\rangle \langle p \mid a\rangle. \tag{27,10}$$

Функции $\psi_a(p) \equiv \langle p \mid a\rangle$ определяют вектор состояния $\mid a\rangle$ в импульсном представлении. Квадрат модуля этих функций равен плотности вероятности в импульсном пространстве

$$\rho(p) = \frac{dW(p)}{dp} = |\langle p \mid a\rangle|^2 \equiv |\psi_a(p)|^2. \tag{27,11}$$

Преобразование, обратное к (27,10), имеет вид

$$\langle p \mid a\rangle = \int d\xi \langle p \mid \xi\rangle \langle \xi \mid a\rangle.$$

Итак, вектор состояния системы $|a\rangle$ может быть изображен несколькими волновыми функциями, зависящими от разных переменных, что можно записать в виде схемы

$$|a\rangle \to \begin{cases} \langle \xi | a\rangle, & \xi\text{-представление;} \\ \langle E_n | a\rangle, & E\text{-представление;} \\ \langle p | a\rangle, & p\text{-представление;} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \end{cases}$$

В общем случае переход от волновой функции $\langle m|a\rangle$, определяющей состояние в m-представлении, к какому-либо другому представлению, например q-представлению, осуществляется с помощью соотношения

$$\langle q|a\rangle = \sum_m \langle q|m\rangle\langle m|a\rangle, \qquad (27{,}12)$$

где функции преобразования $\langle q|m\rangle$ являются собственными функциями оператора, соответствующего физической величине m в q-представлении. Обратное к (27,12) преобразование имеет вид

$$\langle m|a\rangle = \sum_q \langle m|q\rangle\langle q|a\rangle, \qquad (27{,}13)$$

где функции преобразования $\langle m|q\rangle = \langle q|m\rangle^+$ являются собственными функциями оператора, соответствующего физической величине q, в m-представлении. Если переменные m в (27,12) или q в (27,13) пробегают непрерывные значения, то суммирование следует заменить интегрированием по всем значениям этой переменной.

Формулы (27,12) и (27,13) показывают удобство дираковских (скобочных) обозначений векторов состояний при исследовании вопросов перехода от одного представления к другому.

В самом деле, формулы (27,12) и другие можно писать формально, если учесть, что в силу условий полноты собственных функций операторов (§§ 9, 10) имеют место соотношения

$$\sum_m |a_m|^2 \equiv \sum_m |m\rangle\langle m| = 1, \quad \text{или} \quad \int dp\,|ap|^2 \equiv \int dp\,|p\rangle\langle p| = 1 \qquad (27{,}14)$$

и т. д. Таким образом, например,

$$\langle q|a\rangle = \int dp\,\langle q|p\rangle\langle p|a\rangle.$$

Этот процесс можно продолжать, например,

$$\langle q|a\rangle = \int dp\,\langle q|p\rangle\langle p|a\rangle = \int dp\,d\xi\,\langle q|p\rangle\langle p|\xi\rangle\langle \xi|a\rangle.$$

Рассмотрим явный вид некоторых функций преобразования от одного представления к другому.

1) Явный вид нормированной условием (27,9) собственной функции импульса (27,8) в координатном представлении следующий (см. § 10):

$$\langle r\,|\,p\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2}\exp\left(i\,\frac{pr}{\hbar}\right).$$

Эта функция преобразует импульсное представление в координатное представление. Функция обратного преобразования

$$\langle p\,|\,r\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2}\exp\left(-\frac{ipr}{\hbar}\right)$$

является функцией координаты в импульсном представлении. Эта функция является комплексно сопряженной функцией к функции прямого преобразования.

2) Собственные функции оператора углового момента в координатном представлении можно записать в виде

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) \equiv \langle\theta\varphi\,|\,lm\rangle \equiv \left\langle\frac{r}{r}\,\middle|\,lm\right\rangle, \qquad (27{,}15)$$

где углы θ и φ определяют направление единичного радиуса-вектора. Функции (27,15) нормированы условием

$$\int Y^*_{lm}(\theta, \varphi)\, Y_{l'm'}(\theta, \varphi)\, d\Omega =$$

$$= \int d\Omega\, \langle lm\,|\,\theta\varphi\rangle\,\langle\theta\varphi\,|\,l'm'\rangle = \delta_{ll'}\delta_{mm'}. \qquad (27{,}16)$$

Функции (27,15) осуществляют преобразование от представления угловых моментов к координатному представлению, а функция $\langle lm|\theta\varphi\rangle$ осуществляет обратный переход от координатного представления к представлению угловых моментов. Если ввести единичный вектор $\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{r}}{r}$, направление которого определяется углами θ и φ, то можно написать

$$\langle lm\,|\,\boldsymbol{n}\rangle \equiv \langle lm\,|\,\theta\varphi\rangle.$$

Эти функции нормированы условием

$$\sum_{l,\,m}\langle\boldsymbol{n}\,|\,lm\rangle\langle lm\,|\,\boldsymbol{n}'\rangle = \langle\boldsymbol{n}\,|\,\boldsymbol{n}'\rangle = \delta(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}').$$

Если углы Θ, Φ определяют направление вектора импульса, то функции

$$Y_{lm}(\Theta, \Phi) \equiv Y_{lm}\left(\frac{\boldsymbol{p}}{p}\right) \equiv \left\langle\frac{\boldsymbol{p}}{p}\,\middle|\,lm\right\rangle$$

являются собственными функциями оператора углового момента в импульсном представлении.

Как уже отмечалось ранее, векторы состояний определяются с точностью до фазового множителя $e^{i\alpha}$, модуль которого равен 1. Выбор такого множителя определяется условием простоты записи. В некоторых приложениях, например, вместо функций (27,15) удобнее пользоваться функцией $\psi_{lm} = i^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

§ 28. Различные представления операторов

Произведение $|b\rangle\langle a|$, в котором «кет»-вектор стоит слева от «бра»-вектора, является оператором. Подобно тому как любой вектор состояния $|a\rangle$ можно разложить с помощью равенства

$$|a\rangle = \sum_m |F_m\rangle\langle F_m|a\rangle$$

по полной системе ортонормированных векторов $|F_m\rangle$ оператора $\hat{F}$, так и любой оператор $\hat{A}$ можно разложить по полной системе операторов $|F_m\rangle\langle F_n|$. В самом деле, если

$$\hat{A} = \sum_{m,n} A_{mn} |F_m\rangle\langle F_n|,$$

то из свойств ортонормируемости векторов $|F_m\rangle$ однозначно определяются матричные элементы разложения:

$$A_{mn} = \langle F_m|\hat{A}|F_n\rangle.$$

В частности, разложение единичного оператора $\hat{I}$ имеет вид

$$\hat{I} = \sum_m |F_m\rangle\langle F_m|.$$

В координатном представлении операторы выражаются функциями от координат и производных по координатам. Действуя на функции координатного представления, операторы преобразуют эти функции в другие функции того же представления. Например, действие оператора $\hat{F}$ на функцию $\psi_a(\xi)$ определяется равенством

$$\psi_b(\xi) = \hat{F}\psi_a(\xi),$$

или в обозначениях Дирака

$$\langle\xi|b\rangle = \hat{F}\langle\xi|a\rangle. \qquad (28,1)$$

При переходе от координатного к другим представлениям вектора состояния необходимо осуществлять и преобразование операторов. Определим вид оператора $\hat{F}$ в энергетическом представлении. Для этого преобразуем функции координатного представления

$$\langle\xi|a\rangle = \sum_n \langle\xi|E_n\rangle\langle E_n|a\rangle, \quad \langle\xi|b\rangle = \sum_n \langle\xi|E_n\rangle\langle E_n|b\rangle.$$

Подставим полученные выражения в (28,1), затем умножим это уравнение слева на $\langle E_m|\xi\rangle$, проинтегрируем по ξ. Тогда, учитывая свойство ортогональности

$$\int d\xi \langle E_m|\xi\rangle\langle\xi|E_n\rangle = \delta_{mn},$$

находим

$$\langle E_m|b\rangle = \sum_n \langle E_m|\hat{F}|E_n\rangle\langle E_n|a\rangle, \tag{28,2}$$

где

$$\langle E_m|\hat{F}|E_n\rangle \equiv \int d\xi \langle E_m|\xi\rangle \hat{F}\langle\xi|E_n\rangle \equiv \int d\xi \psi^*_{E_m}(\xi)\hat{F}\psi_{E_n}(\xi) \equiv F_{mn}. \tag{28,3}$$

Зная все величины (28,3), мы можем по формуле (28,2) перейти от вектора состояния $|a\rangle$, заданного в энергетическом представлении функцией $\langle E_n|a\rangle$, к вектору состояния $|b\rangle$, заданному в энергетическом представлении функцией $\langle E_m|b\rangle$. Поэтому совокупность всех величин (28,3) следует рассматривать как оператор $\hat{F}$ в энергетическом представлении.

Совокупность всех чисел F_{mn}, в общем случае являющихся комплексными, образует матрицу, которую обозначают (F_{mn}). Сами величины $F_{mn} \equiv \langle E_m|\hat{F}|E_n\rangle$ называют *матричными элементами* оператора $\hat{F}$ в энергетическом представлении.

Если энергетические уровни E_n не вырождены, то матрица (F_{mn}) изображается квадратной таблицей с бесконечным числом строк, нумеруемых индексом m, и бесконечным числом столбцов, нумеруемых вторым индексом n. В случае вырождения каждый индекс m и n характеризует свою совокупность квантовых чисел (которые иногда выписываются в явном виде), определяющих состояние системы; поэтому матрица

$$(F_{mn}) \equiv (\langle a'b'c' \ldots|\hat{F}|abc \ldots\rangle)$$

будет многомерной матрицей. Сводка основных свойств матриц приведена в мат. дополн. В.

Из определения самосопряженного (эрмитового) оператора (7,4) следует, что самосопряженные операторы в энергетическом представлении (и любом другом дискретном представлении) изображаются эрмитовыми матрицами, так как выполняются равенства

$$F_{mn} = F^*_{nm}.$$

Представляя совокупность величин $\langle E_n | a\rangle$, выражающих вектор состояния $|a\rangle$ в E-представлении, в виде матрицы с одним столбцом

$$(\langle E_n | a\rangle) = \begin{pmatrix} \langle E_1 | a\rangle \\ \langle E_2 | a\rangle \\ \langle E_3 | a\rangle \\ \cdots \end{pmatrix},$$

можно рассматривать (28,2) как произведение матриц.

Если в качестве оператора F взять оператор Гамильтона $\hat{H}$, то этот оператор в энергетическом представлении будет изображаться диагональной матрицей

$$\langle E_m | H | E_n\rangle = E_n \delta_{mn},$$

что непосредственно следует из (28,3), если учесть, что функции $\langle \xi | E_n\rangle$ являются собственными функциями оператора $\hat{H}$, т. е. $\hat{H}\langle \xi | E_n\rangle = E_n \langle \xi | E_n\rangle$.

Определим теперь вид оператора F в p-представлении. Для этого разложим функции координатного представления, входящие в (28,1), по собственным функциям оператора импульса в координатном представлении

$$\langle \xi | a\rangle = \int dp \langle \xi | p\rangle \langle p | a\rangle, \quad \langle \xi | b\rangle = \int dp \langle \xi | p\rangle \langle p | b\rangle.$$

Подставляя эти значения в (28,1), находим после умножения на $\langle p' | \xi\rangle$ и интегрирования по ξ, при учете условия ортогональности

$$\int d\xi \langle p' | \xi\rangle \langle \xi | p\rangle = \delta(p' - p), \tag{28,4}$$

следующее соотношение:

$$\langle p' | b\rangle = \int dp \langle p' | F | p\rangle \langle p | a\rangle, \tag{28,5}$$

где

$$\langle p' | \hat{F} | p\rangle = \int d\xi \langle p' | \xi\rangle \hat{F} \langle \xi | p\rangle \tag{28,6}$$

— совокупность величин, зависящих от двух индексов p и p' которые можно назвать матричными элементами оператора F, образованными с помощью функций преобразования $\langle \xi | p\rangle$.

Совокупность всех матричных элементов (28,6) является оператором физической величины F в импульсном представлении. Равенство (28,5) указывает правило, с помощью которого оператор (28,6) переводит одни функции импульсного представления в другие функции импульсного представления.

Хотя индексы p' и p в (28,6) изменяются непрерывно, тем не менее из формальных соображений удобно рассматривать

совокупность всех значений матричных элементов (28,6) как матрицу бесконечного ранга, число строк и столбцов которой несчетно. При таком толковании правую часть равенства (28,5) можно рассматривать как произведение матриц, индексы которых изменяются непрерывно, вследствие чего суммирование заменяется интегрированием.

Чтобы пояснить вышесказанное, вычислим в явном виде оператор импульса и координаты в импульсном представлении. Для простоты рассмотрим одномерное движение вдоль оси x. В координатном представлении оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$. В импульсном представлении оператор (28,6) изображается непрерывной матрицей с элементами

$$\langle p' | \hat{p} | p \rangle = \int dx \langle p' | x \rangle \hat{p} \langle x | p \rangle. \tag{28,7}$$

Учитывая, что функции $\langle x|p\rangle$ являются собственными функциями импульса, т. е. $\hat{p}\langle x|p\rangle = p\langle x|p\rangle$, и свойство ортогональности (28,4), преобразуем (28,7) к виду

$$\langle p' | \hat{p} | p \rangle = p\delta(p' - p). \tag{28,7а}$$

Таким образом, оператор импульса в импульсном представлении изображается диагональной непрерывной матрицей.

Подставляя (28,7а) в (28,5), имеем

$$\langle p | b \rangle = p \langle p | a \rangle. \tag{28,8}$$

Итак, согласно (28,8), действие оператора импульса на функции в импульсном представлении сводится к умножению этих функций на значение импульса. Этот результат легко обобщается на трехмерный случай — достаточно заменить p векторной величиной.

Определим вид оператора координаты в импульсном представлении. Пользуясь общим выражением (28,6), имеем

$$\langle p' | \hat{x} | p \rangle = \int dx \langle p' | x \rangle x \langle x | p \rangle. \tag{28,9}$$

Учитывая явный вид собственных функций оператора импульса

$$\langle x | p \rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2} \exp\left(ip\frac{x}{\hbar}\right),$$

легко убедиться, что умножение на x этой функции сводится к преобразованию

$$x \langle x | p \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \langle x | p \rangle.$$

Поэтому матричный элемент (28,9) преобразуется к виду

$$\langle p'|x|p\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\int dx\,\langle p'|x\rangle\langle x|p\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\delta(p'-p). \quad (28,9а)$$

Таким образом, бесконечная непрерывная матрица, соответствующая оператору координаты в импульсном представлении, имеет матричные элементы (28,9а). Подставляя (28,9а) в (28,5), находим после интегрирования по частям

$$\langle p'|b\rangle = -i\hbar\int dp\,\langle p|a\rangle\frac{\partial}{\partial p}\delta(p'-p) = i\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\langle p'|a\rangle.$$

Следовательно, можно сказать, что координате x соответствует в импульсном представлении дифференциальный оператор

$$\hat{x} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p}. \quad (28,10)$$

Итак, явный вид операторов зависит от вида представления. В § 30 будет показано, что перестановочные соотношения между операторами не меняются при переходе от одного представления к другому. В частности, используя полученные выше результаты, можно убедиться, что перестановочное соотношение

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

выполняется как в координатном, так и в импульсном представлениях.

В общем случае условие самосопряженности (эрмитовости) операторов в матричных обозначениях сводится к равенству

$$\langle a'|\hat{F}|a\rangle = \langle a|\hat{F}|a'\rangle^* \equiv \langle a'|\hat{F}|a\rangle^\dagger, \quad (28,11)$$

выражающему эрмитовость соответствующей матрицы. Из (28,11) следует, что диагональные элементы операторов квантовой механики, изображаемых матрицами, являются действительными числами.

Выше мы показали, что операторы координаты и импульса в импульсном представлении могут изображаться либо непрерывными матрицами, либо функциями от импульсов и производных по импульсам. Для трехмерного случая эти выражения имеют вид

$$\left.\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{p}} &= \boldsymbol{p}, \quad \text{или} \quad \langle \boldsymbol{p}'|\hat{\boldsymbol{p}}|\boldsymbol{p}\rangle = \boldsymbol{p}\delta(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}), \\ \hat{\boldsymbol{r}} &= i\hbar\nabla_{\boldsymbol{p}}, \quad \text{или} \quad \langle \boldsymbol{p}'|\hat{\boldsymbol{r}}|\boldsymbol{p}\rangle = -i\hbar\nabla_{\boldsymbol{p}}\delta(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}). \end{aligned}\right\} \quad (28,12)$$

Значок $\boldsymbol{p}$ у оператора $\nabla_{\boldsymbol{p}}$ указывает, что производные берутся по компонентам импульса, т. е. $\hat{x} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}$, $\hat{y} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_y}$ и т. д. Пользуясь (28,12), легко можно написать в p-представлении явный вид операторов, соответствующих физическим величинам,

выражающимся в классической физике через функции от координат и импульсов.

Так, например, оператор Гамильтона, имеющий в координатном представлении вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r),$$

в импульсном представлении принимает вид

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2\mu} + V(i\hbar\nabla_p), \tag{28,13}$$

или в матричной форме

$$\langle p'|H|p\rangle = \frac{p^2}{2\mu}\delta(p'-p) + V(-i\hbar\nabla_p)\delta(p'-p).$$

Выпишем, наконец, матричную форму операторов в координатном представлении. Оператор координаты изображается диагональной непрерывной матрицей

$$\langle r'|\hat{r}|r\rangle = r\delta(r'-r).$$

Оператор любой физической величины, зависящей только от координат, также является диагональной матрицей

$$\langle r'|f(r)|r\rangle = f(r)\delta(r'-r).$$

Оператор импульса изображается матрицей

$$\langle r'|p|r\rangle = i\hbar\nabla_r\delta(r'-r).$$

В практических приложениях наиболее часто используется координатное представление. Это обусловлено тем, что энергия взаимодействия выражается функцией от координат частиц и в координатном представлении совпадает с соответствующим оператором. Кинетическая энергия является простой функцией от импульса. Поэтому ее оператор в координатном представлении также имеет простой вид. При исследовании систем, состоящих из слабо взаимодействующих частиц, часто используется импульсное представление. При приближенном решении квантовомеханических задач (см. гл. VII) часто используется E-представление.

В качестве примера применения импульсного представления решим введенное в § 23 одномерное уравнение Шредингера (23,5)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} - F(x-x_1)\right]\psi(x-x_1) = 0. \tag{28,14}$$

Согласно (27,10), с точностью до множителя $(2\pi\hbar)^{-1/2}$, можно написать

$$\psi(x-x_1) = \int_{-\infty}^{\infty}\varphi(p)\,e^{\frac{i}{\hbar}p(x-x_1)}\,dp, \tag{28,15}$$

где $\varphi(p)$ — волновая функция частицы в импульсном представлении.

Заменяя, согласно (28,13), в уравнении (28,14) оператор Гамильтона координатного представления оператором импульсного представления, находим эквивалентное уравнение Шредингера в импульсном представлении

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} - i\hbar F\,\frac{d}{dp}\right]\varphi(p) = 0.$$

Решение этого уравнения (с точностью до произвольной постоянной) можно написать сразу:

$$\varphi(p) = \exp\left(-\frac{ip^3}{6\hbar\mu F}\right). \tag{28,16}$$

Подставляя (28,16) в (28,15) и вводя новую переменную

$$\xi = \left(\frac{2\mu F}{\hbar^2}\right)^{1/3}(x_1 - x), \tag{28,17}$$

мы найдем искомое решение уравнения (28,14) в виде ненормированной волновой функции в координатном представлении

$$\psi(\xi) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-i\left[z\xi + \frac{z^3}{3}\right]\right\} dz = 2\sqrt{\pi}\,\Phi(\xi),$$

где

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{\infty} \cos\left(z\xi + \frac{z^3}{3}\right) dz$$

—функция Эйри. Функция Эйрн выражается через функции Бесселя (см. мат. дополн. Г) порядка $^1/_3$ с помощью соотношений [12]

$$\Phi(\xi) = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{\xi}{3\pi}}\,K_{1/3}\left(\dfrac{2}{3}\xi^{3/2}\right), & \text{если } \xi > 0; \\ \dfrac{1}{3}\sqrt{\pi\xi}\left\{J_{1/3}\left(\dfrac{2}{3}\xi^{3/2}\right) + J_{-1/3}\left(\dfrac{2}{3}\xi^{3/2}\right)\right\}, & \text{если } \xi < 0. \end{cases} \tag{28,18}$$

В ряде приложений приходится вычислять матричные элементы от произведений операторов. Пользуясь условием (27,14) полноты собственных функций, такие матричные элементы легко преобразовать к суммам произведений матричных элементов каждого из операторов в отдельности. Например, если $|m\rangle$ — собственные функции оператора с дискретным спектром, то

$$\langle m\,|\,FK\,|\,m'\rangle = \sum_{m''} \langle m\,|\,F\,|\,m''\rangle\langle m''\,|\,K\,|\,m'\rangle. \tag{28,19}$$

Если $|p\rangle$ — собственные функции оператора с непрерывным спектром, то

$$\langle p\,|\,FK\,|\,p'\rangle = \int \langle p\,|\,F\,|\,p''\rangle\langle p''\,|\,K\,|\,p'\rangle\,dp''. \tag{28,19а}$$

Эти правила легко обобщаются на случай произведения большего числа операторов.

В заключение этого параграфа укажем вид выражения, определяющего среднее значение физической величины F в произвольном состоянии, которое описывается вектором состояния в представлении оператора с дискретным спектром. Пусть, например, состоянию a соответствует волновая функция $\langle E_n | a\rangle$ в E-представлении. Оператор F в этом же представлений определяется матрицей $\langle E_m | \hat{F} | E_n\rangle$, поэтому среднее значение F в состоянии a будет

$$\langle a | F | a\rangle = \sum_{m,\, n} \langle a | E_m\rangle \langle E_m | \hat{F} | E_n\rangle \langle E_n | a\rangle. \qquad (28{,}20)$$

Кроме среднего значения (28,20), в данном квантовом состоянии часто приходится вычислять средние значения по той или иной совокупности состояний, которая в общем случае определяется матрицей плотности (см. § 14). Таковы, например, усреднения по спиновым состояниям и статистические усреднения.

При описании состояния матрицей плотности ρ среднее значение физической величины L определяется формулой (14,8), которую мы запишем в виде

$$\langle L\rangle = \mathrm{Sp}\,(F) \equiv \sum_i \langle a_i | \hat{F} | a_i\rangle, \qquad (28{,}21)$$

где $F = L\rho$ — произведение матрицы оператора L и матрицы плотности ρ.

Легко убедиться, что значение (28,21) не зависит от выбора представления. В самом деле, при переходе к новому представленню

$$\langle a_i | F | a_i\rangle = \sum_j \langle a_i | F | \beta_j\rangle \langle \beta_j | a_i\rangle.$$

Подставляя это значение в (28,21), имеем

$$\langle L\rangle = \sum_i \langle a_i | F | a_i\rangle = \sum_{i,\, j} \langle a_i | F | \beta_j\rangle \langle \beta_j | a_i\rangle = \sum_{ij} \langle \beta_j | a_i\rangle \langle a_i | F | \beta_j\rangle = \sum_j \langle \beta_j | F | \beta_j\rangle.$$

В случае чистых состояний $|a\rangle$ статистический оператор ρ имеет вид

$$\rho = |a\rangle \langle a|. \qquad (28{,}22)$$

Его матричные элементы, образованные на любой полной ортонормированной системе векторов $|n\rangle$, образуют матрицу плотности

$$\rho_{mn} = \langle m | a\rangle \langle a | n\rangle. \qquad (28{,}23)$$

§ 29. Определение собственных функций и собственных значений операторов, задаваемых в виде матриц

Операторы F в представлениях, соответствующих операторам, имеющим непрерывный спектр собственных значений (r-представление, p-представление и др.), могут быть записаны в виде дифференциальных выражений. В этом случае собственные функции и собственные значения этих операторов находятся при решении дифференциальных уравнений. Для операторов,

задаваемых в координатном представлении, такие уравнения исследовались в § 8. В общем случае они имеют вид

$$\hat{F}\psi_F(\xi) = F\psi_F(\xi). \tag{29,1}$$

В представлениях, соответствующих операторам дискретного спектра, операторы выражаются матрицами, и все волновые функции являются функциями переменных, пробегающих дискретные значения. Поэтому эти волновые функции можно изображать одностолбцовыми матрицами. Чтобы определить правила нахождения собственных значений и собственных функций операторов в представлениях с дискретным спектром, перейдем в уравнении (29,1) к соответствующему представлению. Для примера рассмотрим E-представление; тогда, подставляя в (29,1) разложение

$$\psi_F(\xi) \equiv \langle \xi | F\rangle = \sum_n \langle \xi | E_n\rangle \langle E_n | F\rangle,$$

умножая на $\langle E_m|\xi\rangle$ и интегрируя по всем значениям переменных ξ, получаем систему линейных уравнений:

$$\sum_n \{\langle E_m | \hat{F} | E_n\rangle - \delta_{mn}F\} \langle E_n | F\rangle = 0, \tag{29,2}$$

где

$$\langle E_m | \hat{F} | E_n\rangle = \int \langle E_m | \xi\rangle \hat{F} \langle \xi | E_n\rangle \, d\xi \tag{29,3}$$

— матричные элементы оператора физической величины F в E-представлении. $\langle E_n|F\rangle \equiv \psi_F(E_n)$ — волновая функция в E-представлении.

Система уравнений (29,2) является бесконечной системой однородных линейных уравнений относительно неизвестных функций $\langle E_n|F\rangle$. Чтобы эта система имела отличные от нуля решения, необходимо обращение в нуль детерминанта, составленного из коэффициентов этой системы уравнений, т. е.

$$\| \langle E_m | \hat{F} | E_n\rangle - F\delta_{mn} \| = 0. \tag{29,4}$$

Относительно F уравнение (29,4) является уравнением бесконечно высокой степени, оно имеет бесконечное число корней

$$F_1, F_2, \ldots, F_m, \ldots$$

Корни уравнения (29,4) и являются собственными значениями оператора, соответствующего физической величине F.

Подставляя одно из найденных собственных значений, например F_m, в систему уравнений (29,2) и решая ее, мы определим собственную функцию, соответствующую этому собственному

значению. Эта собственная функция будет изображаться одностолбцовой матрицей

$$(\langle E_n | F_m \rangle) = \begin{pmatrix} \langle E_1 | F_m \rangle \\ \langle E_2 | F_m \rangle \\ \langle E_3 | F_m \rangle \\ \cdots \end{pmatrix}. \qquad (29,5)$$

Используя преобразования, рассмотренные в § 27, можно найти вид собственных функций (29,5) в любом другом представлении. Например, переход к координатному представлению осуществится преобразованием

$$\langle \xi | F_m \rangle = \sum_{E_n} \langle \xi | E_n \rangle \langle E_n | F_m \rangle, \qquad (29,6)$$

где $\langle \xi | E_n \rangle$ — собственные функции оператора энергии в координатном представлении.

Корни уравнения (29,4) образуют диагональную матрицу

$$(F_n \delta_{nm}) = \begin{pmatrix} F_1 & 0 & 0, \ldots \\ 0 & F_2 & 0, \ldots \\ 0 & 0 & F_3, \ldots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}. \qquad (29,7)$$

Диагональная матрица (29,7) является изображением оператора $\hat{F}$ в своем собственном представлении. В самом деле, если $\langle \xi | F_n \rangle$ есть собственная функция оператора $\hat{F}$, то

$$\langle F_m | \hat{F} | F_n \rangle = \int d\xi \langle F_m | \xi \rangle \hat{F} \langle \xi | F_n \rangle = F_n \delta_{mn}.$$

Итак, задачу о нахождении собственных значений оператора, заданного в форме матрицы, можно рассматривать как задачу о приведении этой матрицы к диагональному виду. В курсах математики доказывается, что эрмитовы матрицы всегда могут быть приведены к диагональному виду.

Вышесказанное непосредственно обобщается на случай представлений, в которых операторы задаются непрерывными матрицами, если соответствующие суммы заменить интегралами. При этом система уравнений (29,2), определяющая собственные функции и собственные значения, заменяется интегральным уравнением. Например, нахождение собственных значений и собственных функций оператора $\langle \xi' | \hat{F} | \xi \rangle$, заданного в координатном представлении непрерывной матрицей, сводится к решению интегрального уравнения

$$\int d\xi \langle \xi' | \hat{F} | \xi \rangle \langle \xi | F \rangle = F \langle \xi' | F \rangle,$$

которое эквивалентно дифференциальному уравнению (29,1).

§ 30. Общая теория унитарных преобразований

В предыдущих параграфах этой главы мы исследовали частные случаи преобразований волновых функций и операторов от одного представления к другому, т. е. от одних независимых переменных к другим независимым переменным. Таковы, например, были преобразования

$$\langle \xi \mid a\rangle = \sum_n \langle \xi \mid E_n\rangle\langle E_n \mid a\rangle, \tag{30,1}$$

$$\langle \xi \mid b\rangle = \int dp\, \langle \xi \mid p\rangle \langle p \mid b\rangle, \tag{30,2}$$

осуществляемые функциями преобразования $\langle \xi | E_n\rangle$ и $\langle \xi | p\rangle$, которые являются собственными функциями соответственно оператора энергии и импульса в координатном представлении. Эти функции удовлетворяют условиям ортонормируемости

$$\int d\xi\, \langle E_m \mid \xi\rangle \langle \xi \mid E_n\rangle = \delta_{E_m, E_n}, \tag{30,3}$$

$$\int d\xi\, \langle p' \mid \xi\rangle \langle \xi \mid p\rangle = \delta(p' - p). \tag{30,4}$$

Для исследования общих свойств таких преобразований условимся записывать их в символической форме, изображая преобразование как результат действия некоторого оператора, т. е. вместо (30,1) напишем

$$\langle \xi \mid a\rangle = S(\xi, E_n)\langle E_n \mid a\rangle, \tag{30,5}$$

где $S(\xi, E_n)$ следует рассматривать как матрицу с непрерывно меняющимся первым индексом и дискретным вторым индексом. В этом случае правую часть (30,5) следует понимать как произведение матрицы $S(\xi, E_n)$ на столбцовую матрицу $(\langle E_n | a\rangle)$.

Преобразование (30,2) кратко можно записать в виде

$$\langle \xi \mid b\rangle = S(\xi, p)\langle p \mid b\rangle. \tag{30,6}$$

При этом под $S(\xi, p)$ следует понимать интегральный оператор, ядром которого является собственная функция оператора импульса в координатном представлении.

Переход от одних независимых переменных к другим называется *каноническим преобразованием*. Таким образом, преобразование (30,5) является каноническим преобразованием от переменных E_n к переменным ξ, преобразование (30,6) является каноническим преобразованием от переменных p к переменным ξ.

Запишем обратное к (30, 6) преобразование в виде

$$\langle p \mid b\rangle = S^{-1}(\xi, p)\langle \xi \mid b\rangle.$$

Учитывая, что

$$\langle p \mid b\rangle = \int d\xi \langle p \mid \xi\rangle \langle \xi \mid b\rangle = \int d\xi \langle \xi \mid p\rangle^{\dagger} \langle \xi \mid b\rangle,$$

мы видим, что S^{-1} является интегральным оператором с ядром $\langle \xi \mid p\rangle^{\dagger}$; таким образом,

$$S^{-1}(\xi, p) = S^{\dagger}(\xi, p),$$

или

$$S^{\dagger}S = 1. \tag{30,7}$$

Оператор, удовлетворяющий условию (30,7), называется *унитарным оператором*. Итак, мы приходим к заключению, что канонические преобразования осуществляются унитарными операторами.

В общем случае каноническое преобразование функции ψ с помощью унитарного оператора S можно символически изобразить равенством

$$\Phi = S\psi. \tag{30,8}$$

При каноническом преобразовании (30,8) волновых функций от одних переменных к другим одновременно должны быть преобразованы и все операторы к новым переменным. Пусть, например, на функции ψ действует некоторый оператор $\hat{F}_{\psi}$ таким образом, что

$$\psi' = \hat{F}_{\psi}\psi. \tag{30,9}$$

Преобразуем это равенство с помощью унитарного оператора S; тогда, учитывая, что $S^{-1}S = 1$, имеем

$$S\psi' = S\hat{F}_{\psi}S^{-1}S\psi,$$

или, учитывая (30,8), находим

$$\Phi' = \hat{F}_{\Phi}\Phi,$$

где

$$\hat{F}_{\Phi} = S\hat{F}_{\psi}S^{-1} \tag{30,10}$$

— оператор, действующий на функции Φ. Следовательно, соотношение (30,10) определяет закон преобразования операторов к новым переменным при преобразовании (30,8) волновых функций к тем же переменным.

Кроме рассмотренных выше унитарных преобразований, соответствующих каноническому преобразованию от одних переменных к другим переменным, в квантовой механике большое значение имеют унитарные преобразования вида $S = e^{i\alpha}$, где α — эрмитовый оператор, или произвольная действительная

функция от тех же переменных, что и волновая функция. Унитарное преобразование

$$S\psi = e^{i\alpha}\psi \tag{30,11}$$

изменяет вид волновых функций, однако не меняет независимых переменных функции. Такое преобразование называют *преобразованием фазы.*

Итак, каждой физической величине можно сопоставить не один, а бесконечное множество операторов, отличающихся друг от друга унитарными преобразованиями. Другими словами, операторы, связанные соотношением

$$\hat{F}' = S\hat{F}S^{-1}, \quad \text{при} \quad SS^{\dagger} = 1 \tag{30,12}$$

соответствуют одной физической величине. Свойства физических величин не могут зависеть от такого произвола, т. е. они должны отражаться в свойствах операторов, которые остаются инвариантными при унитарных преобразованиях (30,12). К таким свойствам операторов относятся:

а) линейность и самосопряженность операторов;

б) коммутационные соотношения между операторами.

В самом деле, пусть $[\hat{F}, \hat{M}] = i\hat{C}$, тогда

$$S\hat{F}S^{-1}S\hat{M}S^{-1} - S\hat{M}S^{-1}S\hat{F}S^{-1} = iS\hat{C}S^{-1},$$

или

$$\hat{F}'\hat{M}' - \hat{M}'\hat{F}' = i\hat{C}',$$

здесь штрихованные операторы отличаются от нештрихованных унитарным преобразованием (30,12);

в) спектр собственных значений операторов инвариантен относительно операции унитарного преобразования операторов. Действительно, пусть

$$\hat{F}_{\psi}\psi = F\psi,$$

тогда

$$S\hat{F}_{\psi}S^{-1}S\psi = FS\psi,$$

или

$$\hat{F}_{\Phi}\Phi = F\Phi,$$

где $\Phi = S\psi$;

г) всякое алгебраическое соотношение между операторами инвариантно относительно унитарного преобразования. Например, соотношения

$$\hat{F} = \hat{M} + \hat{L} \quad \text{или} \quad \hat{F} = \hat{M}\hat{L}$$

остаются инвариантными, так как унитарное преобразование всех трех операторов приведет к новым операторам, удовлетворяющим тем же соотношениям;

д) матричные элементы операторов не изменяются при унитарных преобразованиях. Это утверждение следует непосредственно из следующего равенства:

$$\langle\psi_m|\hat{F}|\psi_n\rangle = \int \psi_m^* \hat{F}\psi_n\, d\xi = \int \psi_m^* S^{-1}S\hat{F}S^{-1}S\psi_n\, d\xi = \\ = \int \psi_m^{*\prime}\hat{F}'\psi_n'\, d\xi = \langle\psi_m'|\hat{F}'|\psi_n'\rangle.$$

В заключение этого параграфа рассмотрим малое преобразование фазы вектора состояния с помощью бесконечно малого унитарного преобразования $S = e^{i\alpha}$, где действительная функция координат, или эрмитовый оператор, $\alpha = \frac{1}{\hbar}\hat{F}(\xi) \ll 1$. Такое унитарное преобразование можно приближенно представить в виде конечного числа членов ряда

$$S = 1 + i\frac{\hat{F}}{\hbar} + \frac{1}{2}\left(i\frac{\hat{F}}{\hbar}\right)^2 + \ldots \qquad (30{,}13)$$

При $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$ обратный оператор

$$S^{-1} = S^\dagger = 1 - i\frac{\hat{F}}{\hbar} + \frac{1}{2}\left(-i\frac{\hat{F}}{\hbar}\right)^2 + \ldots$$

Если ограничиться только двумя первыми слагаемыми в этих рядах, то условие унитарности будет выполняться с точностью до бесконечно малых второго порядка

$$SS^\dagger = 1 + \left(\frac{\hat{F}}{\hbar}\right)^2 \approx 1.$$

Изменение функции при унитарном преобразовании с помощью (30,13) можно также выразить рядом

$$\psi' = S\psi = \psi + i\frac{\hat{F}}{\hbar}\psi + \frac{1}{2}\left(\frac{i\hat{F}}{\hbar}\right)^2\psi + \ldots \qquad (30{,}14)$$

Одновременно с функциями преобразуются и все операторы по закону

$$\hat{L}' = S\hat{L}S^{-1} = \left(1 + \frac{i\hat{F}}{\hbar} + \ldots\right)\hat{L}\left(1 - \frac{i\hat{F}}{\hbar} + \ldots\right) = \\ = \hat{L} + \frac{i}{\hbar}[\hat{F}, \hat{L}] - \frac{1}{2\hbar^2}[F, [\hat{F}, \hat{L}]] + \ldots \qquad (30{,}15)$$

§ 31. Унитарные преобразования, соответствующие изменению состояния с течением времени

До настоящего времени мы рассматривали унитарные преобразования, операторы которых не содержали времени. Путем *одновременного изменения* векторов состояний и операторов мы переходили к разным способам описания одного и того же со-

стояния в данный момент времени. Одновременное проведение унитарного преобразования волновых функций и операторов по правилам (30,9) и (30,10) изменяет их вид, но не изменяет состояния системы. Теперь мы покажем, что с помощью унитарных преобразований можно также выражать и изменение состояний с течением времени. Такая возможность может осуществляться несколькими способами, которые будем называть *представлениями изменения состояния*. В этом параграфе мы рассмотрим несколько представлений изменения состояний с течением времени.

а) Представление Шредингера. Если спектр собственных значений оператора не меняется с течением времени, то можно пользоваться операторами, математическая форма которых не зависит от времени. В этом случае изменение состояния с течением времени определяется изменением (поворотом) вектора состояния. Такое представление операторов и векторов состояний носит название *представления Шредингера*. В представлении Шредингера изменение волновой функции с течением времени определяется уравнением Шредингера (§ 15).

Зависимость волновых функций от времени в представлении Шредингера может быть символически выражена с помощью унитарного преобразования

$$\psi(\xi, t) = S(t)\,\psi(\xi), \tag{31,1}$$

где $\psi(\xi)$ — значение функции при $t = 0$. Оператор $S(t)$ непрерывно изменяется с течением времени. При $t = 0$ оператор $S(t)$ совпадает с единичным оператором, т. е.

$$S(0) = 1.$$

Унитарность оператора $S(t)$,

$$S^{+}(t)\,S(t) = 1,$$

необходима для сохранения условия нормировки волновой функции для всех времен:

$$\langle S\psi \mid S\psi\rangle = \langle \psi \mid S^{+}S\psi\rangle = \langle \psi \mid \psi\rangle.$$

Чтобы определить вид оператора $S(t)$, подставим (31,1) в уравнение Шредингера (15,1), тогда получим

$$\left[i\hbar\frac{\partial S(t)}{\partial t} - HS(t)\right]\psi(\xi) = 0.$$

Последнее равенство можно заменить операторным равенством

$$i\hbar\frac{\partial S(t)}{\partial t} = HS(t). \tag{31,2}$$

Если H не зависит явно от времени, то формальным решением (31,2) будет

$$S(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Ht\right). \tag{31,3}$$

Таким образом, изменение состояния с течением времени определяется, согласно (31,1), волновой функцией

$$\psi(\xi, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Ht\right)\psi(\xi). \tag{31,4}$$

Особенностью выражения (31,4) является то, что в показателе экспоненты стоит оператор. Чтобы определить действие такого оператора на функцию $\psi(\xi)$, необходимо разложить эту функцию по собственным функциям оператора H. Если $\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n$, то (31,4) принимает вид

$$\psi(\xi, t) = \sum_{k=0}^{\infty}\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)^k \frac{1}{k!}\sum_n a_n\varphi_n =$$

$$= \sum_n a_n\varphi_n \sum_k \left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)^k \frac{1}{k!} = \sum_n a_n\varphi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right). \tag{31,4а}$$

б) Представление Гайзенберга. В этом случае волновые функции не изменяются с течением времени, а изменяются операторы, соответствующие физическим величинам. Пусть $\psi_{\text{Ш}}(\xi, t)$ — волновая функция представления Шредингера, а $\psi_{\text{Г}}(\xi)$ — не зависящая от времени волновая функция представления Гайзенберга, тогда, согласно (31,4), переход от представления Шредингера к представлению Гайзенберга будет осуществляться преобразованием

$$\psi_{\text{Г}}(\xi) = S^{-1}(t)\,\psi_{\text{Ш}}(\xi, t), \tag{31,5}$$

где $S(t)$ — оператор, совпадающий с (31,3). Если волновые функции при переходе от представления Шредингера к представлению Гайзенберга преобразуются согласно (31,5), то, согласно общему правилу (30,8) и (30,10) унитарных преобразований, надо одновременно преобразовать операторы по закону

$$\hat{F}_{\text{Г}}(t) = S^{-1}(t)\,\hat{F}_{\text{Ш}}S(t). \tag{31,6}$$

Таким образом, если в представлении Шредингера операторы не зависели от времени, то в представлении Гайзенберга они зависят от времени по закону (31,6), а волновые функции не зависят от времени. В связи с тем, что $S(0) = S^{-1}(0) = 1$, векторы состояний в представлении Гайзенберга и в представлении Шредингера совпадают в момент времени $t = 0$. При $t = 0$ совпадают также и операторы в обоих представлениях. Поскольку

$\hat{F}_{\Gamma}(0) = \hat{F}_{\text{Ш}}$, то уравнение (31,6) будет определять изменение за время t оператора в представлении Гайзенберга. Таким образом, изменение оператора Гайзенберга за время Δt определяется уравнением

$$\hat{F}(t+\Delta t) = S^{-1}(\Delta t)\,\hat{F}(t)\,S(\Delta t). \qquad (31,7)$$

В этом уравнении опущен индекс Г у операторов, так как они оба относятся к одному гайзенберговскому представлению. Используя (30,15), находим

$$\hat{F}(t+\Delta t) = \hat{F}(t) + \frac{i}{\hbar}[H, \hat{F}(t)]\,\Delta t + \ldots$$

Из последнего соотношения следует закон изменения операторов в представлении Гайзенберга с течением времени

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{F}, H]. \qquad (31,8)$$

Это уравнение можно получить и путем дифференцирования по времени равенства (31,6) при учете (31,3).

Изменение оператора F за конечное время τ определяется, согласно (31,3) и (31,7), формулой

$$\hat{F}(t+\tau) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H\tau\right)\hat{F}(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H\tau\right). \qquad (31,9)$$

Из (31,8) следует, что все операторы, коммутирующие с оператором Гамильтона $\hat{H}$, не меняются с течением времени и в представлении Гайзенберга. Поскольку при $t = 0$ операторы представления Шредингера и операторы представления Гайзенберга совпадают, то вид операторов, коммутирующих с оператором H, остается неизменным при переходе от представления Шредингера к представлению Гайзенберга. В частности, это утверждение относится и к самому оператору Гамильтона.

в) Представление взаимодействия. В квантовой механике часто приходится исследовать системы, состоящие из нескольких частей, взаимодействующих между собой. В этих случаях оператор Гамильтона можно представить в виде суммы двух членов

$$H = H_0 + \hat{V}, \qquad (31,10)$$

где H_0 — оператор Гамильтона без учета взаимодействия частей системы, $\hat{V}$ — оператор взаимодействия. В таких системах часто для описания изменения состояния системы с течением времени используется *представление взаимодействия*. Переход от волновых функций представления Шредингера $\psi_{\text{Ш}}(\xi, t)$ к волновым функциям представления взаимодействия $\psi_{\text{вз}}(\xi, t)$ осуществляется унитарным оператором

$$S(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0 t\right), \qquad (31,11)$$

следовательно,

$$\psi_{\text{вз}}(\xi, t) = S(t)\,\psi_{\text{Ш}}(\xi, t). \qquad (31,12)$$

Подставляя в уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi_{\text{Ш}}(\xi, t)}{\partial t} = (H_0 + \hat{V})\,\psi_{\text{Ш}}(\xi, t)$$

функцию $\psi_{\text{Ш}}(\xi, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0 t\right)\psi_{\text{вз}}(\xi, t)$, получаем уравнение в представлении взаимодействия

$$i\hbar\frac{\partial\psi_{\text{вз}}(\xi, t)}{\partial t} = \hat{V}_{\text{вз}}\psi_{\text{вз}}(\xi, t), \qquad (31,13)$$

где

$$\hat{V}_{\text{вз}} = S(t)\hat{V}S^{+}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0 t\right)\hat{V}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0 t\right). \qquad (31,14)$$

Все операторы в представлении взаимодействия изменяются с течением времени так, что если $\hat{F}$ — оператор представления Шредингера, то оператор представления взаимодействия

$$\hat{F}_{\text{вз}} = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0 t\right)\hat{F}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0 t\right). \qquad (31,15)$$

Частным случаем (31,15) является (31,14).

Итак, в представлении взаимодействия изменение состояний с течением времени описывается изменяющимися с течением времени функциями и операторами. Изменение операторов происходит по закону (31,15), или эквивалентному (31,15) уравнению

$$\frac{d\hat{F}_{\text{вз}}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{F}_{\text{вз}}, H_0], \qquad (31,16)$$

которое может быть получено из (31,15) путем дифференцирования по времени. Изменение волновых функций с течением времени определяется уравнением (31,13), которое имеет вид уравнения Шредингера, но вместо полного оператора Гамильтона системы стоит оператор взаимодействия.

Представление взаимодействия является промежуточным между шредингеровским и гайзенберговским представлениями. Операторы в этом представлении зависят от времени, как операторы гайзенберговского представления для системы с оператором H_0; изменение во времени вектора состояния в представлении взаимодействия обусловлено только оператором взаимодействия.

Кроме рассмотренных выше, существуют и другие способы описания состояний квантовых систем — другие представления состояний и их изменений с течением времени, например *пред-*

ставление вторичного квантования или *представление чисел заполнения*, с которыми мы познакомимся в гл. XIV и XV.

г) Различные представления квантового уравнения Лиувилля. Представление, в котором зависимость от времени статистического оператора определяется уравнением Лиувилля в форме (20,6), носит название *представления Шредингера*. В этом представлении среднее значение любой динамической переменной A в каждый момент времени определяется равенством

$$\overline{\langle A(t)\rangle} = \mathrm{Sp}\{\rho(t)\hat{A}\}. \tag{31,17}$$

Иногда удобнее пользоваться представлением Гайзенберга, в котором статистический оператор не зависит от времени, а операторы динамических переменных зависят от времени. Для перехода в (31,17) к представлению Гайзенберга надо в правую часть подставить значение (20,7). Тогда, используя перестановочность операторов под знаком шпура, находим

$$\overline{\langle A(t)\rangle} = \mathrm{Sp}\{\rho(0)\hat{A}(t)\}, \tag{31,18}$$

где

$$\hat{A}(t) = \exp(iHt/\hbar)\hat{A}\exp(-iHt/\hbar) \tag{31,19}$$

— гайзенберговское представление оператора, или в дифференциальной форме *)

$$i\hbar\frac{\partial\hat{A}}{\partial t} = [A, H]. \tag{31,20}$$

Если гамильтониан системы можно представить в виде суммы

$$H = H_0 + H_{\mathrm{int}}(t), \tag{31,21}$$

где H_0 не зависит от времени, а $H_{\mathrm{int}}(t)$ — гамильтониан, характеризующий взаимодействие системы с внешним зависящим от времени полем, то удобно использовать статистический оператор в представлении взаимодействия $\tilde{\rho}(t)$, который связан со статистическим оператором $\rho(t)$ в представлении Шредингера соотношением

$$\rho(t) = \exp(-iH_0t/\hbar)\tilde{\rho}(t)\exp(iH_0t/\hbar). \tag{31,22}$$

Подставив (31,22) в (31,17) и используя инвариантность шпура относительно циклической перестановки операторов, легко убедиться в том, что среднее значение (31,17) выражается через статистический оператор в представлении взаимодействия формулой

$$\overline{\langle A(t)\rangle} = \mathrm{Sp}\{\tilde{\rho}(t)\tilde{A}(t)\}, \tag{31,23}$$

*) Следует обратить внимание на различия в знаке уравнений (20,6) и (31,20).

где

$$\tilde{A}(t) = \exp(iH_0 t/\hbar)\,\hat{A}\exp(-iH_0 t/\hbar) \tag{31,24}$$

— оператор в представлении взаимодействия.

Чтобы найти уравнение Лиувилля для статистического оператора в представлении взаимодействия, подставим (31,22) в (20,6), тогда получим

$$i\hbar\frac{\partial\tilde{\rho}(t)}{\partial t} = [\tilde{H}_{\text{int}}(t), \tilde{\rho}(t)], \tag{31,25}$$

где

$$\tilde{H}_{\text{int}}(t) = \exp(iH_0 t/\hbar)\,H_{\text{int}}\exp(-iH_0 t/\hbar) \tag{31,26}$$

— оператор возмущения в представлении взаимодействия.

§ 32*. Представление чисел заполнения для гармонического осциллятора

Знакомство с представлением чисел заполнения мы начнем с исследования одномерного гармонического осциллятора. При рассмотрении этого простого примера будут введены понятия, которые используются в представлении чисел заполнения в других случаях.

В § 26 было показано, что гамильтониан гармонического осциллятора можно записать в виде

$$H(\xi) = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2}\right) = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{\xi}^2 + \hat{p}_\xi^2), \tag{32,1}$$

где ξ — безразмерная переменная, связанная с массой частицы m, циклической частотой ω и координатой x соотношением $\xi = x(m\omega/\hbar)^{1/2}$.

Операторы координаты $\hat{\xi}=\xi$ и импульса $\hat{p}_\xi = -i\frac{\partial}{\partial\xi}$ можно выразить через два других неэрмитовых оператора

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\xi} + i\hat{p}_\xi), \tag{32,2}$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{\partial}{\partial\xi}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\xi} - i\hat{p}_\xi), \tag{32,3}$$

удовлетворяющих перестановочным соотношениям

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \equiv \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1. \tag{32,4}$$

Тогда гамильтониан (32,1) принимает вид

$$H = \frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right). \tag{32,5}$$

Все другие операторы, относящиеся к гармоническому осциллятору, являются функциями ξ и $-i\frac{\partial}{\partial\xi}$, поэтому с помощью (32,2) и (32,3) их можно выразить через операторы $\hat{a}$ и $\hat{a}^\dagger$. В частности,

$$\xi=\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}+\hat{a}^\dagger),\quad \frac{\partial}{\partial\xi}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}-\hat{a}^\dagger). \tag{32,6}$$

Как было показано в § 26, действия операторов $\hat{a}$ и $\hat{a}^\dagger$ на волновые функции ψ_n определяются соотношениями

$$\hat{a}\psi_n=\sqrt{n}\,\psi_{n-1},\quad \hat{a}^\dagger\psi_n=\sqrt{n+1}\,\psi_{n+1}. \tag{32,7}$$

Выражения (32,2) и (32,3) определяют неэрмитовы операторы $\hat{a}$ и $\hat{a}^\dagger$ в координатном представлении. Они действуют на множестве функций $\psi(\xi)$, нормированных условием $\int\limits_{-\infty}^{\infty}\psi^*(\xi)\,\psi(\xi)\,d\xi$. В частности, равенства (32,7) определяют их действие на собственные функции оператора энергии.

Указание квантового числа n полностью характеризует стационарное состояние осциллятора. Условимся называть одноквантовое возбуждение ($n=1$) *однофононным*; двухквантовое — *двухфононным* и т. д. Другими словами, каждый квант возбуждения колебаний осциллятора будем называть *фононом*. Тогда квантовое число n будет определять число фононов в соответствующем состоянии. Все фононы имеют одинаковую энергию. Стационарное состояние полностью определяется указанием числа фононов, поэтому вместо функции $\psi_n(\xi)$ его можно характеризовать функцией, в которой независимой переменной является число фононов. Эту функцию будем кратко обозначать символом $|n\rangle$. Действие операторов $\hat{a}$ и $\hat{a}^\dagger$ на эту функцию определяется равенствами

$$\hat{a}\,|n\rangle=\sqrt{n}\,|n-1\rangle,\quad \hat{a}^\dagger|n\rangle=\sqrt{n+1}\,|n+1\rangle. \tag{32,8}$$

Такое представление функций и операторов называется *представлением квантовых чисел*, или *чисел заполнения*. Операторы a и a^+ действуют на числа заполнения n (числа фононов). При этом оператор $\hat{a}$ уменьшает число фононов на единицу и называется *оператором уменьшения* числа фононов на единицу или, кратко, *оператором уничтожения* фононов. Оператор $\hat{a}^+$ увеличивает число фононов на единицу и называется *оператором рождения* фононов. Операторы $\hat{a}$ и $\hat{a}^\dagger$ полностью определяются соотношениями (32,4) и (32,8). Конкретный вид этих операторов не существен.

Используя (32,8), можно показать, что действие оператора $\hat{n}=\hat{a}^\dagger\hat{a}$ на функцию $|n\rangle$ сводится к умножению этой функции

на n. Другими словами, оператор числа фононов $\hat{n}$ в представлении чисел заполнения диагонален и его собственные значения равны числу фононов в данном состоянии. Поскольку оператор Гамильтона (32,5) содержит только оператор $\hat{n}=\hat{a}^{\dagger}\hat{a}$, то в представлении чисел заполнения этот оператор диагонален, и его собственные значения $E_n=\hbar\omega(n+{}^1/_2)$ определяют энергию системы.

Если собственная функция основного состояния (состояние без фононов) в представлении чисел заполнения имеет вид $|0\rangle$, то, последовательно применяя n раз оператор рождения $\hat{a}^{\dagger}$, можно получить волновую функцию состояния с n фононами

$$|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^{\dagger})^n|0\rangle. \qquad (32,9)$$

В представлении чисел заполнения обычно полагают $|0\rangle=1$, тогда функция $|n\rangle$, определяемая (32,9), будет также нормирована к 1. Основное состояние системы, описываемое функцией $|0\rangle$, часто называют *вакуумным состоянием*. Вакуумное состояние можно определить условием

$$\hat{a}|0\rangle=0,$$

т. е. оператор уничтожения фононов, действуя на вакуумное состояние, дает 0. Энергия вакуумного состояния $E_0={}^1/_2\hbar\omega$.

Итак, представление чисел заполнения соответствует описанию колебаний осциллятора на языке квантов возбуждения — фононов. Все фононы в этом случае одинаковы, и состояние однозначно определяется указанием числа фононов. Поэтому волновая функция в представлении чисел заполнения зависит только от одной переменной — числа фононов.

Если в операторе Гамильтона (32,1) заменить операторы ξ и $\hat{p}_\xi$ классическими величинами, то получим гамильтониан классической механики

$$H_{\text{кл}}=\frac{\hbar\omega}{2}(\xi^2+p_\xi^2),$$

где ξ и p_ξ — действительные сопряженные переменные. Перейдем от этих действительных переменных к комплексным переменным

$$a=\frac{1}{\sqrt{2}}(\xi-ip_\xi),\quad a^*=\frac{1}{\sqrt{2}}(\xi+ip_\xi), \qquad (32,10)$$

тогда гамильтониан преобразуется к виду

$$H_{\text{кл}}=\hbar\omega aa^*=\hbar\omega a^*a,$$

Переход от классического гамильтониана к квантовому оператору Гамильтона (32,5) соответствует замене в симметризованном гамильтониане

$$H_{\text{кл}} = \frac{\hbar\omega}{2}(aa^* + a^*a)$$

комплексных величин a и a^* операторами $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$, удовлетворяющими перестановочным соотношениям (32,4). Таким приемом мы сразу получаем оператор Гамильтона в представлении чисел заполнения. Этот переход от классического гамильтониана к квантовому носит название *вторичного квантования*. Это квантование тождественно с обычным квантованием, которое делается в координатном представлении при переходе от координат и сопряженных к ним импульсов к соответствующим операторам.

Операторы гармонического осциллятора в представлении чисел заполнения можно записать и в виде бесконечных матриц. Так, например, неэрмитовы операторы уничтожения и рождения фононов имеют вид

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & . & . \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & . \\ . & . & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ . & . & . & 0 & . \\ . & . & . & . & . \end{pmatrix}, \quad \hat{a}^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & . & . \\ \sqrt{1} & 0 & . & . \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & . \\ . & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ . & . & . & . \end{pmatrix}.$$

В этом представлении ясно видна эрмитова сопряженность операторов $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$. Оператор числа фононов изображается диагональной матрицей

$$\hat{n} \equiv \hat{a}^+\hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & . \\ 0 & 1 & 0 & . \\ 0 & 0 & 2 & . \\ . & . & . & . \end{pmatrix}. \tag{32,11}$$

Волновые функции стационарных состояний изображаются матрицами, состоящими из одного столбца:

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ . \\ . \\ . \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ . \\ . \\ . \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ . \\ . \end{pmatrix} \text{ и т. д.}$$

В представлении чисел заполнения легко вычислять средние значения в состояниях $|n\rangle$ любых функций от координат и импульсов. Например, учитывая равенства

$$\hat{x} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}(\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \quad \hat{p}_x = -i\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{1/2}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger),$$

имеем

$$\langle n|\hat{x}|n\rangle = \langle n|\hat{p}_x|n\rangle = 0, \quad \langle n|\hat{x}^2|n\rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger|n\rangle = \frac{E_n}{m\omega^2},$$

$$\langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle = mE_n, \quad E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right),$$

$$\langle n|\hat{x}^4|n\rangle = 3\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2[1 + 2n(n+1)] \text{ и т. д.}$$

Из этих равенств, в частности, следует

$$\langle n|(\Delta x)^2|n\rangle\langle n|(\Delta p_x)^2|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{\omega}.$$

Уже в первой работе по квантованию электромагнитного поля Дирак [13] предложил ввести для операторов рождения $a^\dagger$ и уничтожения a представление фазовой переменной с помощью преобразования

$$a = e^{i\hat{\varphi}}\sqrt{\hat{n}}, \quad a^\dagger = \sqrt{\hat{n}}\,e^{-i\hat{\varphi}}, \tag{32,12}$$

где $\hat{n} = a^\dagger a$ — эрмитов оператор числа частиц. Здесь и далее значок $\widehat{\ }$ над операторами a и $a^\dagger$ опускается. $\hat{\varphi}$ — эрмитов оператор фазы. Однако, как показали Сусскинд и Глоговер [14], введение эрмитова оператора $\hat{\varphi}$ приводит к противоречию. Действительно, если верно (32,12), то должно выполняться соотношение

$$[e^{i\hat{\varphi}}, \hat{n}] = e^{i\hat{\varphi}}, \quad \text{или} \quad [\hat{n}, \hat{\varphi}] = i. \tag{32,13}$$

Тогда следовало бы (см. § 13) соотношение неопределенностей

$$4\langle(\Delta\varphi)^2\rangle\langle(\Delta n)^2\rangle \geqslant 1. \tag{32,14}$$

Легко, однако, убедиться, что соотношение (32,13) приводит к противоречию. Возьмем от (32,13) матричный элемент на функциях $|n\rangle$ оператора $\hat{n}$, тогда

$$(n' - n)\langle n'|\hat{\varphi}|n\rangle = i\delta_{n'n}.$$

Следовательно, при $n' \neq n$ $\langle n'|\hat{\varphi}|n\rangle = 0$, т. е. оператор $\hat{\varphi}$ диагонален одновременно с $\hat{n}$, но тогда они коммутируют, что противоречит (32,13). Это противоречие связано с тем, что эрмитов оператор $\hat{\varphi}$ не существует. Оператор числа частиц $\hat{n}$ в представлении фазовой переменной имеет вид $\hat{n} = i\frac{\partial}{\partial\varphi}$. Он действует

в пространстве функций, удовлетворяющих условию периодичности

$$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi), \tag{32,15}$$

и имеет собственные функции $\psi_n(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{-in\varphi}$ и собственные значения 0, 2, 3, ... Оператор $\hat{\varphi} = \varphi$ не определен на пространстве функций (32,15), так как его умножение на $\psi(\varphi)$ приводит к функциям, не удовлетворяющим условию (32,15). В пространстве функций (32,15) определены, например, операторы $\hat{\Phi} = \exp(i\varphi)$ и $\Phi^+ = \exp(-i\varphi)$. Однако они не унитарны. В самом деле, если записать (32,12) в виде $a = \hat{\Phi}\sqrt{\hat{n}}$, $a^+ = \sqrt{\hat{n}}\,\hat{\Phi}$, то можно показать [15], что

$$\hat{\Phi}|n\rangle = \begin{cases} |n-1\rangle, & \text{если } n \neq 0, \\ 0, & \text{если } n = 0. \end{cases}$$

Следовательно, $\langle 0|\Phi^+\Phi|0\rangle = 0$, что противоречит условию унитарности. В работе Файна [16] отмечается, что в переменных n, φ энергия осциллятора вырождена по знаку φ, поэтому его состояние следует характеризовать не только значением энергии, но и знаком φ (знаком вращения). Знаку вращения сопоставляется оператор I ($I^2 = 1$), коммутирующий с гамильтонианом. Тогда гамильтониан следует выбрать в виде

$$H = \hbar\omega\left(\hat{n} + \frac{1}{2}\right) = I\omega\hat{L}_z, \quad \hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi},$$

а оператор числа частиц

$$\hat{n} = I\hat{L}_z - \frac{1}{2}. \tag{32,16}$$

Оба оператора определены на пространстве функций, удовлетворяющих условию $\psi(\varphi) = -\psi(\varphi + 2\pi)$, и имеют собственные функции

$$\psi_{n\lambda} = (2\pi)^{-1/2} \exp\left\{ i\lambda\left(n + \frac{1}{2}\right)\varphi \right\}, \quad I\psi_{n\lambda} = \lambda\psi_{n\lambda}, \quad \lambda = \pm 1.$$

Из (32,16) находим

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \langle(\Delta n)^2\rangle - \langle n\rangle^2 = \langle L_z\rangle^2 - \left(\langle n\rangle + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Учитывая равенство $\langle(\Delta L_z)^2\rangle = \langle L_z^2\rangle - \langle L_z\rangle^2$, имеем $\langle(\Delta L_z)^2\rangle = \langle(\Delta n)^2\rangle + \left(\langle n\rangle + \frac{1}{2}\right)^2 - \langle L_z\rangle^2$. Подставив это значение в соотношение неопределенностей (13,8), получаем соотношение неопределенностей для числа частиц и фазы

$$\langle(\Delta\varphi)^2\rangle\left[\langle(\Delta n)^2\rangle + \left(\langle n\rangle + \frac{1}{2}\right)^2 - \langle L_z\rangle^2\right] \geqslant \frac{\hbar^2}{4}\left[1 - \frac{3}{\pi^2}\langle(\Delta\varphi)^2\rangle\right]^2.$$

Перейдем к исследованию так называемых *когерентных состояний осциллятора* *) [18]. В этих состояниях соотношение неопределенностей для координаты и импульса имеет наименьшее значение, равное $\hbar^2/4$. Как было показано в § 13, такие состояния в координатном представлении характеризуются функцией

$$\psi_{\text{ког}}(x) = [2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle]^{-1/4}\exp\left\{-\frac{(x-x_0)^2}{4\langle(\Delta x)^2\rangle}+\frac{ip_0x}{\hbar}\right\}. \quad (32,17)$$

Найдем разложение (32,17) по собственным функциям стационарных состояний осциллятора $\psi_n(x)$

$$\psi_{\text{ког}}(x) = \sum_n A_n\psi_n(x), \quad (32,18)$$

тогда (см. [18])

$$|A_n|^2 = \frac{\bar{n}^n e^{-\bar{n}}}{n!}, \text{ где } \bar{n} = \frac{1}{2\hbar\omega}[p_0^2+\omega^2x_0^2]$$

— среднее число фононов в состоянии (32,17).

Когерентные состояния можно также определить [15] как собственные состояния неэрмитового оператора уничтожения фононов, т. е. как решения уравнения

$$a|\beta\rangle = \beta|\beta\rangle, \quad (32,19)$$

где β — некоторое комплексное число. Если ввести унитарный оператор

$$U(\beta) = U^\dagger(-\beta) \equiv \exp(\beta a^\dagger - \beta^* a), \quad (32,20)$$

то собственные функции уравнения (32,19) определяются равенством

$$|\beta\rangle = U(\beta)|0\rangle. \quad (32,21)$$

Действительно, учитывая тождество

$$aU(\beta) = U(\beta)(a+\beta), \quad (32,22)$$

имеем

$$a|\beta\rangle = aU(\beta)|0\rangle = U(\beta)(a+\beta)|0\rangle = \beta|\beta\rangle.$$

Разложим когерентное состояние $|\beta\rangle$ по собственным функциям осциллятора, т. е. положим

$$|\beta\rangle = \sum_n A_n|n\rangle, \quad (32,23)$$

тогда

$$A_n = \langle n|\beta\rangle = \langle n|U(\beta)|0\rangle = \frac{\beta^n}{n!}\exp\left(-\frac{1}{2}|\beta|^2\right).$$

При вычислении A_n мы использовали выражение

$$U(\beta) = \exp\left(-\frac{1}{2}|\beta|^2\right)\exp(\beta a^\dagger)\exp(\beta' a),$$

*) Когерентные состояния впервые рассматривались Шредингером [17].

которое следует из тождества Вейля *) [19]

$$\exp(A+B)=e^{-\frac{1}{2}[A,\,B]}\exp A\cdot\exp B, \tag{32,24}$$

справедливого для любых операторов, удовлетворяющих равенствам

$$[A,\,[A,\,B]]=[B,\,[A,\,B]]=0.$$

Легко убедиться, что (32,23) совпадает с найденным ранее (32,18) выражением функции когерентного состояния, если

$$\bar{n}=\beta\beta^*. \tag{32,25}$$

Вычисление средних значений в когерентных состояниях (32,21) от любых операторов, представленных в виде упорядоченных полиномов операторов $a^\dagger$ и a (операторы рождения должны стоять слева от операторов уничтожения), сводится к простой замене оператора a на β и оператора $a^\dagger$ на β^*. Например,

$$\langle\beta|x|\beta\rangle=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\langle\beta|a^\dagger+a|\beta\rangle=\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\beta^*+\beta),$$

$$\langle\beta|p_x|\beta\rangle=i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\langle\beta|a^\dagger-a|\beta\rangle=i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\beta^*-\beta),$$

$$\langle\beta|H|\beta\rangle=\hbar\omega\left(\beta^*\beta+\frac{1}{2}\right).$$

---

*) Простое доказательство тождества Вейля предложил Глаубер. Пусть A и B — операторы, удовлетворяющие условию

$$[A,\,[A,\,B]]=[B,\,[A,\,B]]=0. \tag{а}$$

Рассмотрим функцию

$$F(x)=e^{Ax}e^{Bx}. \tag{б}$$

Имеем

$$\frac{dF}{dx}=(A+e^{Ax}Be^{-A(x)})\,F(x). \tag{в}$$

Учитывая (а), получим

$$[B,\,A^n]=nA^{n-1}[B,\,A],$$

следовательно,

$$[B,\,e^{-Ax}]=\sum_n\frac{(-x)^n}{n!}[B,\,A^n]=-e^{-Ax}[B,\,A]\,x$$

и дифференциальное уравненне (в) принимает вид

$$\frac{dF}{dx}=(A+B+[A,\,B]\,x)\,F(x).$$

Его решение, при учете (а) и условия $F(0)=1$,

$$F(x)=\exp[(A+B)\,x]\exp\left(\frac{1}{2}[A,\,B]\,x^2\right). \tag{г}$$

Из (г) при $x=1$ получаем тождество (32,24).

Из последнего равенства следует, что средняя энергия в когерентных состояниях может принимать произвольное значение, так как $|\beta|^2$ — любое положительное число. Далее,

$$\langle\beta|x^2|\beta\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}[(\beta^* + \beta)^2 + 1].$$

Следовательно,

$$\langle(\Delta x)^2\rangle_{\text{ког}} = \langle\beta|x^2|\beta\rangle - \langle\beta|x|\beta\rangle^2 = \hbar/2m\omega. \qquad (32{,}26)$$

Таким же образом получаем

$$\langle(\Delta p_x)^2\rangle_{\text{ког}} = \frac{\hbar m\omega}{2}. \qquad (32{,}27)$$

С помощью (32,26) и (32,27) находим соотношение неопределенностей для когерентных состояний

$$\langle(\Delta x)^2\rangle_{\text{ког}}\langle(\Delta p_x)^2\rangle_{\text{ког}} = \hbar^2/4.$$

Как было показано Глаубером [20], Сударшаном и Мета [21, 22], когерентные состояния очень удобны при квантовомеханическом описании когерентных источников света. Эти состояния также использовались для описания сверхпроводимости и сверхтекучести [23] и для описания фононов в кристаллах [24].

Когерентные состояния $|\beta\rangle$ как собственные функции неэрмитового оператора уничтожения фононов не ортогональны друг другу, однако они обладают условием полноты, т. е. произвольное состояние можно разложить по состояниям $|\beta\rangle$ (подробнее об этом см. [25, 26]).

Весьма интересно, что, в то время как оператор уничтожения имеет собственные функции, у оператора рождения $a^\dagger$ таких функций нет. Доказательство этого важного утверждения можно провести от противного. Допустим, что имеет место равенство

$$a^\dagger|\gamma\rangle = \gamma|\gamma\rangle. \qquad (32{,}28)$$

Тогда с помощью собственных функций $|n\rangle$ осциллятора можно образовать систему уравнений

$$\langle n|a^\dagger|\gamma\rangle = \gamma\langle n|\gamma\rangle,$$

из которых следует

$$0 = \gamma\langle 0|\gamma\rangle, \qquad (32{,}29)$$

$$\langle n-1|\gamma\rangle = \gamma\langle n|\gamma\rangle, \text{ если } n \neq 0. \qquad (32{,}30)$$

Если $\gamma = 0$, то из (32,30) находим $\langle n|\gamma\rangle = 0$ при всех n. Если $\gamma \neq 0$, то из (32,29) следует $\langle 0|\gamma\rangle = 0$, поэтому равенство (32,30) дает $\langle n|\gamma\rangle = 0$ при $n = 1, 2, \ldots$ Таким образом, показано, что в (32,28) $|\gamma\rangle \equiv 0$.

В заключение покажем, как выражается когерентное состояние осциллятора через матрицу плотности. Для гармонического

осциллятора, находящегося в термодинамическом равновесии с термостатом при температуре $\Theta = kT$, матрица плотности в координатном представлении, согласно (14,18), имеет вид

$$\rho(x, x') = \sum_{n=0}^{\infty} W_n \varphi_n(x)\, \varphi_n^*(x'),$$

где

$$W_n = \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{\Theta}\right)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{\Theta}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{\Theta}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{\Theta}\right)}. \qquad (32,31)$$

Следовательно, статистический оператор можно записать в виде

$$\rho = \sum_{n=0}^{\infty} W_n |n\rangle \langle n|. \qquad (32,32)$$

Чистое состояние $|n\rangle$ осциллятора получается из (32,32) при $W_n = \delta_{nn'}$. Когерентное состояние осциллятора определяется формулой (32,32), если W_n задано распределением Пуассона, т. е. $W_n = \bar{n}^n e^{-\bar{n}} (n!)^{-1}$. Тогда среднее число фононов в когерентном состоянии

$$\langle \hat{n} \rangle = \mathrm{Sp}\,(\hat{n}\rho) = \bar{n}.$$

§ 33*. Представление чисел заполнения для колебаний атомов в одномерном кристалле

Исследование квантовых систем в представлении чисел заполнения часто называют методом вторичного квантования. В действительности, как увидим ниже, никакого вторичного квантования не происходит и это название следует понимать в условном смысле. Для более полного знакомства с представлением чисел заполнения рассмотрим колебания атомов в одномерном кристалле.

Пусть кристалл состоит из одинаковых нейтральных атомов массы m, равновесные положения которых определяются вектором

$$\boldsymbol{n} = n\boldsymbol{a}, \qquad n = 1, 2, \ldots, N. \qquad (33,1)$$

Направим ось x вдоль вектора $\boldsymbol{a}$ и обозначим через x_n смещение из равновесного положения атома, занимающего узел n. При учете взаимодействия только соседних атомов потенциальная и кинетическая энергии колебаний атомов имеют вид

$$U = \frac{\gamma}{2} \sum_{n} (x_n - x_{n-a})^2, \quad K = \frac{m}{2} \sum_{n} \dot{x}_n^2. \qquad (33,2)$$

где $\dot{x}_n$ — скорость смещения. Для упрощения вычислений введем циклические граничные условия

$$x_n = x_{n+Na}. \tag{33,3}$$

От смещений отдельных атомов удобно перейти к новым комплексным обобщенным координатам A_k с помощью преобразования

$$x_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k A_k \exp(ikn), \quad A_k = A^*_{-k}, \tag{33,4}$$

где суммирование выполняется по всем N значениям волнового вектора

$$k = \frac{2\pi\mu}{Na} a, \quad \mu = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, +N/2. \tag{33,5}$$

Обобщенные координаты характеризуют коллективные колебательные состояния всего кристалла.

Учитывая (33,1) и (33,5), находим равенства

$$\frac{1}{N} \sum_n \exp\{in(k-k')\} = \delta_{kk'}, \quad \frac{1}{N} \sum_k \exp\{ik(n-n')\} = \delta_{nn'}, \tag{33,6}$$

характеризующие унитарность преобразования (33,4). Вследствие (33,6) преобразование, обратное к (33,4), имеет вид

$$A_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n x_n \exp(-ikn). \tag{33,7}$$

Проведя преобразование (33,4) в выражениях (33,2), получим классическую функцию Лагранжа

$$L = K - U = \frac{m}{2} \sum_k \{\dot{A}_k \dot{A}_{-k} - \Omega_k^2 A_k A_{-k}\}, \tag{33,8}$$

где

$$m\Omega_k^2 = m\Omega_{-k}^2 = 4\gamma \sin^2 \frac{ka}{2}.$$

Значение $k = 0$ соответствует смещению всего кристалла как целого, при этом $\Omega_0 = 0$.

Обобщенный импульс P_k, соответствующий обобщенной координате A_k, определяется обычным путем:

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{A}_k} = m\dot{A}_{-k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n p_n \exp(ikn), \tag{33,9}$$

где $p_n = m\dot{x}_n$ — импульс, сопряженный смещению x_n. Согласно (33,8) и (33,9), энергия колебаний как функция обобщенных координат и импульсов имеет вид

$$E = K + U = \frac{1}{2} \sum_{k\,(k \neq 0)} \left\{ \frac{1}{m} P_k P_{-k} + m\Omega_k^2 A_k A_{-k} \right\}. \tag{33,10}$$

Значение $k = 0$ исключается как не соответствующее колебательному состоянию.

Как известно, переход к квантовому описанию сводится к замене x_n и p_n операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\hat{x}_n,\ \hat{p}_{n'}] = i\hbar\delta_{nn'}. \tag{33,11}$$

Используя (33,7) и (33,9), находим, что при таком преобразовании обобщенные координаты A_k и импульсы P_k следует заменить операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\hat{A}_k,\ \hat{P}_{k'}] = i\hbar\delta_{kk'}. \tag{33,12}$$

От операторов $\hat{A}_k$, $\hat{P}_k$ перейдем к новым операторам b_k, $b_k^\dagger$ с помощью равенств

$$\hat{A}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\Omega_k}}(b_k + b_{-k}^\dagger),\quad \hat{P}_k = i\sqrt{\frac{m\hbar\Omega_k}{2}}(b_k^\dagger - b_k). \tag{33,13}$$

Чтобы выполнялись соотношения (33,12), операторы b_k, $b_k^\dagger$ должны уловлетворять перестановочным соотношениям

$$[b_k,\ b_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'},\quad [b_k,\ b_{k'}] = 0. \tag{33,14}$$

Произведя в (33,10) с помощью (33,13) преобразования

$$A_k,\ P_k \to \hat{A}_k,\ \hat{P}_k \to b_k,\ b_k^\dagger,$$

получим оператор энергии колебаний атомов

$$H = \hbar\sum_{k(\neq 0)}\Omega_k\left[b_k^\dagger b_k + \tfrac{1}{2}\right]. \tag{33,15}$$

То же самое преобразование дает оператор смещения

$$\hat{x}_n = \sum_{k(\neq 0)}\sqrt{\frac{\hbar}{2mN\Omega_k}}(b_k + b_{-k}^\dagger)\exp(ikn). \tag{33,16}$$

Сравнивая (33,15) с (22,5), мы убедимся, что оператор энергии (33,15) представляет собой сумму операторов Гамильтона $(N-1)$ независимых гармонических осцилляторов с частотами Ω_k.

Если ввести числа фононов $\nu_k = 0, 1, \ldots$, т. е. числа заполнений квантовых состояний каждого осциллятора, то в представлении чисел заполнения функции колебательного состояния кристалла имеют вид

$$|\ldots\ \nu_k\ \ldots\ \nu_{k'}\ \ldots\rangle. \tag{33,17}$$

Операторы b_k, $b_{k'}$ определены на множестве функций (33,17). Введем краткое обозначение

$$|\nu_k\rangle \equiv |0,\ 0,\ \ldots,\ 0,\ \nu_k,\ 0,\ \ldots,\ 0\rangle,$$

тогда действие операторов b_k, $b_k^\dagger$ в соответствии с правилами коммутации (33,14) будет определяться правилами

$$\begin{aligned} b_k^\dagger |\nu_k\rangle &= \sqrt{\nu_k + 1}\, |\nu_k + 1\rangle, \\ b_k |\nu_k\rangle &= \sqrt{\nu_k}\, |\nu_k - 1\rangle. \end{aligned} \tag{33,18}$$

Оператор $b_k^\dagger$ увеличивает, а оператор b_k уменьшает число фононов ν_k на единицу. С помощью (33,18) находим уравнение

$$b_k^\dagger b_k |\nu_k\rangle = \nu_k |\nu_k\rangle,$$

из которого следует, что функции $|\nu_k\rangle$ являются собственными функциями оператора $b_k^\dagger b_k$, соответствующими собственным значениям ν_k. Поэтому оператор $b_k^\dagger b_k$ можно назвать оператором числа фононов типа k.

Основное состояние кристалла (все $\nu_k = 0$) описывается функцией $|0\rangle$. В этом состоянии энергия кристалла (нулевая энергия)

$$E_0 = \langle 0 | H | 0\rangle = \frac{1}{2} \sum_k \hbar\Omega_k. \tag{33,19}$$

Функция $|\nu_k\rangle$ состояния с ν_k фононами с волновым вектором k может быть получена путем последовательного применения оператора рождения фононов $b_k^\dagger$ к функции нулевого (вакуумного) состояния $|0\rangle$

$$|\nu_k\rangle = (\nu_k!)^{-1/2} (b_k^\dagger)^{\nu_k} |0\rangle.$$

В состоянии $|\nu_k\rangle$ энергия кристалла

$$E_{\nu_k} = E_0 + \nu_k \hbar\Omega_k. \tag{33,20}$$

В том же состоянии среднее смещение n-го атома $\langle \nu_k | x_n | \nu_k\rangle$ равно нулю, а среднее значение квадрата смещения не зависит от номера атома

$$\langle \nu_k | x_n^2 | \nu_k\rangle = \frac{\hbar\nu_k}{mN\Omega_k} + \sum_{k\,(\neq 0)} \frac{\hbar}{2mN\Omega_k}.$$

ГЛАВА VI

ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИЛ

§ 34. Общие особенности движения частицы в поле сферической симметрии

Стационарные состояния частицы, движущейся в сферически симметричном поле, описываются уравнением Шредингера с оператором Гамильтона

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r), \tag{34,1}$$

где $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ — расстояние от центра сил. Учитывая симметрию поля, решение уравнения Шредингера следует искать в сферической системе координат. Используя результаты § 16, можно написать

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hbar^2\Lambda}{2\mu r^2} + U(r), \tag{34,2}$$

где оператор Λ определен (16,18).

Из (34,2) следует, что оператор квадрата углового момента

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = -\hbar^2\hat{\Lambda} \tag{34,3}$$

и оператор проекции момента на произвольно направленную ось z

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{34,4}$$

коммутируют с H. Следовательно, системы, описываемые оператором Гамильтона (34,2), могут находиться в стационарных состояниях с определенной энергией, определенным значением квадрата углового момента и определенным значением проекции углового момента. Волновые функции этих состояний являются одновременно собственными функциями всех трех вышеперечисленных операторов. Временная зависимость волновых функций стационарных состояний характеризуется множителем $\exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right)$, где E — энергия системы. Поэтому мы будем далее интересоваться только зависимостью волновых функций от r, θ, φ.

Зависимость волновых функций от углов θ, φ целиком определяется значениями $\boldsymbol{L}^2$ и L_z, так как эти функции должны

совпадать с собственными функциями Y_{lm} операторов $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$, соответствующими (см. § 8) собственным значениям

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{34,5}$$

$$L_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \ldots \tag{34,6}$$

Квантовое число l называют *орбитальным квантовым числом*, а квантовое число m называют *магнитным квантовым числом*.

Итак, волновая функция стационарных состояний движения частицы с определенными значениями L^2, L_z в произвольном поле сферической симметрии может быть записана в виде

$$\psi_{E,l,m}(r, \theta, \varphi) = f_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{34,7}$$

где $f_{El}(r)$ — радиальная волновая функция, вид которой зависит от энергии E, значения L^2 (или l) и потенциальной энергии $U(r)$. Поскольку в поле сферической симметрии нет выделенных направлений в пространстве, то радиальная функция $f(r)$ не может зависеть от значения квантового числа m.

Подставляя (34,7) в уравнение Шредингера с оператором (34,2), находим уравнение для функции $R(r) = rf(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2R}{dr^2} + \left[U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right] R = ER, \tag{34,8}$$

определяющее энергию системы. Поскольку функция $f(r)$ при $r = 0$ должна быть конечной, то функция $R(r)$ должна равняться нулю при $r = 0$.

Каждое из стационарных состояний с определенным значением l будет $2l+1$-кратно вырождено соответственно $2l+1$ значениям m. Состояния, относящиеся к разным значениям $l = 0, 1, 2, \ldots$, принято обозначать соответственно малыми латинскими буквами s, p, d, f, g и далее в порядке обычного латинского алфавита. Так, например, состояния с нулевым орбитальным моментом ($l = 0$) называют s-состояниями, состояния с $l = 1$ называют p-состояниями и т. д.

Оператор Гамильтона (34,2) коммутирует с оператором пространственной инверсии $\hat{P}$ (см. § 18), имеющим два собственных значения ± 1. В связи с этим стационарные состояния рассматриваемых систем могут быть разделены на четные и нечетные состояния. При операции инверсии координата r не меняется, а угловые переменные преобразуются по закону $\theta \to \pi - \theta$, $\varphi \to \varphi + \pi$, поэтому

$$\hat{P} Y_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{34,9}$$

Из (34,9) следует, что сферические функции являются собственными функциями оператора инверсии. Все состояния с четными l

относятся к четным состояниям, состояния с нечетными l являются нечетными состояниями.

Собственные значения энергии системы и радиальные волновые функции определяются видом потенциальной энергии $U(r)$. В следующих параграфах будут рассмотрены системы с конкретными выражениями для $U(r)$. Теперь же исследуем некоторые общие свойства решений уравнения (34,8). Если потенциальная энергия $U(r)$ везде положительна и обращается в нуль при $r \to \infty$, то средняя энергия частицы положительна во всех состояниях движения, так как среднее значение $\langle U \rangle > 0$, а среднее значение кинетической энергии всегда положительно. В этом случае частица может удаляться от центра на бесконечное расстояние, где она движется свободно (потенциальная энергия равна нулю) и ее энергия не квантуется (см. § 39).

Если $U(r) < 0$ и $U(\infty) = 0$, то возможно движение в ограниченном объеме пространства с дискретными значениями энергии $E < 0$. В этом случае $R(\infty) = 0$ и

$$-\int_0^\infty R\frac{d^2R}{dr^2}\,dr = \int_0^\infty \left(\frac{dR}{dr}\right)^2 dr. \qquad (34,10)$$

Умножая обе части уравнения (34,8) на R и интегрируя по r, находим, используя равенство (34,10), среднее значение энергии в состоянии R

$$\langle E\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu}\int\left\{\left(\frac{\partial R}{\partial r}\right)^2 + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}U(r)\right]R^2\right\}dr. \qquad (34,11)$$

Пусть R отлично от нуля только в малой области $r < a$. При этом $U(r) = -A/r^n$, где A и n — положительные величины. Тогда можно положить $\frac{dR}{da} \sim \frac{R}{a}$ и заменить (34,11) приближенным выражением

$$\langle E\rangle \sim \frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1+l(l+1)}{a^2} - \frac{2\mu A}{\hbar^2 a^n}\right]. \qquad (34,12)$$

Из (34,12) следует, что при $n > 2$ минимум средней энергии осуществляется при «падении» частицы в центр (когда $a = 0$). Если $n < 2$, то минимум средней энергии соответствует конечному значению a, т. е. «падения» частицы в центр не происходит. В этом случае дискретный спектр энергии стационарных состояний начинается с некоторого конечного отрицательного значения. При этом наименьшее значение энергии будет относиться к s-состояниям ($l = 0$). Отметим, что в классической механике «падение» частицы в центр возможно при любом значении $n > 0$.

§ 35. Свободное движение с определенным значением орбитального момента

Простейшим случаем уравнения (34,8) является уравнение для свободного ($U = 0$) движения частицы с определенным значением орбитального момента, т. е. уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2R(r)}{dr^2}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}R(r)=ER(r). \qquad (35,1)$$

При свободном движении энергия может быть только положительной. Умножая (35,1) на $2\mu/\hbar^2$ и вводя

$$k^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2}\geqslant 0, \qquad (35,2)$$

получаем

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}+k^2\right]R_l(r)=0. \qquad (35,3)$$

Рассмотрим вначале частный случай s-состояний, которые определяются уравнением

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+k^2\right]R_0(r)=0. \qquad (35,4)$$

Общее решение уравнения (35,4) можно записать в виде

$$R_0(r)=A\sin kr+B\cos kr.$$

Учитывая граничное условие $R_0(0)=0$, имеем

$$R_0(r)=A\sin kr.$$

Решение (35,4) возможно при любом значении k. Полная радиальная функция, нормированная условием

$$\int_0^\infty f_{k'}(r)\,f_k(r)\,r^2\,dr=\delta(k'-k),$$

имеет вид (см. мат. дополн. А)

$$f(r)=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{\sin kr}{r}. \qquad (35,4а)$$

При исследовании общего случая, включающего $l\neq 0$, удобнее в (35,3) использовать полную волновую функцию $f(r)=\frac{1}{r}R(r)$, тогда

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+\left(k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\right]f(r)=0. \qquad (35,5)$$

Переходя к безразмерной переменной

$$\xi=kr, \qquad (35,6)$$

имеем

$$\left[\frac{d^2}{d\xi^2}+\frac{2}{\xi}\frac{d}{d\xi}+\left(1-\frac{l(l+1)}{\xi^2}\right)\right]f(\xi)=0. \tag{35,7}$$

Дифференциальное уравнение (35,7) второго порядка. Оно имеет два независимых решения, выражающихся через функции Бесселя полуцелого порядка (см. мат. дополн. Г)

$$j_l(\xi)=\sqrt{\frac{\pi}{2\xi}}J_{l+1/2}(\xi)=(-1)^l\left(\frac{d}{d\xi}\right)^l\frac{\sin\xi}{\xi}, \tag{35,8}$$

$$\eta_l(\xi)=\sqrt{\frac{\pi}{2\xi}}J_{-l-1/2}(\xi)(-1)^{l+1}. \tag{35,9}$$

Функция $j_l(\xi)$ (35,8) называется *сферической функцией Бесселя*. Явные выражения для первых трех функций j_l имеют вид

$$j_0=\frac{\sin\xi}{\xi},\quad j_1=\frac{\sin\xi}{\xi^2}-\frac{\cos\xi}{\xi},\quad j_2=\left(\frac{3}{\xi^3}-\frac{1}{\xi}\right)\sin\xi-\frac{3}{\xi^2}\cos\xi.$$

Асимптотические значения сферических функций Бесселя при малых и больших ξ имеют соответственно вид

$$j_l(\xi)=\begin{cases}\dfrac{\xi^l}{1\cdot3\cdot5\ldots(2l+1)}, & \xi\ll l,\\ \dfrac{1}{\xi}\cos\left[\xi-\dfrac{\pi}{2}(l+1)\right], & \xi\gg l.\end{cases} \tag{35,10}$$

Функция $\eta_l(\xi)$ называется *сферической функцией Неймана*. Явные выражения для первых трех функций $\eta_l(\xi)$ имеют вид

$$\eta_0=-\frac{\cos\xi}{\xi},\quad \eta_1=-\frac{\cos\xi}{\xi^2}-\frac{\sin\xi}{\xi},$$

$$\eta_2=-\left(\frac{3}{\xi^3}-\frac{1}{\xi}\right)\cos\xi-\frac{3}{\xi^2}\sin\xi.$$

Асимптотические значения η_l соответственно равны

$$\eta_l(\xi)=\begin{cases}-\dfrac{1\cdot3\cdot5\ldots(2l-1)}{\xi^{l+1}}, & \text{если } \xi\ll l,\\ \dfrac{1}{\xi}\sin\left[\xi-\dfrac{\pi}{2}(l+1)\right], & \text{если } \xi\gg l.\end{cases} \tag{35,11}$$

Общее решение уравнения (35,7), соответствующее определенной энергии ($E=\hbar^2k^2/(2\mu)$) и определенному орбитальному моменту, имеет вид

$$f_l(r)=Aj_l(kr)+B\eta_l(kr).$$

Полная волновая функция этого состояния

$$\psi_{klm}=[Aj_l(kr)+B\eta_l(kr)]Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{35,12}$$

Две произвольные постоянные A и B в (35,12) определяются из граничных условий и нормировки функции. Если движение частицы может происходить во всей области, включая $r = 0$, то из условия конечности волновой функции при $r = 0$ следует $B = 0$. Тогда

$$\psi_{klm} = A j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi). \qquad (35,13)$$

Если частица движется свободно вне сферы радиуса ρ (например, нейтрон вне ядра), то обе постоянные A и B отличны от нуля и их отношение определяется из условия непрерывности ψ и $\frac{\partial \psi}{\partial r}$ на сфере радиуса ρ при переходе из внешней области во внутреннюю, где действуют силы.

При качественном исследовании решений уравнения (35,3) следует учесть, что член $l(l+1)/r^2$ соответствует «эффективной потенциальной энергии» $V_{эфф} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$. Полная энергия равна эффективной потенциальной энергии при значении $r = r_l = k^{-1}\sqrt{l(l+1)}$. При $r < r_l$ волновая функция $R_l(r)$ убывает экспоненциально в сторону малых значений r. При $r \gg r_l$ в уравнении (35,3) можно пренебречь эффективной потенциальной энергией. Следовательно,

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2\right) R_l(r) = 0,$$

где

$$r \gg r_l.$$

Решение этого уравнения имеет вид $R_l(r) = A_l \sin(kr + \delta_l)$. Область $r \geqslant r_l$ называют классически доступной областью движений. Итак, при свободном движении частицы в состоянии с квантовым числом l очень мала вероятность нахождения частицы в области пространства, где $r < r_l$. На рис. 7 изображена $V_{эфф}$ и значение $R_l(r)$ для частицы, движущейся с энергией E.

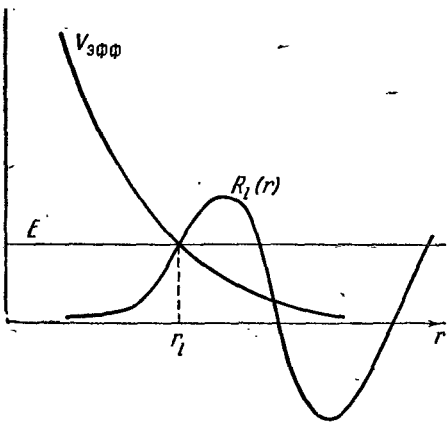


Рис. 7. Эффективная потенциальная энергия и волновая функция для свободного движения частицы с энергией E и квантовым числом l.

§ 36. Движение в сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме

Рассмотрим движение частицы массы μ в сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме бесконечной глубины, т. е. для случая, когда потенциальная энергия, отсчитывае-

мая от «дна» ямы, может быть представлена выражением

$$U(r)=\begin{cases} 0, & \text{если } r\leqslant a,\\ \infty, & \text{если } r>a. \end{cases} \tag{36,1}$$

При $r\leqslant a$ частица движется свободно, поэтому, согласно § 37, состояние движения с определенным значением орбитального момента характеризуется волновой функцией

$$\psi_{klm}=Aj_l(kr)\,Y_{lm}(\theta,\varphi), \tag{36,2}$$

где k определяет энергию частицы соотношением

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu}. \tag{36,3}$$

При $r\geqslant a$ волновая функция равна нулю, так как частица не может проникнуть в область бесконечно большой потенциальной энергии. Из условия непрерывности функции следует

$$j_l(ka)=0. \tag{36,4}$$

Если обозначить корни сферической функции Бесселя l-го порядка через X_{nl}, где $n=1, 2, \ldots$ — главное квантовое число, т. е. номер корня в порядке возрастания его величины, то из (36,4) получим дискретные значения

$$k=\frac{1}{a}X_{nl}.$$

Подставляя это значение в (36,3), находим энергию стационарных состояний

$$E_{nl}=\frac{\hbar^2X_{nl}^2}{2\mu a^2}. \tag{36,5}$$

Состояния nl кратко обозначают малой латинской буквой, соответствующей значению l, перед которой ставится число, указывающее значение n. Таким образом, говорят о состояниях типа $1s$, $2s$, $1p$ и т. д. В табл. 5 приведены значения корней X_{nl} сферических функций Бесселя для первых шести состояний. Пользуясь табл. 5, легко вычислить энергии частицы с помощью формулы (36,5).

Таблица 5

Значение корней сферических функций Бесселя

Состояние	X_{nl}	Состояние	X_{nl}
$1s$	3,142	$2s$	6,283
$1p$	4,493	$1f$	6,988
$1d$	5,763	$2p$	7,725

Исследование случая движения частицы массы μ в сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме конечной глубины представляет значительно бо́льшие математические трудности. Рассмотрим здесь только энергетические уровни, соответствующие s-состояниям. В случае s-состояний уравнение, определяющее функцию $R(r) = rf(r)$, согласно (34,8), имеет вид

$$\frac{\hbar}{2\mu}\frac{d^2R}{dr^2} + (E - U)R = 0. \tag{36,6}$$

Пусть

$$U(r) = \begin{cases} -U_0, & \text{если } r \leqslant a, \\ 0, & \text{если } r \geqslant a. \end{cases} \tag{36,7}$$

Найдем решения (36,6), соответствующие отрицательным значениям энергии. Положим $\varepsilon = -E > 0$, тогда можно написать

$$\frac{d^2R_1}{dr^2} + \alpha^2 R_1 = 0, \quad \text{если } r \leqslant a, \tag{36,8}$$

$$\frac{d^2R_2}{dr^2} - \beta^2 R_2 = 0, \quad \text{если } r \geqslant a, \tag{36,9}$$

где

$$\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu(U_0 - \varepsilon)}, \quad \beta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu\varepsilon}. \tag{36,10}$$

Решения уравнения (36,6), удовлетворяющие условию конечности функции $f(r) = R/r$ в нуле и исчезающие при $r \to \infty$, имеют вид

$$R_1 = A \sin \alpha r, \quad \text{если } r \leqslant a,$$
$$R_2 = Be^{-\beta r}, \quad \text{если } r \geqslant a.$$

Приравнивая логарифмические производные $\left(\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial r}\right)$ обоих решений при $r = a$, получим условие

$$\alpha \operatorname{ctg} \alpha a = -\beta, \tag{36,11}$$

определяющее уровни энергии системы.

Умножая уравнение (36,11) на a и вводя величины

$$\xi = a\alpha \geqslant 0 \quad \text{и} \quad \eta = a\beta \geqslant 0,$$

находим, учитывая (36,10),

$$\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi, \quad \xi^2 + \eta^2 = \frac{2\mu U_0 a^2}{\hbar^2}. \tag{36,12}$$

Уравнения (36,12) можно решить либо численно, либо графически. При графическом решении значения ξ и η, удовлетворяющие одновременно обоим уравнениям (36,12), определяются точками пересечения кривой $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$ с окружностью радиуса

$\frac{a}{\hbar}\sqrt{2\mu U_0}$. На рис. 8 изображены кривые $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$ и три окружности. Окружность *1* соответствует неравенству $\frac{2\mu U_0 a^2}{\hbar^2} < \frac{\pi^2}{4}$. В этом случае отсутствует пересечение, и, следовательно, нет стационарных состояний с отрицательной энергией. Частица не задерживается в яме и может уходить в бесконечность — отсутствуют связанные состояния. Окружность *2* соответствует радиусу и глубине ямы, при которых выполняется неравенство

$$\frac{\pi^2}{4} \leqslant \frac{2\mu U_0 a^2}{\hbar^2} < \frac{9\pi^2}{4}.$$

В этом случае имеется одно пересечение — одно состояние с отрицательной энергией. Эта энергия может быть определена по значению η_1, соответствующему точке пересечения кривых по формуле

$$E_1 = -\varepsilon = -\frac{\hbar^2 \eta_1^2}{2\mu a^2}, \quad (36{,}13)$$

которая получается при помощи (36,10). Кривая *3* соответствует таким значениям $\mu U_0 a^2$, при которых в яме имеется два связанных состояния.

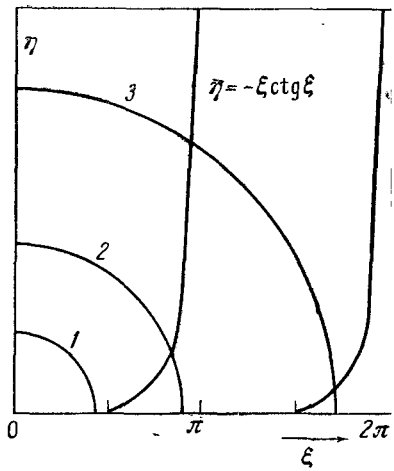


Рис. 8. Графическое решение уравнений $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$, $\xi^2 + \eta^2 = \frac{2\mu U_0 a^2}{\hbar^2}$.

Итак, наличие или отсутствие связанных *s*-состояний в прямоугольной сферической потенциальной яме определяется величиной произведения массы частицы на глубину ямы и квадрат ее радиуса.

§ 37. Сферически симметричная потенциальная яма с квадратичной зависимостью от радиуса

Для исследования некоторых свойств атомных ядер представляет значительный интерес изучение движения частицы массы μ в поле с потенциальной энергией

$$U(r) = \frac{\mu \omega^2 r^2}{2}, \quad (37{,}1)$$

которую иногда называют *осцилляторной сферической ямой*. В этом случае для состояний с определенным значением углового момента радиальная волновая функция $R(r)$ удовлетворяет

уравнению

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{\mu\omega^2 r^2}{2}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}-E_{nl}\right\}R_{nl}(r)=0. \quad (37,2)$$

Если отсчитывать энергию от минимума потенциальной энергии, то стационарные состояния будут соответствовать положительной энергии.

Образуем из ω и μ величину, имеющую размерность длины

$$a=\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}, \quad (37,3)$$

и перейдем к безразмерным величинам

$$\xi=\frac{r}{a}, \quad \varepsilon=\frac{E}{\hbar\omega}. \quad (37,4)$$

Тогда уравнение (37,2) примет вид

$$\left\{\frac{d^2}{d\xi^2}-\xi^2-\frac{l(l+1)}{\xi^2}+2\varepsilon\right\}R(\xi)=0. \quad (37,5)$$

Полагая

$$\varepsilon=2\left(n+s+\frac{1}{4}\right), \quad (37,6)$$

$$l(l+1)=4s\left(s-\frac{1}{2}\right) \quad (37,7)$$

и переходя к новой переменной $z=\xi^2$ и новой функции $W(z)$, определяемой соотношением

$$R(\xi)=\exp\left(-\frac{z}{2}\right)z^s W(z), \quad (37,8)$$

получаем уравнение для $W(z)$

$$\left\{z\frac{d^2}{dz^2}+\left(2s+\frac{1}{2}-z\right)\frac{d}{dz}+n\right\}W(z)=0. \quad (37,9)$$

Уравнение (37,9) совпадает с уравнением для вырожденной гипергеометрической функции (см. мат. дополн. Г). Следовательно,

$$W(z)=\mathbf{F}\left(-n,\ 2s+\frac{1}{2},\ z\right). \quad (37,10)$$

Чтобы функция (37,8) стремилась к нулю при $z\to\infty$, необходимо, чтобы ряд (37,10) оборвался. Это требование осуществляется, если $n=0, 1, 2, \ldots$

Из (37,7) следует, что $s=\frac{1}{2}(l+1)$. Подставляя это значение в (37,4) при учете (37,6), находим энергетические уровни

$$E_{nl}=\hbar\omega(2n+l+3/2), \quad n,\ l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots \quad (37,11)$$

и соответствующие радиальные волновые функции

$$R_{nl}(\xi)=N_{nl}\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)\xi^{l+1}\mathbf{F}\left(-n,\ l+\frac{3}{2},\ \xi^2\right), \quad (37,12)$$

где $\xi = r\sqrt{\mu\omega/\hbar}$, N_{nl} — множитель нормировки. Полная волновая функция

$$\psi_{nlm} = \frac{1}{\xi} R_{nl}(\xi) Y_{lm}(\theta, \varphi). \qquad (37,13)$$

Итак, стационарные состояния в «осцилляторной потенциальной яме», согласно (37,11), образуют эквидистантную (с расстоянием $\hbar\omega$) последовательность энергетических состояний. Каждое из состояний характеризуется двумя квантовыми числами n и l. Энергия зависит только от комбинации квантовых чисел:

$$2n + l = \Lambda, \qquad (37,14)$$

поэтому $\Lambda = 0, 1, 2, \ldots$ можно назвать главным квантовым числом. Каждое значение $\Lambda \geqslant 2$ может осуществляться несколькими комбинациями значений n и l, следовательно, энергетические уровни (37,11) со значениями $\Lambda \geqslant 2$ являются вырожденными.

Для обозначения стационарных состояний в сферической осцилляторной яме используются буквенные обозначения s, p, d, ..., соответствующие значениям $l = 0, 1, \ldots$ Перед буквой ставится число, превышающее на единицу значение n, определяющее степень многочлена F относительно переменной ξ^2. Так, например, состоянию $1s$ соответствуют $n = l = 0$, состоянию $1p$ соответствуют $n = 0$, $l = 1$ и т. д.

В табл. 6 приведены значения энергии первых стационарных состояний в сферической осцилляторной яме и соответствующие квантовые числа.

Таблица 6

Энергия стационарных состояний сферической осцилляторной ямы

$E_\Lambda/(\hbar\omega)$	Λ	$(n+1)l$
3/2	0	$1s$
5/2	1	$1p$
7/2	2	$2s$, $1d$
9/2	3	$2p$, $1f$
11/2	4	$3s$, $2d$, $1g$

Четность стационарных состояний соответствует четности или нечетности Λ.

В табл. 7 приведены явные выражения нескольких радиальных функций стационарных состояний осцилляторной ямы.

Согласно табл. 6, стационарные состояния, начиная со второго, многократно вырождены. Например, уровень энергии

$E_2 = \frac{7}{2}\hbar\omega$ шестикратно вырожден. В одном из этих шести состояний угловой момент равен нулю (s-состояние), остальные пять состояний относятся к d-состояниям. Они различаются между собой значениями проекций углового момента. Пятикратное вырождение d-состояний является результатом сферической симметрии потенциального поля. Вырождение, благодаря которому s-состояние имеет энергию, совпадающую с d-состояниями, является «случайным». Оно обусловлено не симметрией задачи, а квадратичной зависимостью потенциальной энергии (37,1) от радиуса. Если потенциальная энергия отличается от (37,1), например, членом βr^4, то вырождение, связанное со сферической симметрией, сохранится, а случайное вырождение будет отсутствовать.

Таблица 7

Радиальные волновые функции сферического осциллятора

Состояние $(n+1)\,l$	$\pi^{1/4}\frac{1}{\xi} R_{nl}(\xi)$
$1s$	$2\exp(-\xi^2/2)$
$1p$	$\sqrt{\frac{8}{3}}\,\xi\exp(-\xi^2/2)$
$2s$	$\sqrt{\frac{8}{3}}\left(\xi^2-\frac{3}{2}\right)\exp(-\xi^2/2)$
$1d$	$\frac{4}{\sqrt{15}}\,\xi^2\exp(-\xi^2/2)$

Систему с потенциальной энергией (37,1) можно рассматривать как трехмерный гармонический осциллятор

$$U(r) = \frac{\mu\omega^2 r^2}{2} = \frac{\mu\omega^2}{2}(x^2+y^2+z^2). \qquad (37,15)$$

В уравнении Шредингера с потенциальной энергией (37,15) переменные разделяются и задача сводится к трем независимым осцилляторам. Если ввести безразмерные переменные

$$\xi = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\,x, \quad \eta = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\,y, \quad \zeta = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\,z,$$

то, используя результаты § 26, легко показать, что энергия системы выражается формулой

$$E_{n_x n_y n_z} = \hbar\omega\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right), \qquad (37,16)$$

где n_x, n_y, $n_z = 0, 1, 2, \ldots$, а волновые функции

$$\psi_{n_x n_y n_z}(xyz) = \psi_{n_x}(\xi)\,\psi_{n_y}(\eta)\,\psi_{n_z}(\zeta). \qquad (37,17)$$

Сравнивая (37,16) с (37,11), мы убедимся, что энергии совпадают при $\Lambda = 2n + l = n_x + n_y + n_z = 0, 1, 2, \ldots$ Волновые функции, соответствующие каждой тройке чисел n_x, n_y, n_z, имеющих сумму, равную Λ, относятся к одному энергетическому уровню. В частности, уровню с $\Lambda = 2\left(E = \frac{7}{2}\hbar\omega\right)$ соответствуют шесть различных состояний (37,17), которые характеризуются наборами квантовых чисел

n_x	2	0	0	1	1	0
n_y	0	2	0	1	0	1
n_z	0	0	2	0	1	1

В общем случае кратность вырождения уровня с определенным значением l равна $^1/_2(\Lambda+1)(\Lambda+2)$.

Вырождение уровней с разным l («случайное вырождение») в трехмерном гармоническом осцилляторе связано с тем, что уравнение Шредингера (37,2) допускает разделение переменных как в прямоугольной, так и в сферической системе координат, следовательно, оно инвариантно относительно группы преобразований, более широкой, нежели группа трехмерных вращений. В этом легко убедиться, если записать уравнение Шредингера с потенциалом (37,15) в представлении чисел заполнения

$$H = \hbar\omega\left(\sum_{i=1}^{3} a_i^\dagger a_i + {}^3/_2\right), \qquad (37,18)$$

где $a_i^\dagger$ и a_i — операторы рождения и уничтожения возбуждений, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[a_i,\ a_{i'}^\dagger] = \delta_{ii'}, \quad [a_i,\ a_{i'}] = 0.$$

Гамильтониан (37,18) инвариантен относительно преобразования операторов

$$a_i \Rightarrow a_i' = \sum_{j=1}^{3} u_{ij} a_j, \qquad \sum_{j=1}^{3} u_{ij} u_{ij}^* = \delta_{ii'},$$

осуществляемого унитарными матрицами (u_{ij}) третьего порядка (группа $U(3)$). Обычная группа вращений — группа $SO(3)$ — содержится в $U(3)$ в качестве подгруппы.

§ 38. Движение в кулоновском поле. Дискретный спектр

Исследуем движение электрона в кулоновском поле с потенциальной энергией

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{38,1}$$

Эта задача имеет большое значение в теории атома водорода ($Z = 1$) и других многократно ионизированных атомов (He^+, Li^{++} и т. д.), содержащих один электрон, так как потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром может быть представлена формулой вида (38,1) для всех расстояний, превышающих радиус ядра. На меньших расстояниях (внутри ядра) энергия взаимодействия электрона с ядром не выражается кулоновским законом (38,1), а стремится к конечному пределу при $r \to 0$. Вследствие малости радиуса ядра по сравнению с размерами атома отличие реальной энергии взаимодействия от (38,1) можно в первом приближении не учитывать. В этом параграфе мы исследуем движение электрона в поле (38,1) без учета релятивистских эффектов. Они будут рассмотрены в гл. VIII.

Стационарные состояния движения электрона в кулоновском поле с определенным значением орбитального момента определяются уравнением Шредингера *) для радиальной волновой функции $R(r) = rf(r)$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \left[\frac{2\mu E}{\hbar^2} + \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R = 0. \tag{38,2}$$

Удобно в уравнении (38,2) перейти к безразмерным переменным. Для этого введем *атомную единицу длины* — боровский радиус

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 5{,}292 \cdot 10^{-9} \text{ см}, \tag{38,3}$$

и *атомную единицу энергии*

$$E_a = \frac{e^2}{a} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \approx 27{,}21 \text{ эВ}. \tag{38,4}$$

Переходя к безразмерным величинам

$$\rho = \frac{r}{a}, \quad \varepsilon = \frac{E}{E_a}, \tag{38,5}$$

*) Уравнение (38,2) написано в предположении, что ядро атома является неподвижным. В действительности и электрон и ядро атома движутся вокруг их общего центра инерции. Чтобы учесть движение ядра атома, достаточно в уравнении (38,2) заменить массу электрона μ приведенной массой $\mu' = \frac{M\mu}{M+\mu}$, где M — масса ядра атома.

преобразуем уравнение (38,2) к виду

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}+2\varepsilon+\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R(\rho)=0. \tag{38,6}$$

Поскольку потенциальная энергия (38,1) выбрана так, что она равна нулю на бесконечном расстоянии, связанные состояния будут соответствовать отрицательным значениям полной энергии. При $\varepsilon<0$ удобно ввести положительную величину α такую, чтобы

$$\alpha^2=-2\varepsilon>0. \tag{38,7}$$

Тогда уравнение (38,6) принимает вид

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}-\alpha^2+\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R(\rho)=0. \tag{38,8}$$

Исследуем решение уравнения (38,8) для больших значений ρ. При $\rho\to\infty$ в уравнении (38,8) можно пренебречь двумя последними слагаемыми. Таким образом, асимптотическое решение (38,8) при $\rho\to\infty$ должно иметь вид

$$R(\rho)=Ae^{-\alpha\rho}+Be^{\alpha\rho}, \qquad \rho\to\infty.$$

Поскольку волновая функция на бесконечных расстояниях не может стремиться к бесконечности, надо положить $B=0$. Следовательно, решение уравнения (38,8) можно искать в виде

$$R(\rho)=e^{-\alpha\rho}F(\rho), \tag{38,9}$$

где функцию $F(\rho)$ представим в виде степенного ряда

$$F(\rho)=\rho^{\gamma}\sum_{\nu=0}^{n_r}\beta_\nu\rho^\nu. \tag{38,10}$$

Для определения асимптотического поведения $F(\rho)$ при малых ρ подставим (38,9) в уравнение (38,8), сохраняя члены с наименьшими степенями ρ. Тогда получим уравнение, определяющее γ,

$$\gamma(\gamma-1)=l(l+1),$$

из которого следует

$$\gamma=\begin{cases} l+1, \\ -l. \end{cases}$$

Чтобы $R(\rho)$ стремилось к нулю при $\rho\to 0$, надо взять только одно решение $\gamma=l+1$.

Итак, решение, удовлетворяющее граничным условиям в нуле и в бесконечности, можно искать в виде

$$R(\rho)=e^{-\alpha\rho}\rho^{l+1}\sum_{\nu=0}^{n_r}\beta_\nu\rho^\nu. \tag{38,11}$$

Подставляя (38,11) в уравнение (38,8) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях ρ, получим рекуррентное соотношение

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2[\alpha(\nu+l+1)-Z]}{(\nu+l+2)(\nu+l+1)-l(l+1)}\beta_\nu, \qquad (38,12)$$

позволяющее выразить последовательно все коэффициенты степенного ряда (38,10) через значение β_0, которое определится из условия нормировки функции. Условие, чтобы степенной ряд (38,10) обрывался*) на члене с $\nu = n_r$, согласно (38,12), сводится к требованию

$$\alpha(n_r + l + 1) = Z. \qquad (38,13)$$

Вспоминая определение (38,7), находим значение энергии в атомных единицах

$$\varepsilon = -\frac{\alpha^2}{2} = -\frac{Z^2}{2(n_r+l+1)^2}. \qquad (38,14)$$

Величина $n = n_r + l + 1$ называется *главным квантовым числом*, так как она определяет значение энергии стационарных состояний

$$\varepsilon = -\frac{Z^2}{2n^2}. \qquad (38,15)$$

Поскольку n_r, $l = 0, 1, 2, \ldots$, то главное квантовое число пробегает положительные значения, начиная с 1. Энергия зависит только от главного квантового числа, т. е. от суммы квантовых чисел n_r и l. Состояния с определенной энергией и определенным моментом обозначаются кратко через nl, при этом вместо числа l пишется соответствующая латинская буква (см. § 34). При $n = 1$ имеется одно состояние $1s$; при $n = 2$ имеется два состояния $2s$ и $2p$, из которых второе трехкратно вырождено по значению магнитного квантового числа; при $n = 3$ имеются состояния $3s$, $3p$, $3d$ и т. д. В общем случае каждому уровню с главным квантовым числом n соответствует n состояний, различающихся квантовыми числами $l = 0, 1, 2, \ldots, (n-1)$. Такое вырождение имеется только в кулоновском поле. Каждое состояние с определенным l вырождено $2l+1$ раз по значению

*) Если бы мы не ограничивали число членов в ряду (38,11), то при больших ν, согласно (38,12), выполнялось бы соотношение

$$\beta_{\nu+1} \approx \frac{2\alpha}{\nu+l+2}\beta_\nu \approx \frac{(2\alpha)^{\nu+1}}{(\nu+l+2)!}\beta_0,$$

определяющее коэффициенты разложения в ряд экспоненциальной функции $\beta_0 e^{2\alpha\rho}$. Поэтому при больших $\rho F(\rho) \sim e^{2\alpha\rho}$ и функции $R(\rho) \sim e^{-\alpha\rho}\rho^{l+1}e^{2\alpha\rho}$ при $\rho \to \infty$ стремилась бы к бесконечности.

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$, поэтому общая кратность вырождения стационарного состояния с квантовым числом n будет равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

Случайное вырождение в кулоновском поле является следствием дополнительной симметрии гамильтониана кроме сферической. Такая симметрия допускает разделение переменных в уравнении Шредингера как в сферической, так и в параболической системах координат. Уравнение Шредингера с кулоновским потенциалом инвариантно относительно группы четырехмерных вращений $O(4)$. Всякое отклонение от кулоновского потенциала снимает «случайное» вырождение. Например, если в (38,8) заменить кулоновский потенциал $2Z/\rho$ на $\frac{2Z}{\rho}(1+\beta/\rho)$, то получим уравнение

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \alpha^2 + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l'(l'+1)}{\rho^2}\right) R(\rho) = 0, \qquad (38,16)$$

где величина l' теперь уже не целое число и связана с орбитальным квантовым числом l соотношением

$$l'(l'+1) = l(l+1) - 2Z\beta.$$

Уравнение (38,16) по форме совпадает с (38,8), поэтому оно определяет энергию в атомных единицах

$$\varepsilon = -\frac{Z}{2(n_r + l' + 1)^2} = -\frac{Z}{2[n + (l' + l)]^2},$$

которая зависит как от главного квантового числа $n = n_r + l + 1$, так и от орбитального l.

В табл. 8 указан явный вид (для случая $Z = 1$) первых радиальных функций $f(\rho) = R(\rho)/\rho$, нормированных условием

$$\int_0^\infty f^2(\rho)\,\rho^2\,d\rho = 1.$$

В общем случае для произвольного состояния нормированная радиальная волновая функция выражается через вырожденную гипергеометрическую функцию формулой

$$f_{nl}(\rho) = N_{nl}\left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^l \mathbf{F}\left(-n+l+1,\ 2l+2,\ \frac{2Z\rho}{n}\right) e^{-\frac{Z\rho}{n}},$$

где

$$N_{nl} = \frac{1}{(2l+1)!}\left[\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!}\right]^{1/2}\left(\frac{2Z}{n}\right)^{3/2}.$$

Квантовое число

$$n_r = n - l - 1$$

определяет число узлов волновой функции, т. е. число пересечений этой функцией оси ρ (исключая значение $\rho = 0$).

Таблица 8

Радиальные функции атома водорода

Состояние	n_r	$f(r)$
$1s$	0	$2e^{-\rho}$
$2s$	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1-\rho/2)e^{-\rho/2}$
$2p$	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\rho e^{-\rho/2}$
$3s$	2	$\frac{2}{3\sqrt{3}}\left(1-\frac{2}{3}\rho+\frac{2}{27}\rho^2\right)e^{-\rho/3}$
$3p$	1	$\frac{8\rho}{27\sqrt{6}}\left(1-\frac{1}{6}\rho\right)e^{-\rho/3}$
$3d$	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\rho^2 e^{-\rho/3}$

Для ряда приложений полезно знать средние значения некоторых степеней ρ в стационарных состояниях nl. Ниже приводятся некоторые из них:

$$\langle\rho\rangle=\frac{1}{2Z}[3n^2-l(l+1)], \tag{38,17а}$$

$$\langle\rho^2\rangle=\frac{n^2}{2Z^2}[5n^2+1-3l(l+1)]. \tag{38,17б}$$

$$\left\langle\frac{1}{\rho}\right\rangle=\frac{Z}{n^2}, \tag{38,17в}$$

$$\left\langle\frac{1}{\rho^2}\right\rangle=\frac{Z^2}{n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)}, \tag{38,17г}$$

$$\left\langle\frac{1}{\rho^3}\right\rangle=\frac{Z^3}{n^3(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)l}. \tag{38,17д}$$

Из (38,17в) в частности, следует, что при учете (38,15) среднее значение потенциальной энергии электрона в кулоновском поле равно удвоенному значению полной энергии (в атомных единицах)

$$\left\langle\frac{U}{E_a}\right\rangle=\left\langle-\frac{Z}{\rho}\right\rangle=-\frac{Z^2}{n^2}=2\varepsilon.$$

§ 39. Движение в кулоновском поле. Непрерывный спектр

Перейдем к исследованию стационарных состояний движения электрона в кулоновском поле (38,1) при положительной энергии

$$k^2 = 2\varepsilon \geqslant 0, \tag{39,1}$$

тогда уравнение (38,6) для функции $R(\rho)$ примет вид

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + k^2 + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] R(\rho) = 0. \tag{39,2}$$

Асимптотическое значение при $\rho \to \infty$ функции

$$R(\rho) \sim Ae^{ik\rho} + Be^{-ik\rho}$$

остается конечным при любых значениях k и отличных от нуля значениях A и B. Следовательно, собственные значения энергии при $\varepsilon > 0$ соответствуют непрерывному спектру.

Асимптотическое значение $R(\rho)$ при $\rho \to 0$ должно определяться так же, как и в случае отрицательных энергий $R(\rho) \approx \rho^{l+1}$.

Таким образом, решение (39,2) можно искать в виде

$$R(\rho) = e^{\pm ik\rho}\rho^{l+1}\sum_{\nu=0}^{\infty}\beta_\nu\rho^\nu. \tag{39,3}$$

Подставляя (39,3) в (39,2) и приравнивая нулю коэффициенты, стоящие при одинаковых степенях ρ, находим рекуррентное соотношение

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2[i(\nu+l+1)k - Z]}{(\nu+l+2)(\nu+l+1) - l(l+1)}\beta_\nu. \tag{39,4}$$

При больших значениях ν

$$\beta_{\nu+1} \approx \frac{2ik}{(\nu+l+2)}\beta_\nu \approx \frac{(2ik)^{\nu+1}}{(\nu+l+2)!}\beta_0.$$

Следовательно, ряд (39,3) всегда сходится. Преобразуем (39,4) к виду

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2ik\left[\nu+l+1-\frac{Z}{ik}\right]}{(\nu+1)(\nu+2l+2)}\beta_\nu,$$

тогда, подставляя это значение в (39,3), можно выразить функцию $R(\rho)$ через вырожденную гипергеометрическую функцию

$$R_{kl}(\rho) = e^{\pm ik\rho}\rho^{l+1}\mathbf{F}\left(l+1\pm\frac{Z}{ik},\ 2l+2,\ \mp 2ik\rho\right). \tag{39,5}$$

Полученные результаты легко обобщить на случай движения в кулоновском поле отталкивания, например для движения

позитрона в поле ядра,

$$U = \frac{Ze^2}{r}.$$

В этом случае полная энергия частицы может быть только положительной. Стационарные состояния движения с определенной энергией $\varepsilon = \frac{1}{2}k^2$ (в атомных единицах) и определенным орбитальным моментом выражаются линейной комбинацией волновых функций, радиальные части которых выражаются формулой

$$R_{kl}(\rho) = e^{\pm ik\rho}\rho^{l+1}\mathbf{F}\left(l+1\mp\frac{Z}{ik},\ 2l+2,\ \mp 2ik\rho\right), \qquad (39,6)$$

которая получается из (39,5) изменением знака у Z. Радиальные функции (39,6) можно использовать и для описания движения протона с энергией E и определенным орбитальным моментом l в поле ядра, если положить

$$\rho = r\frac{Me^2}{\hbar^2}, \quad k = \frac{\hbar}{e^2}\sqrt{\frac{2E}{M}}, \qquad (39,7)$$

где M — масса протона.

§ 40*. Оператор момента количества движения

В предыдущих параграфах этой главы мы видели, что во всех центрально-симметричных полях стационарные состояния можно характеризовать определенными значениями квадрата момента количества движения и его проекции на одно из направлений в пространстве. В связи с этим представляет интерес исследовать более подробно свойства этих операторов.

В общем случае *оператором момента количества движения*, или, кратко, *оператором момента* называется вектор $\hat{\boldsymbol{J}}$, декартовы координаты которого $\hat{J}_i$ ($i = x, y, z$ или 1, 2, 3) являются эрмитовыми операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y. \qquad (40,1)$$

Частным случаем оператора момента $\hat{\boldsymbol{J}}$ является оператор орбитального или углового момента

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} = [\boldsymbol{r} \times \hat{\boldsymbol{p}}].$$

В дальнейшем мы познакомимся с операторами моментов, не выражающимися непосредственно через операторы координат и импульсов.

Введем оператор квадрата момента

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2. \qquad (40,2)$$

Тогда, используя (40,1), находим, что

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0, \quad i = x, y, z. \tag{40,3}$$

Из перестановочных соотношений (40,1) и (40,3) следует, что одновременно определенные значения могут иметь квадрат момента и одна из его проекций. Примем в качестве этой проекции J_z. Волновые функции таких состояний являются одновременно собственными функциями операторов $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$. Если обозначить эти функции через

$$\varphi_{jm} = |jm\rangle, \tag{40,4}$$

то, следовательно, должны удовлетворяться уравнения

$$\hat{J}^2 |jm\rangle = J_j^2 |jm\rangle, \tag{40,5}$$

$$\hat{J}_z |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle. \tag{40,6}$$

Введем вспомогательный неэрмитов оператор

$$\hat{J}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x + i\hat{J}_y), \quad \hat{J}_+^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x - i\hat{J}_y). \tag{40,7}$$

Тогда из (40,1) и (40,3) следуют перестановочные соотношения

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_+] = 0, \tag{40,8}$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_+] = \hbar \hat{J}_+, \tag{40,9}$$

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_+^\dagger] = \hbar \hat{J}_z. \tag{40,10}$$

Из (40,5) — (40,10) следует, что операторы (40,7) имеют диагональные матричные элементы по квантовому числу j. Оператор J_+ увеличивает, а оператор $J_+^\dagger$ уменьшает квантовое число m на единицу.

Квантовые числа, определяющие собственные значения оператора $\hat{J}_z$ в уравнении (40,6) пробегают отличающиеся на единицу значения, лежащие в интервале

$$-j \leqslant m \leqslant j. \tag{40,11}$$

Неравенство (40,11) для чисел m, отличающихся друг от друга на 1, будет выполняться при условии, что $2j$ является целым положительным числом. Следовательно, возможные значения j определяются либо целыми положительными числами, либо полуцелыми положительными числами, т. е.

$$j = 0, 1, 2, \ldots, \tag{40,12}$$

либо

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots. \tag{40,13}$$

Отличными от нуля матричными элементами операторов $\hat{J}_+$ и $\hat{J}_+^\dagger$ являются

$$\langle j, m+1|\hat{J}_+|jm\rangle = \langle jm|\hat{J}_+^\dagger|j, m+1\rangle = \\ = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\sqrt{(j-m)(j+m+1)}. \quad (40,14)$$

Зная отличные от нуля матричные элементы (40,14), легко вычислить и матричные элементы операторов $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$. Используя равенства

$$\hat{J}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_+ + \hat{J}_+^\dagger), \quad \hat{J}_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{J}_+^\dagger - \hat{J}_+), \quad (40,15)$$

находим

$$\left.\begin{aligned} \langle j, m\pm 1|\hat{J}_x|jm\rangle &= \frac{\hbar}{2}\sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}, \\ \langle j, m\pm 1|\hat{J}_y|jm\rangle &= \mp\frac{i\hbar}{2}\sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}. \end{aligned}\right\} \quad (40,16)$$

Матричные элементы (40,14) и (40,16) определены с точностью до фазового множителя. Эта неопределенность не сказывается на физических результатах в силу инвариантности физических следствий квантовой теории относительно фазового преобразования функций и операторов (см. § 30).

Согласно (40,2) и (40,7), имеем

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_z^2 + (\hat{J}_+\hat{J}_+^\dagger + \hat{J}_+^\dagger J_+).$$

Поэтому, учитывая (40,6) и (40,14), находим

$$\langle jm|\hat{J}^2|jm\rangle = \hbar^2\Big\{m^2 + \frac{1}{2}[(j-m)(j+m+1) + \\ + (j-m+1)(j+m)]\Big\} = \hbar^2 j(j+1).$$

Таким образом, собственные значения оператора квадрата момента определяются квантовыми числами j с помощью формулы

$$J_j^2 = \hbar^2 j(j+1). \quad (40,17)$$

Приведенные выше формулы применимы ко всем операторам моментов, удовлетворяющим перестановочным соотношениям (40,1) независимо от явного вида операторов. В частном случае оператора орбитального (или углового) момента, определяемого через операторы координаты и импульса формулой

$$\hat{J} = \hat{L} = [r \times p],$$

собственные значения квадрата оператора (см. § 8) выражаются через значения орбитального квантового числа l, пробегающего

только целые значения 0, 1, ..., т. е. реализуется случай

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0,\ 1,\ 2, \ldots$$

В этом случае собственные функции оператора углового момента в координатном представлении совпадают со сферическими функциями от полярных углов

$$\varphi_{lm} = |\, lm\rangle = Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

В последующих главах мы познакомимся с другими операторами моментов, для которых j принимает только полуцелые значения, т. е. реализуется случай (40,13).

§ 41. Векторное сложение двух моментов количества движения

Рассмотрим систему, состоящую из двух частей, состояние которых определяется соответственно моментами $\boldsymbol{J}(1)$ и $\boldsymbol{J}(2)$. Допустим далее, что операторы проекций этих моментов коммутируют, т. е.

$$[\hat{J}_l(1),\ \hat{J}_k(2)] = 0, \quad l,\ k = 1,\ 2,\ 3. \tag{41,1}$$

Тогда полная система может находиться в состояниях, в которых одновременно имеют определенное значение квадраты моментов

$$\boldsymbol{J}^2(1) = \hbar^2 j_1(j_1+1), \quad \boldsymbol{J}^2(2) = \hbar^2 j_2(j_2+1) \tag{41,2}$$

и их проекции на одну из осей координат, которую мы примем за ось z:

$$J_z(1) = \hbar m_1, \quad J_z(2) = \hbar m_2. \tag{41,3}$$

Такие состояния описываются волновыми функциями

$$|\, j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |\, j_1 m_1\rangle\, |\, j_2 m_2\rangle, \tag{41,4}$$

представляющими произведение собственных функций каждого из операторов в отдельности. При фиксированных j_1 и j_2 имеется $(2j_1+1)(2j_2+1)$ различных функций (41,4), отличающихся значениями пары чисел m_1 и m_2.

Определим теперь оператор

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}(1) + \hat{\boldsymbol{J}}(2). \tag{41,5}$$

Поскольку проекции каждого из операторов правой части (41,5) удовлетворяют перестановочным соотношениям (40,1), то легко убедиться, что тем же перестановочным соотношениям удовлетворяют и проекции оператора (41,5). Будем называть оператор (41,5) *оператором полного момента* системы.

Легко убедиться, что волновые функции (41,4) являются собственными функциями оператора проекции полного момента

$$\hat{J}_z = \hat{J}_z(1) + \hat{J}_z(2), \tag{41,6}$$

соответствующими собственному значению

$$J_z = \hbar m = \hbar (m_1 + m_2). \tag{41,7}$$

Оператор квадрата полного момента

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \hat{\boldsymbol{J}}^2(1) + \hat{\boldsymbol{J}}^2(2) + 2\hat{\boldsymbol{J}}(1)\,\hat{\boldsymbol{J}}(2) \tag{41,8}$$

коммутирует с операторами $\hat{\boldsymbol{J}}^2(1)$ и $\hat{\boldsymbol{J}}^2(2)$, следовательно, квадрат полного момента может иметь определенное значение одновременно с квадратами моментов каждой из подсистем. Однако функции (41,4) не являются собственными функциями оператора (41,8), так как третье слагаемое в (41,8) будет смешивать состояния, отличающиеся по m_1 и m_2 на единицу. Можно показать, что из функций (41,4) можно образовать такие линейные комбинации, которые будут собственными функциями и оператора $\boldsymbol{J}^2$. В силу линейности оператора $\hat{J}_z$ эти линейные комбинации будут одновременно и собственными функциями оператора $\hat{J}_z$. Таким образом, состояние системы, соответствующее определенным значениям квадрата полного момента, проекции полного момента и квадратам моментов $\boldsymbol{J}_1^2$ и $\boldsymbol{J}_2^2$, можно записать в виде

$$|\, j_1 j_2 jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 |\, jm)\, |\, j_1 m_1\rangle\, |\, j_2 m_2\rangle. \tag{41,9}$$

Здесь $(j_1 j_2 m_1 m_2 |\, jm)$ — коэффициенты, определяющие вклад различных функций (41,4) в (41,9). Они называются *коэффициентами векторного сложения*, или *коэффициентами Клебша — Гордана*. Фазовые множители у функций (41,9) выбираются так, чтобы коэффициенты векторного сложения были действительны. Коэффициенты векторного сложения определены для целых и полуцелых значений квантовых чисел $j_1 j_2 j$.

Таблицы этих коэффициентов можно найти в специальных руководствах *).

*) Значения коэффициентов векторного сложения для $j_2 \leqslant 2$ даны в книге Кондона и Шортли [27]. При этом следует учесть, что обозначения Кондона и Шортли несколько отличаются от обозначений, используемых в этой книге. Укажем наиболее употребительные обозначения коэффициентов векторного сложения

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 \,|\, jm) \equiv (j_1 j_2 m_1 m_2 \,|\, j_1 j_2 jm) \equiv C^{jm}_{j_1 m_1 j_2 m_2},$$

см. также [28—30].

Из (41,9) следует, что коэффициенты векторного сложения являются матрицами преобразования от представления, в котором заданы проекции моментов подсистем, к представлению, в котором задан полный момент системы и его проекция. Коэффициенты векторного сложения играют большую роль в приложениях квантовой механики, поэтому мы укажем основные свойства этих коэффициентов, чтобы облегчить их использование для практических целей.

Коэффициенты векторного сложения отличны от нуля только при условии

$$m = m_1 + m_2, \tag{41,10}$$

поэтому в сумме (41,9) суммирование по одному из индексов носит формальный характер. Так как $m_1 = m - m_2$, то при заданном m в (41,9) можно вести суммирование только по m_2.

При заданных j_1 и j_2 квантовое число j может пробегать последовательность отличающихся на единицу значений, удовлетворяющих неравенству

$$|j_1 - j_2| \leqslant j \leqslant j_1 + j_2. \tag{41,11}$$

Каждому значению j соответствует $(2j+1)$ значений $m = \pm j$, $\pm(j-1)$, ..., поэтому общее число состояний со всеми возможными значениями j будет равно

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1), \tag{41,12}$$

т. е. совпадает с общим числом состояний, описываемых функциями (41,4).

Неравенство (41,11) можно интерпретировать на геометрическом языке как неравенство, которому удовлетворяют три стороны треугольника. В связи с этим неравенство (41,11) часто называют *соотношением треугольника* и кратко записывают в виде

$$\Delta(j_1 j_2 j). \tag{41,13}$$

Числа j_1, j_2 и j входят в условие треугольника (41,11) симметричным образом. Если условие треугольника (41,11) не выполнено, то коэффициенты векторного сложения автоматически равны нулю.

Коэффициенты векторного сложения $(j_1 j_2, m - m_2, m_2 | jm)$ можно представить в виде матрицы, строки которой нумеруются числом j, а столбцы — числом m_2. В таком виде обычно приводятся коэффициенты векторного сложения в таблицах. Если j_3 является наименьшим из значений j_1 и j_2, то число строк и столбцов равно $2j_3 + 1$.

Коэффициенты векторного сложения удовлетворяют следующим соотношениям ортогональности и нормировки:

$$\sum_{jm} (j_1 j_2 m_1 m_2 | jm)(j_1 j_2 m_1' m_2' | jm) = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}, \quad (41,14)$$

$$\sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | jm)(j_1 j_2 m_1 m_2 | j'm') = \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \quad (41,15)$$

Эти соотношения ортогональности выражают унитарный характер преобразования (41,9). Поскольку коэффициенты векторного сложения действительны, то обратное к (41,9) преобразование осуществляется теми же функциями преобразования, т. е.

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = \sum_{jm} (j_1 j_2 m_1 m_2 | jm) | j_1 j_2 jm\rangle. \quad (41,16)$$

Свойство ортогональности коэффициентов векторного сложения можно выразить также равенством

$$\sum_{m_1 m} (j_1 j_2 m_1 m_2 | jm)(j_1 j_2' m_1 m_2' | jm) = \frac{2j+1}{2j_2'+1} \delta_{j_2 j_2'} \delta_{m_2 m_2'}. \quad (41,17)$$

Симметрии условия треугольников (41,13) относительно квантовых чисел $j_1 j_2 j$ соответствуют простые соотношения между коэффициентами векторного сложения для сложения моментов в разном порядке. Эти соотношения называют *условиями симметрии*. Например,

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | jm) = (-1)^{j_1+j_2-j} (j_2 j_1 m_2 m_1 | jm). \quad (41,18)$$

Из (41,18) непосредственно следует соотношение между волновыми функциями

$$|j_1 j_2 jm\rangle = (-1)^{j_1+j_2-j} |j_2 j_1 jm\rangle. \quad (41,19)$$

В некоторых случаях вместо коэффициентов векторного сложения удобнее пользоваться $3j$-*символами Вигнера*, которые определяются через коэффициенты векторного сложения формулой

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1-j_2-m_3}}{\sqrt{2j_3+1}} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_3, -m_3). \quad (41,20)$$

Удобство $3j$-символов Вигнера заключается в их высокой степени симметрии. Они отличны от нуля, только если выполняются условия

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0, \quad \Delta(j_1 j_2 j_3).$$

Значение $3j$-символа Вигнера остается неизменным при четном числе перестановок столбцов символа. При нечетном числе перестановок столбцов надо умножить символ на $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$.

Имеет место также равенство

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}.$$

В силу ортогональности коэффициентов векторного сложения $3j$-символы также удовлетворяют условиям ортогональности

$$\sum_{j_3 m_3} (2j_3+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3 \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}, \qquad (41{,}21)$$

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3' \\ m_1 & m_2 & m_3' \end{pmatrix} = \frac{\delta_{j_3 j_3'} \delta_{m_3 m_3'}}{2j_3+1}. \qquad (41{,}22)$$

§ 42*. Векторное сложение трех моментов. Коэффициенты Рака

Рассмотрим три коммутирующих между собой оператора $\hat{\boldsymbol{J}}(1)$, $\hat{\boldsymbol{J}}(2)$, $\hat{\boldsymbol{J}}(3)$, которым соответствуют собственные функции $|j_1 m_1\rangle$, $|j_2 m_2\rangle$, $|j_3 m_3\rangle$, описывающие состояния трех подсистем некоторой сложной квантовой системы. Оператор

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}(1) + \hat{\boldsymbol{J}}(2) + \hat{\boldsymbol{J}}(3) \qquad (42{,}1)$$

также будет оператором момента. Этот оператор называют оператором полного момента системы. Последовательно применяя результаты предыдущего параграфа, можно из функций $|j_1 m_1\rangle$, $|j_2 m_2\rangle$, $|j_3 m_3\rangle$ для состояний подсистем с определенными значениями j_1, j_2 и j_3 построить волновые функции, являющиеся собственными функциями операторов $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$, соответствующие собственным значениям

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad \text{и} \quad J_z = \hbar m. \qquad (42{,}2)$$

Такое построение можно осуществить двумя путями: а) вначале сложить $\boldsymbol{J}(1)$ и $\boldsymbol{J}(2)$ и к их сумме прибавить $\boldsymbol{J}(3)$; б) вначале сложить $\boldsymbol{J}(2)$ и $\boldsymbol{J}(3)$ и к их сумме прибавить $\boldsymbol{J}(1)$.

Рассмотрим вначале случай а). Для суммы $\boldsymbol{J}(1)$ и $\boldsymbol{J}(2)$ имеем

$$|j_1 j_2 j_{12} m_{12}\rangle = \sum_{m_1 m_2} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_{12} m_{12}), \quad m_{12} = m_1 + m_2,$$

теперь, складывая $\boldsymbol{J}(12)$ и $\boldsymbol{J}(3)$, находим

$$|(j_1 j_2) j_{12} j_3 j m\rangle =$$

$$= \sum_{m_1 m_2 m_3} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_{12}, m_1+m_2) \times$$

$$\times (j_{12} j_3, m_1+m_2, m_3 | jm). \qquad (42{,}3)$$

В случае сложения моментов по способу б) имеем

$$|j_1(j_2j_3)\,j_{23}jm\rangle = \sum_{m_1m_2m_3} |j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle|j_3m_3\rangle(j_2j_3m_2m_3|\,j_{23},\ m_2+m_3)\times \times (j_1j_{23}m_1,\ m_2+m_3|\,jm). \quad (42,4)$$

Чтобы упростить дальнейшую запись, введем следующие обозначения:

$$j_1=a,\quad j_2=b,\quad j_3=c,\quad j=d,\quad j_{12}=e,\quad j_{23}=f,$$
$$m_1=\alpha,\quad m_2=\beta,\quad m_3=\gamma,\quad m=\delta,$$

тогда (42,3) и (42,4) примут соответственно вид

$$|(ab)\,ecd\delta\rangle = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} |a\alpha\rangle|b\beta\rangle|c\gamma\rangle(ab\alpha\beta|\,e,\ \alpha+\beta)\,(ec,\ \alpha+\beta,\ \gamma|\,d\delta), \quad (42,3a)$$

$$|a\,(bc)\,f\,d\delta\rangle = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} |a\alpha\rangle|b\beta\rangle|c\gamma\rangle\,(bc\beta\gamma|\,f,\ \beta+\gamma)\,(af\alpha,\ \beta+\gamma|\,d\delta). \quad (42,4a)$$

Функции (42,3а) и (42,4а) являются двумя возможными представлениями состояния полной системы, соответствующего собственным значениям (42,2), поэтому они связаны между собой с помощью унитарного преобразования

$$|(ab)\,ecd\delta\rangle = \sum_f \langle(ab)\,ecd|\,a\,(bc)\,fd\rangle|\,a\,(bc)\,f\,d\delta\rangle. \quad (42,5)$$

Матричные элементы унитарного преобразования $\langle(ab)ecd|\,|a(bc)fd\rangle$ не зависят от магнитного квантового числа δ. Они могут быть выражены через произведения четырех коэффициентов векторного сложения. Чтобы найти это выражение, обратим (42,4а):

$$|a\alpha\rangle|b\beta\rangle|c\gamma\rangle = \sum_{fd'} |a\,(bc)\,fd'\delta\rangle\,(bc\beta\gamma|\,f,\ \beta+\gamma)\,(af\alpha,\ \beta+\gamma|\,d'\delta). \quad (42,6)$$

Подставляя (42,6) в (42,3а), находим

$$|(ab)\,ecd\delta\rangle = \sum_{fd'}(ab\alpha\beta|\,e,\ \alpha+\beta)\,(ec,\ \alpha+\beta,\ \gamma|\,d\delta)\,(bc\beta\gamma|\,f,\ \beta+\gamma)\times \times (af\alpha,\ \beta+\gamma|\,d'\delta)|\,a\,(bc)\,fd'\delta\rangle. \quad (42,7)$$

Поскольку состояния, отличающиеся квантовыми числами полного момента d, являются линейно независимыми, в (42,7) в сумме по d' отличен от нуля только один член $d=d'$. Сравнивая далее (42,7) и (42,5), находим

$$\langle(ab)\,ecd|\,a\,(bc)\,fd\rangle = \sum_{\alpha\beta}(ab\alpha\beta|\,e,\ \alpha+\beta)\,(ec,\ \alpha+\beta,\ \gamma|\,d\delta)\times \times (bc\beta\gamma|\,f,\ \beta+\gamma)\,(af\alpha,\ \beta+\gamma|\,d\delta). \quad (42,7a)$$

Коэффициенты векторного сложения действительны, поэтому действительны и матричные элементы унитарного преобразования (42,7а). Вместо этих матричных элементов обычно используют в приложениях *коэффициенты Рака* $W(abcd; ef)$, которые определяются через (42,7а) с помощью соотношения

$$W(abcd; ef) = \frac{\langle (ab)\, ecd \mid a\,(bc)\, fd\rangle}{\sqrt{(2e+1)(2f+1)}}. \qquad (42,8)$$

Из действительности и унитарности коэффициентов преобразования (42,7а) непосредственно следует, что коэффициенты Рака удовлетворяют следующему условию ортогональности:

$$\sum_e (2e+1)(2f+1)\, W(abcd; ef)\, W(abcd; eg) = \delta_{fg}. \qquad (42,9)$$

Из определений (42,8) и (42,7а) вытекает, что коэффициенты Рака отличны от нуля только в том случае, когда выполняются соотношения треугольников

$$\Delta(abe), \quad \Delta(ecd), \quad \Delta(bcf), \quad \Delta(afd).$$

Из свойств симметрии коэффициентов векторного сложения следуют свойства симметрии коэффициентов Рака

$$\left.\begin{aligned} &W(abcd; ef) = W(badc; ef) = W(cdab; ef) = \\ &\quad = W(dcba; ef) = W(cadb; fe) = W(bdac; fe) = \\ &\quad = W(dbca; fe) = W(acbd; fe), \\ &(-1)^{e+f-b-c}\, W(abcd; ef) = W(aefd; bc), \\ &(-1)^{e+f-a-d}\, W(abcd; ef) = W(befc; ad). \end{aligned}\right\} \qquad (42,10)$$

Из определений (42,7а) и (42,8) можно получить полезное соотношение

$$\begin{aligned} &(ab\alpha\beta \mid e\alpha+\beta)\,(ed\alpha+\beta\delta \mid c\alpha+\beta+\delta) = \\ &\quad = \sum_f \sqrt{(2e+1)(2f+1)}\,(bd\beta\delta \mid f\beta+\delta) \times \\ &\qquad \times (af\alpha\beta+\delta \mid c\alpha+\beta+\delta)\, W(abcd; ef) \end{aligned} \qquad (42,11)$$

Если один из шести параметров коэффициента Рака равен нулю, то с помощью свойств симметрии (42,10) он может быть сведен к коэффициентам

$$W(abcd; of) = \frac{(-1)^{b+c-f}\,\delta_{ab}\delta_{cd}}{\sqrt{(2a+1)(2c+1)}},$$

$$W(abco; ef) = \frac{\delta_{bf}\delta_{ce}}{\sqrt{(2e+1)(2f+1)}}.$$

Более полное изложение свойств коэффициентов Рака и их численные значения можно найти в обзорах Биденхарна, Блатта и Роуза [31], А. Эдмондса [32] и в книге Любарского [29].

В ряде работ вместо коэффициентов Рака используют введенные Вигнером 6j-символы, которые определяются через коэффициенты Рака соотношением

$$\begin{Bmatrix} a & b & e \\ c & d & f \end{Bmatrix} = (-1)^{a+b+c+d} W(abdc; ef). \qquad (42,12)$$

6j-символы Вигнера обладают очень простыми свойствами симметрии. В них можно любым образом переставлять столбцы без изменения значения 6j-символа. Значение символа не меняется также при перестановке любых двух элементов верхней строки с двумя элементами, расположенными в нижней строке непосредственно под ними.

§ 43*. Преобразование собственных функций операторов моментов при вращениях координатных осей

Собственные функции $|jm\rangle$ оператора момента количества движения определяют состояния, в которых квадрат момента имеет значение $\hbar^2 j(j+1)$ и проекция на ось z имеет значение $\hbar m$.

В ряде приложений возникает необходимость преобразования волновых функций $|jm\rangle$, заданных в системе координат xyz, к новой системе координат $\xi\eta\zeta$, которая получается из старой при произвольном повороте вокруг начала координат.

Произвольный поворот системы координат $\xi\eta\zeta$ относительно системы координат xyz однозначно определяется тремя параметрами — тремя *углами Эйлера* α, β и γ. Будем пользоваться правыми системами координат и отсчитывать положительное направление вращения по направлению вращения правого винта. Пусть вначале система осей $\xi\eta\zeta$ совпадала с системой осей xyz — положение K. Углы Эйлера α, β и γ определяют три последовательных вращения, с помощью которых система осей $\xi\eta\zeta$ перейдет из положения K в конечное положение K'. Эти три вращения осуществляются следующим образом (рис. 9): а) вращением на угол α $(0 \leqslant \alpha \leqslant 2\pi)$ вокруг оси z система осей переводится в положение $K_1(x_1y_1z_1)$ — операция R^z_α; б) вращением на угол $\beta(0 \leqslant \beta \leqslant \pi)$ вокруг новой оси y_1 система осей координат из положения K_1 переводится в положение $K_2(x_2y_2z_2)$ — операция $R^{y_1}_\beta$; в) вращением на угол $\gamma(0 \leqslant \gamma \leqslant 2\pi)$ вокруг оси z_2, совпадающей с ζ, система координатных осей переводится из положения K_2 в конечное положение K' — операция R^ζ_γ.

В § 18 мы рассматривали изменение волновых функций, связанное с перемещением в пространстве векторов, характеризующих положение точек системы (перемещение тела). При этом базисные векторы, определяющие систему координатных осей, оставались неподвижными. Теперь мы рассматриваем преобразование координат точек фиксированного в пространстве тела при вращении базисных векторов координатных осей (вращение координатных осей).

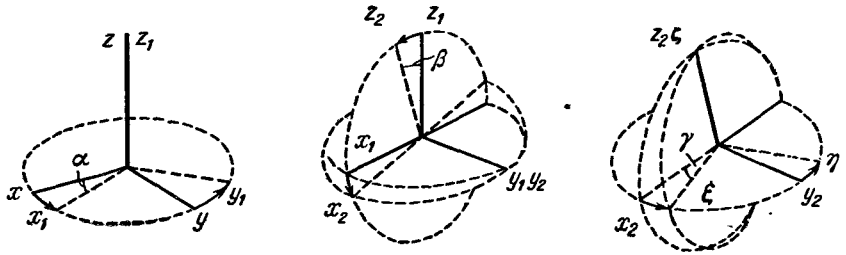


Рис. 9. Углы Эйлера.

Пусть при вращении координатных осей координаты точки преобразуются по закону

$$r \to r' = gr, \tag{43,1}$$

где g — линейный оператор.

Новая функция, зависящая от новых координат, должна иметь в данной точке такое же значение, как и старая функция от старых координат, т. е. $\psi'(r') = \psi(r)$.

Заменяя в правой части этого равенства r через r' с помощью обратного преобразования к (43,1), находим

$$\psi'(r') = \psi(g^{-1}r').$$

Следовательно, закон преобразования функций при преобразовании координат (43,1) определяется равенством

$$R_g\psi(r') = \psi'(r') = \psi(g^{-1}r') = \psi(r). \tag{43,2}$$

Сравнивая (43,2) с преобразованием (18,4), мы убедимся, что преобразование функций при преобразовании координат, осуществляемом вращением координатных осей и вращением тела, происходят по одинаковому правилу. Следует, однако, иметь в виду, что если g — оператор, соответствующий преобразованию координат при вращении координатных осей, а S — оператор, соответствующий преобразованию координат при вращении тела, то эти операторы являются взаимно обратными. Например, поворот координатных осей вокруг единичного вектора n на угол φ эквивалентен повороту тела на угол $-\varphi$. При последнем

повороте, согласно § 18, преобразование функций осуществляется оператором (18,11), если положить в нём $\alpha = -\varphi$. Таким образом, изменение функции при повороте координатных осей на угол φ вокруг $\boldsymbol{n}$ осуществляется оператором

$$R^{\boldsymbol{n}}_{\varphi} = \exp\left\{ i\hat{\boldsymbol{J}}\boldsymbol{n}\,\frac{\varphi}{\hbar}\right\}, \tag{43,3}$$

где $\hat{\boldsymbol{J}}$ — оператор момента количества движения.

Оператор (43,3) преобразует вид волновой функции. Он определяется углом поворота φ и проекцией оператора момента на ось поворота. Следовательно, при повороте координатных осей на три угла Эйлера волновые функции подвергаются трем последовательным преобразованиям с помощью операторов: R^z_α — оператор поворота на угол α вокруг оси z; $R^{y'}_\beta$ — оператор поворота вокруг нового положения оси y на угол β и $R^{z''}_\gamma$ — оператор поворота на угол γ вокруг нового положения оси z. Итак, оператор, преобразующий волновые функции при повороте системы координатных осей на три угла Эйлера, должен иметь вид

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R^{z''}_\gamma R^{y'}_\beta R^z_\alpha, \tag{43,4}$$

где

$$R^z_\alpha = e^{i\hat{J}_z\frac{\alpha}{\hbar}}, \quad R^{y'}_\beta = e^{i\hat{J}_y\frac{\beta}{\hbar}}, \quad R^{z''}_\gamma = e^{i\hat{J}_z\frac{\gamma}{\hbar}}. \tag{43,5}$$

Обратное преобразование к (43,5) осуществляется поворотами (в обратном порядке) на углы $-\gamma$, $-\beta$, $-\alpha$. Следовательно, обратное преобразование определяется оператором

$$R^{-1}(\alpha\beta\gamma) = R^z_{-\alpha} R^{y'}_{-\beta} R^{z''}_{-\gamma} = R^{\dagger}(\alpha\beta\gamma). \tag{43,6}$$

Операторы (43,4) и (43,6) коммутируют с оператором $\hat{\boldsymbol{J}}^2$, поэтому при действии этих операторов на функции $|jm\rangle$, являющиеся собственными функциями $\hat{\boldsymbol{J}}^2$, они преобразуют их в линейные комбинации функций $|jm\rangle$ с тем же значением j, но с разными значениями m. Следовательно,

$$R(\alpha\beta\gamma)\,|\,jm\rangle = \sum_{m'} |\,jm'\rangle\,\langle jm'\,|\,R(\alpha\beta\gamma)\,|\,jm\rangle. \tag{43,7}$$

Коэффициенты преобразования (43,7) являются матричными элементами матрицы конечного вращения в j-представлении. Эти матричные элементы являются функциями углов Эйлера. Их обычно называют *функциями Вигнера, обобщенными сферическими функциями*, или *D-функциями*, и вводят обозначение

$$D^j_{mm'}(\alpha\beta\gamma) \equiv \langle jm'\,|\,R(\alpha\beta\gamma)\,|\,jm\rangle. \tag{43,8}$$

При повороте координатных осей координаты фиксированной точки $r\theta\varphi$ преобразуются в координаты $r\theta'\varphi'$. В равенстве

(43,7) функции $|jm\rangle$ являются функциями углов в повернутой системе координат, что можно записать в явном виде с помощью выражений $\langle\theta'\varphi'|jm\rangle$ и $\langle\theta'\varphi'|jm'\rangle$. На основании (43,2) имеем

$$R(\alpha\beta\gamma)\langle\theta'\varphi'|jm\rangle = \langle\theta\varphi|jm\rangle.$$

Подставляя это значение и (43,8) в (43,7), находим окончательно

$$\langle\theta\varphi|jm\rangle = \sum_k D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma)\langle\theta'\varphi'|jk\rangle. \qquad (43,9)$$

Легко убедиться, что матрица конечного вращения с матричными элементами (43,8) является унитарной матрицей, т. е. $(D^j)^+ D^j = 1$, или $(D^j)^+ = (D^j)^{-1}$.

В более подробном виде унитарность D-функции запишется так:

$$\sum_m D^{*j}_{mk} D^j_{mk'} = \sum_m D^{*j}_{km} D^j_{k'm} = \delta_{kk'}. \qquad (43,10)$$

Пользуясь (43,10), находим обратное преобразование к преобразованию (43,9)

$$\langle\theta'\varphi'|jk\rangle = \sum_m \langle\theta\varphi|jm\rangle D^{*j}_{mk}. \qquad (43,11)$$

Если функции $\langle\theta\varphi|jm\rangle = \Phi_{jm}(\theta\varphi)$ представить в виде одностолбцовой матрицы $\Phi_j(\theta, \varphi) = (\Phi_{jm})$ с $2j+1$ строками, различающимися значениями m, то преобразования (43,9) и (43,11) можно записать в матричном виде

$$\Phi_j(\theta\varphi) = D^j\Phi_j(\theta'\varphi'), \qquad \Phi_j(\theta'\varphi') = (D^j)^+\Phi_j(\theta\varphi).$$

Учитывая, что функции $|jm\rangle$ являются собственными функциями операторов $\hat{J}_z$, и принимая во внимание определение (43,8), можно написать явное выражение матрицы конечного вращения D^j через эйлеровские углы α, β и γ

$$D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = e^{im\alpha} d^j_{mk}(\beta)\, e^{ik\gamma}, \qquad (43,12)$$

где

$$d^j_{mk}(\beta) = D^j_{mk}(0\beta 0) = \langle jk|e^{i\hat{J}_y \frac{\beta}{\hbar}}|jm\rangle \qquad (43,13)$$

— действительные матричные элементы.

Матрица конечного вращения для $j=1$ имеет вид

$$d^1(\beta) = (d^1_{mk}(\beta)) = \begin{pmatrix} \frac{1+\cos\beta}{2} & \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \frac{1-\cos\beta}{2} \\ -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \cos\beta & \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} \\ \frac{1-\cos\beta}{2} & -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \frac{1+\cos\beta}{2} \end{pmatrix}. \qquad (43,14)$$

Матрицу конечного вращения $d^{1/2}_{mk}(\beta)$ для $j = 1/2$ можно записать в виде

$$d^{1/2}(\beta) = (d^{1/2}_{mk}(\beta)) = \pm\begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & \sin\frac{\beta}{2} \\ -\sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \qquad (43,14а)$$

Два знака в (43,14а) ставятся в связи с тем, что

$$(d^{1/2}_{mk}(\beta)) = -(d^{1/2}_{mk}(\beta + 2\pi)).$$

Далее мы увидим, что все матрицы $d^j(\beta)$ могут быть получены из матрицы $d^{1/2}$ и коэффициентов векторного сложения. Выражение (43,14а) будет выведено в § 61. Матрица $d^j(\beta)$ действительна и унитарна, следовательно, она является ортогональной матрицей

$$(d^l_{mk}(\beta)) = (d^l_{km}(\beta))^{-1} = (d^l_{km}(-\beta)).$$

Отметим некоторые свойства матричных элементов $d^l_{mk}(\beta)$:

$$d^l_{mk}(\beta) = (-1)^{k-m} d^l_{km}(\beta) = (-1)^{k-m} d^l_{mk}(-\beta) = (-1)^{k-m} d^l_{-m-k}(\beta).$$

Наконец, отметим еще одно соотношение для частного случая, когда $\beta = \pi$ и j — целое:

$$d^l_{mk}(\pi) = (-1)^{l-k}\delta_{k,\,-m}. \qquad (43,15)$$

Из приведенных выше выражений и (43,12), в частности, следует

$$D^l_{mk}(\alpha\beta\gamma) = (-1)^{k-m} D^{*l}_{-m,\,-k}(\alpha\beta\gamma). \qquad (43.16)$$

Если либо m, либо k равны нулю, то матричные элементы $D^l_{mk}(\alpha\beta\gamma)$ при целых значениях $j = l$ сводятся к сферическим функциям

$$\left.\begin{aligned} D^l_{m0}(\alpha\beta\gamma) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, Y_{lm}(\beta\alpha), \\ D^l_{0k}(\alpha\beta\gamma) &= (-1)^k \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, Y_{lk}(\beta\gamma). \end{aligned}\right\} \qquad (43,17)$$

В частности,

$$D^l_{00}(0\beta 0) = P_l(\cos\beta).$$

Соотношения (43,17) и позволяют назвать матричные элементы матрицы конечного вращения *обобщенными сферическими функциями* j-порядка.

Для упрощения записи введем сокращенное обозначение совокупности трех углов Эйлера $\hat{0} \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$. Если поворот $\hat{0} =$

$= \vartheta_2\vartheta_1$ является результатом двух последовательных поворотов вначале ϑ_1, а затем ϑ_2, то имеет место равенство

$$\sum_k D^l_{mk}(\vartheta_2)\, D^l_{km'}(\vartheta_1) = D^l_{mm'}(\vartheta_2\vartheta_1), \qquad (43,18)$$

которое указывает, что матрицы D^l_{mk} образуют представление трехмерной группы вращения. Представления с целым значением $j = l$ являются однозначными. Представления с полуцелыми значениями j являются двухзначными: каждому значению j соответствует два матричных элемента, отличающихся знаком (см., например, случай (43,14а)).

При $j = l$ и $m = m' = 0$ из (43,18) следует теорема сложения сферических функций:

$$\sum_m Y^*_{lm}(\theta\varphi)\, Y_{lm}(\theta'\varphi') = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\omega),$$

где

$$\cos\omega = \cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi - \varphi').$$

В различных приложениях приходится вычислять произведения от нескольких обобщенных сферических функций разного порядка. Такие произведения всегда можно выразить с помощью коэффициентов векторного сложения через линейную комбинацию самих же обобщенных сферических функций, если использовать равенство

$$D^{l_1}_{m_1k_1}(\vartheta)\, D^{l_2}_{m_2k_2}(\vartheta) = \sum_{j=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} (j_1j_2m_1m_2|jm)\, D^l_{mk}(\vartheta)\, (j_1j_2k_1k_2|jk). \qquad (43,19)$$

Из свойств коэффициентов векторного сложения (см. § 41) следует, что в (43,19) $m = m_1 + m_2$ и $k = k_1 + k_2$.

Используя свойство ортогональности коэффициентов векторного сложения (§ 41), можно обратить равенство (43,19)

$$D^l_{mk}(\vartheta) = \sum_{m_1k_1} (j_1j_2m_1m_2|jm)\, D^{l_1}_{m_1k_1}(\vartheta)\, D^{l_2}_{m_2k_2}(\vartheta)\, (j_1j_2k_1k_2|jk). \qquad (43,20)$$

Формула (43,20) позволяет получать обобщенные сферические функции более высокого порядка из функций более низкого порядка, в частности из $D^{1/2}_{mk}$. Например, используя (43,14а), можно, зная матричные элементы

$$D^{1/2}_{mk}(\alpha\beta\gamma) = e^{im\alpha} d^{1/2}_{mk}(\beta)\, e^{ik\gamma},$$

вычислить матричные элементы $D^1_{mk}(\alpha\beta\gamma)$. Для иллюстрации вычислим матричный элемент D^1_{11}. Используя (43,20) и значение $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}|\,1\,1\right) = 1$, имеем

$$D^1_{11} = \left(\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}|\,1\,1\right)^2 \left(D^{1/2}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}\right)^2 = e^{i\alpha}\cos^2\frac{\beta}{2}\, e^{i\gamma} = e^{i\alpha}\,\frac{1+\cos\beta}{2}\, e^{i\gamma}.$$

В физических приложениях часто приходится вычислять интегралы от произведений обобщенных сферических функций. Покажем, как они вычисляются. Введем сокращенное обозначение

$$\int d\vartheta \ldots \equiv \int_0^{\pi} \sin\beta\, d\beta \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{2\pi} d\gamma \ldots \tag{43,21}$$

Отметим прежде всего, что

$$\int D^j_{mk}(\vartheta)\, d\vartheta = \int_0^{\pi} d^j_{mk}(\beta) \sin\beta\, d\beta \int_0^{2\pi} e^{im\alpha} d\alpha \int_0^{2\pi} e^{ik\gamma} d\gamma = 8\pi^2 \delta_{j0}\delta_{m0}\delta_{k0}. \tag{43,22}$$

Используя этот результат и формулу (43,19), можно вычислить интеграл

$$\int D^{*j}_{mk}(\vartheta)\, D^{j'}_{m'k'}(\vartheta)\, d\vartheta = \int (-1)^{k-m} D^j_{-m-k} D^{j'}_{m'k'}\, d\vartheta = \frac{8\pi^2}{2j+1}\delta_{jj'}\delta_{mm'}\delta_{kk'}. \tag{43,23}$$

Используя (43,19) и (43,23), можно далее вычислить интеграл

$$\int D^{*J}_{MK}(\vartheta)\, D^{j_1}_{m_1k_1}(\vartheta)\, D^{j_2}_{m_2k_2}(\vartheta)\, d\vartheta = \frac{8\pi^2}{2J+1}(j_1j_2m_1m_2 \mid JM)(j_1j_2k_1k_2 \mid JK) \tag{43,24}$$

В следующих параграфах мы убедимся, что обобщенные сферические функции являются не только неприводимыми представлениями трехмерной группы вращения, позволяющими преобразовывать собственные функции операторов моментов количества движения от одной системы координат к другой, повернутой относительно первой, но также являются функциями, играющими большую роль при описании вращения твердого тела.

§ 44*. Обобщенные сферические функции как собственные функции оператора момента

Рассмотренные в предыдущем параграфе обобщенные сферические функции $D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma)$ описывают конечные вращения системы координат $\xi\eta\zeta$ на углы Эйлера относительно лабораторной системы координат xyz. Закрепим с системой координатных осей $\xi\eta\zeta$ некоторое твердое тело. Тогда положение твердого тела относительно системы координатных осей xyz будет характеризоваться тремя углами Эйлера α, β и γ. Поскольку обобщенные сферические функции D^j_{mk} описывают конечные вращения коор-

динатных осей $\xi\eta\zeta$ относительно лабораторной системы xyz, то повороты твердого тела тоже описываются функциями $D^l_{mk}(\alpha\beta\gamma)$.

Пусть $\hat{L}$ — оператор момента количества движения твердого тела, действующий на углы Эйлера. Проекции оператора $\hat{L}$ на координатные оси xyz удовлетворяют обычным перестановочным соотношениям

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \ldots \tag{44,1}$$

Результат действия оператора $\hat{\boldsymbol{L}}$ на D-функции можно вычислить, зная собственные значения оператора $\hat{J}$ — момента количества движения одной частицы в состояниях, определяемых функциями $|jm\rangle$. Для этого введем вспомогательную частицу, не связанную с твердым телом. Оператор момента J действует только на угловые координаты частицы $\theta'\varphi'$, определяемые относительно системы осей $\xi\eta\zeta$, закрепленных с телом. Пусть функции $\langle\theta'\varphi'|jm\rangle$ являются собственными функциями J^2 и J_ζ. То же движение частицы описывается относительно системы координатных осей xyz с помощью функций $\langle\theta\varphi|jm\rangle$. Связь между этими функциями, согласно (43,9), определяется D-функцией, т. е.

$$\langle\theta\varphi|jm\rangle = \sum_k D^l_{mk}(\alpha\beta\gamma)\langle\theta'\varphi'|jk\rangle. \tag{44,2}$$

Повернем систему координатных осей, связанных с телом, вокруг единичного вектора $\boldsymbol{n}$ на бесконечно малый угол δ. При таком повороте, согласно (18,11), волновые функции D преобразуются по закону

$$(D^l_{mk}(\alpha\beta\gamma))' = e^{-iLn\frac{\delta}{\hbar}} D^l_{mk} \approx \left(1 - iLn\frac{\delta}{\hbar}\right) D^l_{mk}. \tag{44,3}$$

Волновые функции $\langle\theta\varphi|jm\rangle$, определенные относительно неподвижных осей xyz, при этом не меняются, т. е.

$$\langle\theta\varphi|jm\rangle' = \langle\theta\varphi|jm\rangle. \tag{44,4}$$

Функции $\langle\theta'\varphi'|jm\rangle$ определены относительно системы осей $\xi\eta\zeta$, поэтому при повороте их изменение определяется с помощью оператора (43,3), т. е.

$$\langle\theta'\varphi'|jk\rangle' = e^{iJn\frac{\delta}{\hbar}}\langle\theta'\varphi'|jk\rangle \approx \left(1 + iJn\frac{\delta}{\hbar}\right)\langle\theta'\varphi'|jk\rangle. \tag{44,5}$$

После поворота соотношение (44,2) преобразуется к виду

$$\langle\theta\varphi|jm\rangle' = \sum_k (D^l_{mk}(\alpha\beta\gamma))'\langle\theta'\varphi'|jk\rangle'.$$

Подставляя в это равенство (44,3)—(44,5), после простых преобразований получаем равенство

$$\sum_k |\,jk\rangle\,(n\hat{L})\,D^j_{mk} = \sum_k D^j_{mk}\,(n\hat{J})\,|\,jk\rangle. \tag{44,6}$$

Если вектор n направлен вдоль оси ζ, то (44,6) принимает вид

$$\sum_k |\,jk\rangle\,\hat{L}_\zeta D^j_{mk} = \sum_k D^j_{mk}\hat{J}_\zeta\,|\,jk\rangle. \tag{44,7}$$

Учитывая, что $|jk\rangle$ является собственной функцией оператора $\hat{J}_\zeta$, т. е.

$$\hat{J}_\zeta |\,jk\rangle = \hbar k\,|\,jk\rangle,$$

имеем

$$\sum_k |\,jk\rangle\,(\hat{L}_\zeta D^j_{mk} - \hbar k D^j_{mk}) = 0.$$

Это равенство должно выполняться для любых функций $|jk\rangle$, следовательно,

$$\hat{L}_\zeta D^j_{mk} = \hbar k D^j_{mk}. \tag{44,8}$$

Вместо $\hat{L}_\xi$, $\hat{L}_\eta$, $\hat{J}_\xi$, $\hat{J}_\eta$ удобнее рассмотреть их линейные комбинации

$$\hat{J}_{-1} = \hat{J}^\dagger_{+} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(\hat{J}_\xi - i\hat{J}_\eta), \quad \hat{J}_1 = -\,\hat{J}_{+} = -\,\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\hat{J}_\xi + i\hat{J}_\eta), \tag{44,9}$$

$$\hat{L}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(\hat{L}_\xi - i\hat{L}_\eta), \quad \hat{L}_1 = -\,\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\hat{L}_\xi + i\hat{L}_\eta). \tag{44,10}$$

Тогда из (44,6) получаем

$$\sum_k |\,jk\rangle\,\hat{L}_1 D^j_{mk} = \sum_k D^j_{mk}\hat{J}_1\,|\,jk\rangle. \tag{44,11}$$

Используя (44,9) и (40,22), можно преобразовать правую часть этого равенства

$$\sum_k |\,jk\rangle\hat{L}_1 D^j_{mk} = -\,\hbar\sum_k D^j_{mk}\left[\frac{(j-k)\,(j+k+1)}{2}\right]^{1/2}|\,j,\ k+1\rangle.$$

Заменяя в правой части индекс суммирования k на $k' = k+1$, получим после простых преобразований

$$\hat{L}_1 D^j_{mk} = -\,\hbar\left[\frac{(j+k)\,(j-k+1)}{2}\right]^{1/2} D^j_{mk-1}. \tag{44,12}$$

Таким же образом можно получить

$$\hat{L}_{-1} D^j_{mk} = \hbar\left[\frac{(j-k)\,(j+k+1)}{2}\right]^{1/2} D^j_{mk+1}. \tag{44,13}$$

Операторы $\hat{L}_{-1}$, $\hat{L}_0 = \hat{L}_\zeta$, $\hat{L}_1$ называют *сферическими проекциями оператора* $\hat{\mathbf{L}}$ на координатные оси $\xi\eta\zeta$. Пользуясь (44,10), находим

$$\hat{L}_\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{L}_{-1} - \hat{L}_1),\ \hat{L}_\eta = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{L}_{-1} + \hat{L}_1). \qquad (44{,}14)$$

Используя (44,12), (44,13) и (44,14), легко определить правила действия операторов L_ξ и L_η на обобщенные сферические функции D^j_{mk}.

Действуя на (44,12) и (44,13) операторами $\hat{L}_{-1}$ и $\hat{L}_1$, соответственно получаем

$$\hat{L}_1\hat{L}_{-1}D^j_{mk} = -\frac{(j-k)(j+k+1)}{2}\hbar^2 D^j_{mk}, \qquad (44{,}15)$$

$$\hat{L}_{-1}\hat{L}_1 D^j_{mk} = -\frac{(j+k)(j-k+1)}{2}\hbar^2 D^j_{mk}. \qquad (44{,}16)$$

Вычитая из (44,15) равенство (44,16), находим

$$[\hat{L}_1,\ \hat{L}_{-1}]\, D^j_{mk} = \hbar^2 k D^j_{mk}.$$

Учитывая (44,8), из последнего равенства находим перестановочное соотношение

$$[\hat{L}_1,\ \hat{L}_{-1}] = \hbar\hat{L}_\zeta. \qquad (44{,}17)$$

Подставляя в (44,17) значения (44,10), находим перестановочные соотношения

$$[\hat{L}_\xi,\ \hat{L}_\eta] = -i\hbar\hat{L}_\zeta, \ldots,$$

отличающиеся знаком от перестановочных соотношений (44,1) между проекциями L на координатные оси xyz. Складывая (44,15) и (44,16), получаем

$$(\hat{L}_1\hat{L}_{-1} + \hat{L}_{-1}\hat{L}_1)\, D^j_{mk} = -[j(j+1) - k^2]\, D^j_{mk}. \qquad (44{,}18)$$

Из (44,10) следует

$$\hat{L}_1\hat{L}_{-1} + \hat{L}_{-1}\hat{L}_1 = -(\hat{L}^2_\xi + \hat{L}^2_\eta).$$

Поэтому, используя (44,8) и (44,18), имеем

$$\hat{\mathbf{L}}^2 D^j_{mk} = (\hat{L}^2_\xi + \hat{L}^2_\eta + \hat{L}^2_\zeta)\, D^j_{mk} = \hbar^2 j(j+1)\, D^j_{mk}. \qquad (44{,}19)$$

Для вывода правил действия проекций L_x, L_y, L_z оператора $\hat{\mathbf{L}}$ на обобщенные сферические функции предположим, что вспомогательная частица, которую мы вводили для получения равенства (44,6), жестко закреплена с телом; тогда оператор $\hat{J}$ будет действовать только на функции $\langle\theta\varphi|jm\rangle$. В этом случае при вращении системы осей $\xi\eta\zeta$ вокруг единичного вектора $\boldsymbol{n}$

на бесконечно малый угол δ функции D по-прежнему преобразуются по правилу (44,3). Однако

$$\langle\theta'\varphi'|\,jm\rangle' = \langle\theta'\varphi'|\,jm\rangle, \tag{44,20}$$

$$\langle\theta\varphi|\,jm\rangle' \approx \left(1 - in\hat{J}\,\frac{\delta}{\hbar}\right)\langle\theta\varphi|\,jm\rangle. \tag{44,21}$$

Знак минус в (44,21) связан с тем, что вращение тела на угол δ эквивалентно повороту системы координатных осей xyz на угол $-\delta$. Подставляя (44,3), (44,20) и (44,21) в равенство

$$\langle\theta\varphi|\,jm\rangle' = \sum_k \left(D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma)\right)'\langle\theta'\varphi'|\,jk\rangle',$$

получаем

$$(n\boldsymbol{J})\langle\theta\varphi|\,jm\rangle = \sum_k \langle\theta'\varphi'|\,jk\rangle\,(n\boldsymbol{L})\,D^j_{mk}. \tag{44,22}$$

Если n совпадает с осью z и $\hat{J}_z|\,jm\rangle = \hbar m|\,jm\rangle$, то из (44,22) следует

$$\sum_k |\,jk\rangle\,\hat{L}_z D^j_{mk} = \hbar m|\,jm\rangle.$$

Подставляя в правую часть полученного равенства значение (44,2), мы убедимся, что оно выполняется при условии

$$\hat{L}_z D^j_{mk} = \hbar m D^j_{mk}. \tag{44,23}$$

Образуем далее операторы

$$\hat{J}^0_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x - i\hat{J}_y),\ \hat{J}^0_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x + i\hat{J}_y), \tag{44,24}$$

$$\hat{L}^0_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{L}_x - i\hat{L}_y),\ \hat{L}^0_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{L}_x + i\hat{L}_y). \tag{44,25}$$

Учитывая (40,7) и (40,22), имеем

$$\hat{J}^0_{\pm1}|\,jm\rangle = \mp\hbar\left[\frac{(j\mp m)(j\pm m+1)}{2}\right]^{1/2}|\,j,\ m\pm1\rangle. \tag{44,26}$$

Подставляя (44,26) в (44,22), находим, учитывая (44,2),

$$\sum_k |\,jk\rangle\,L^0_{\pm1}D^j_{mk} \pm \hbar\left[\frac{(j\mp m)(j\pm m+1)}{2}\right]^{1/2}|\,j,\ m\pm1\rangle =$$

$$= \sum_k |\,jk\rangle\left[\hat{L}^0_{\pm1}D^j_{mk} \pm \hbar\left[\frac{(j\mp m)(j\pm m+1)}{2}\right]^{1/2} D^j_{m\pm1,\,k}\right] = 0.$$

Следовательно,

$$\hat{L}^0_{\pm1}D^j_{mk} = \mp\hbar\left[\frac{(j\mp m)(j\pm m+1)}{2}\right]^{1/2} D^j_{m\pm1,\,k}. \tag{44,27}$$

Формулы (44,8), (44,19) и (44,23) указывают, что обобщенные сферические функции D^j_{mk} являются собственными функциями операторов $\hat{\boldsymbol{L}}^2$, $\hat{L}_z$ и $\hat{L}_\zeta$ и соответствуют собственным значениям квадрата момента $\hbar^2 j(j+1)$, проекции момента $\hbar m$ на ось z лабораторной системы координат и проекции момента $\hbar k$ на ось ζ вращающейся системы координат.

В координатном представлении проекции оператора $\hat{\boldsymbol{L}}$ на оси xyz выражаются через углы Эйлера при помощи формул

$$\left.\begin{aligned}
\hat{L}_x &= -i\hbar\left(-\sin\alpha\frac{\partial}{\partial\beta} - \operatorname{ctg}\beta\cos\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha} + \frac{\cos\alpha}{\sin\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right),\\
\hat{L}_y &= -i\hbar\left(\cos\alpha\frac{\partial}{\partial\beta} - \operatorname{ctg}\beta\sin\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha} + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right),\\
\hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\alpha}.
\end{aligned}\right\} \quad (44{,}28)$$

При этом оператор квадрата момента

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\beta}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\sin\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\right) + \frac{1}{\sin^2\beta}\left[\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - 2\cos\beta\frac{\partial^2}{\partial\alpha\,\partial\gamma} + \frac{\partial^2}{\partial\gamma^2}\right]\right\}. \quad (44{,}29)$$

Проекция оператора момента $\hat{\boldsymbol{L}}$ на ось ζ имеет вид

$$\hat{L}_\zeta = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\gamma}.$$

Уравнениями (44,8), (44,19) и (44,23) собственные функции операторов $\hat{\boldsymbol{L}}^2$, $\hat{L}_z$ и $\hat{L}_\zeta$ определяются с точностью до постоянного множителя

$$|\,jmk\rangle = \psi^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = N_j D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma). \quad (44{,}30)$$

Множитель N_j вычисляется из условия нормировки волновой функции (44,30)

$$\langle j'm'k'|\,jmk\rangle \equiv \int \psi^{*j}_{mk}\psi^{j'}_{m'k'}\sin\beta\,d\beta\,d\alpha\,d\gamma = \delta_{jj'}\delta_{mm'}\delta_{kk'}. \quad (44{,}31)$$

Подставляя (44,30) в (44,31) и используя (43,23), находим

$$N_j = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}.$$

Используя (44,8), (44,12) и (44,13), легко вычислить матричные элементы (при $m' = m$) от сферических проекций оператора момента $\hat{\boldsymbol{L}}$:

$$\langle jk|\,\hat{L}_0|\,jk\rangle = \langle jk|\,\hat{L}_\zeta|\,jk\rangle = \hbar k, \quad (44{,}32)$$

$$\langle j,\ k+1|\,\hat{L}_{-1}|\,jk\rangle = -\langle jk|\,\hat{L}_1|\,j,\ k+1\rangle = \hbar\left[\frac{(j-k)(j+k+1)}{2}\right]^{1/2}. \quad (44{,}33)$$

С помощью матричных элементов (44,33) и соотношений (44,14) находим матричные элементы декартовых проекций моментов

$$\langle j,\ k+1|\hat{L}_\xi|jk\rangle = \langle jk|\hat{L}_\xi|j,\ k+1\rangle = \frac{\hbar}{2}\sqrt{(j-k)(j+k+1)}, \tag{44,34}$$

$$\langle j,\ k+1|\hat{L}_\eta|jk\rangle = -\langle jk|\hat{L}_\eta|j,\ k+1\rangle = \frac{i\hbar}{2}\sqrt{(j-k)(j+k+1)}. \tag{44,35}$$

Пользуясь значениями матричных элементов (44,32), (44,34) и (44,35), легко определить матричные элементы квадратов операторов:

$$\langle jk|\hat{L}_\xi^2|jk\rangle = \hbar^2k^2, \tag{44,36}$$

$$\langle jk|\hat{L}_\xi^2|jk\rangle = \langle jk|\hat{L}_\eta^2|jk\rangle = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1)-k^2], \tag{44,37}$$

$$\langle j,\ k+2|\hat{L}_\xi^2|jk\rangle = -\langle j,\ k+2|\hat{L}_\eta^2|jk\rangle = \frac{\hbar^2}{4}\sqrt{(j-k)(j-k-1)(j+k+1)(j+k+2)}. \tag{44,38}$$

§ 45. Вращение твердого тела. Симметричный волчок

Понятие твердого тела, т. е. системы, внутреннее состояние которой (форма, равновесные положения частиц и т. д.) не меняется, является идеализацией, отражающей свойства некоторых систем вести себя как твердое тело при малых внешних возмущениях. Эта возможность есть проявление квантовых свойств систем: если энергия внешнего воздействия меньше энергии возбуждения первого внутреннего состояния системы, то система будет находиться в основном состоянии. К таким системам относятся, например, молекулы и атомные ядра.

В связи с этим возникает задача изучения движения идеализированных систем — твердых тел. Движение твердого тела можно подразделить на поступательное движение тела как единого целого и вращение тела вокруг центра масс. В этом и следующем параграфах мы рассмотрим вращение твердого тела вокруг закрепленной точки, совпадающей с центром масс.

Закрепим систему координатных осей $\xi\eta\zeta$ с твердым телом, тогда ориентация тела будет определяться тремя углами Эйлера $\alpha\beta\gamma$, характеризующими положение системы $\xi\eta\zeta$ относительно лабораторной системы xyz. Если координатные оси направлены вдоль главных осей инерции твердого тела, то классическая энергия вращения твердого тела выражается формулой

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{L_\xi^2}{I_\xi} + \frac{L_\eta^2}{I_\eta} + \frac{L_\zeta^2}{I_\zeta}\right), \tag{45,1}$$

где I_ξ, I_η, I_ζ — главные моменты инерции твердого тела; L_ξ, L_η, L_ζ — проекции момента количества движения на оси $\xi\eta\zeta$. Оператор Гамильтона получается из (45,1) заменой классических моментов соответствующими операторами $\hat{L}_\xi$, $\hat{L}_\eta$, $\hat{L}_\zeta$. Эти операторы должны совпадать с рассмотренными в предыдущем параграфе операторами $\hat{L}_\xi$, $\hat{L}_\eta$, $\hat{L}_\zeta$, характеризующими поворот системы $\xi\eta\zeta$ относительно xyz.

Таким образом, вычисление энергии вращающегося твердого тела сводится к определению собственных значений оператора

$$H=\frac{1}{2}\left(a\hat{L}_\xi^2+b\hat{L}_\eta^2+c\hat{L}_\zeta^2\right), \tag{45,2}$$

где $a=I_\xi^{-1}$, $b=I_\eta^{-1}$ и $c=I_\zeta^{-1}$, а операторы $\hat{L}_\xi$, $\hat{L}_\eta$, $\hat{L}_\zeta$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\hat{L}_\xi,\ \hat{L}_\eta]=-i\hbar\hat{L}_\zeta,\ \ldots \tag{45,3}$$

Твердое тело с тремя одинаковыми моментами инерции $a=b=c=1/I$ называют *шаровым волчком*. В этом случае оператор Гамильтона (45,2) имеет простой вид

$$H=\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2I}. \tag{45,3а}$$

Следовательно, собственные функции оператора энергии совпадают с собственными функциями оператора квадрата момента $\hat{\boldsymbol{L}}^2$, которые были рассмотрены в предыдущем параграфе. Собственные значения оператора Гамильтона равны

$$E_j=\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I},\quad j=0,\ 1,\ \ldots \tag{45,4}$$

Каждому собственному значению (45,4) соответствует $(2j+1)^2$ собственных функций

$$|jk\rangle=\psi^j_{mk}(\alpha\beta\gamma)=\sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}\,D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma), \tag{45,5}$$

где

$$k,\ m=0,\ \pm1,\ \ldots,\ \pm j.$$

Твердое тело с одной осью симметрии более чем второго порядка имеет два одинаковых момента инерции. Такое тело называют *симметричным волчком*. Пусть, например, $a=b\neq c$, тогда (45,2) можно переписать в виде

$$H=\frac{1}{2}\left\{a\hat{\boldsymbol{L}}^2+(c-a)\,\hat{L}_\zeta^2\right\}. \tag{45,6}$$

Волновые функции (45,5) будут собственными функциями и оператора (45,6). Собственные значения энергии

$$E_{j|k|}=\frac{\hbar^2}{2}\{aj(j+1)+(c-a)k^2\}. \qquad (45,7)$$

Каждому значению j соответствует $(j+1)$ подуровней с различными энергиями, при $|k|=0, 1, \ldots, j$. Уровни энергии (45,7) не зависят от значения квантового числа m и от знака квантового числа k. Таким образом, при $k\neq 0$ имеется $2(2j+1)$-кратное вырождение. Двукратное вырождение по знаку k, т. е. по знаку проекции момента количества движения, связано с инвариантностью гамильтониана (45,2) относительно отражения в плоскости, проходящей через ось симметрии тела (ось волчка). Обозначим оператор, соответствующий этому отражению, через $\hat{P}_v$. Поскольку двукратное применение оператора $\hat{P}_v$ соответствует тождественному преобразованию, то собственные значения оператора $\hat{P}_v$ равны ± 1. Волновые функции (45,5) не являются собственными функциями оператора $\hat{P}_v$, однако легко составить линейные комбинации функций (45,5), которые будут одновременно собственными функциями оператора (45,2) и оператора отражения $\hat{P}_v$. Легко убедиться, что такими функциями являются при $k\neq 0$

$$|jk+\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}[|jk\rangle+|j,-k\rangle], \qquad (45,8)$$

$$|jk-\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}[|jk\rangle-|j,-k\rangle]. \qquad (45,9)$$

Функции $|jk-\rangle$ меняют знак, а $|jk+\rangle$ не меняют знак при отражении в плоскости, проходящей через ось волчка. При $k=0$ имеется только один тип функций

$$|j0\rangle=|j0+\rangle=\sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}\,D^j_{m0}. \qquad (45,10)$$

§ 46*. Вращение твердого тела. Асимметричный волчок

Если все три момента инерции твердого тела различны, т. е. $a\neq b\neq c$, то твердое тело называется *асимметричным волчком*. Стационарные состояния асимметричного волчка характеризуются квантовым числом j, определяющим полный момент количества движения. Однако волновые функции (45,5) не являются собственными функциями оператора Гамильтона (45,2), так как, согласно (44,34) и (44,35), действие операторов L_ξ и L_η изменяет квантовое число k у волновой функции D^j_{mk}. Собственные функции оператора Гамильтона (45,2), соответствую-

щие полному моменту с квантовым числом j, можно искать в виде линейной комбинации функций (45,5)

$$\psi_j = \sum_k g_k |jk\rangle. \qquad (46,1)$$

Подставляя это выражение в уравнение Шредингера $(H-E)\psi_j = 0$ с оператором (45,2), получим систему $2j+1$ уравнений

$$\sum_{k'} \{\langle jk|H|jk'\rangle - E\delta_{kk'}\} g_{k'} = 0. \qquad (46,2)$$

Условие разрешимости этой системы сводится к уравнению $2j+1$-й степени относительно E. Корни полученного уравнения и определяют уровни энергии асимметричного волчка, соответствующего моменту j.

Используя значения матричных элементов (44,36)—(44,38), легко вычислить матричные элементы оператора (45,2), полученные с помощью волновых функций (45,5)

$$\langle jk|H|jk\rangle = \frac{\hbar^2}{4}\{(a+b)[j(j+1)-k^2]+2ck^2\}, \qquad (46,3)$$

$$\langle jk+2|H|jk\rangle = \langle jk|H|jk+2\rangle =$$
$$= (a-b)\frac{\hbar^2}{8}\sqrt{(j-k)(j-k-1)(j+k+1)(j+k+2)}. \qquad (46,4)$$

Из (46,4) следует, что матричные элементы оператора $\hat{H}$ связывают только состояния со значениями k, отличающимися на 2. Поэтому линейная комбинация (46,1) распадается на две независимые части: одна содержит только функции $|jk\rangle$ с четными значениями k, другая — только с нечетными значениями k. Дальнейшее упрощение вычислений возможно при учете свойств симметрии системы. При этом, кроме упрощения решения, мы получим возможность классификации вращательных состояний по неприводимым представлениям соответствующей группы симметрии (§ 19).

Таблица 9

Характеры неприводимых представлений группы D_2

D_2	e	C_ξ^2	C_η^2	C_ζ^2
A	1	1	1	1
B_1	1	−1	−1	1
B_2	1	−1	1	−1
B_3	1	1	−1	−1

Оператор Гамильтона (45,2) и перестановочные соотношения (45,3) остаются инвариантными при преобразованиях группы симметрии D_2, которая содержит (табл. 9), кроме тождественного элемента, три операции поворотов на π вокруг трех декартовых осей координат. При каждом таком повороте меняют знак два из трех операторов $\hat{L}_\xi$, $\hat{L}_\mu$, $\hat{L}_\zeta$.

Матричные элементы оператора (45,2), образованные с помощью функций, относящихся к разным неприводимым представлениям группы D_2, равны нулю. Поэтому система уравнений типа (46,2) распадается на систему независимых уравнений, относящихся в отдельности к каждому из неприводимых представлений группы D_2.

При преобразованиях, соответствующих элементам симметрии группы D_2, обобщенные сферические функции D^j_{mk} и, следовательно, функции (45,5) преобразуются следующим образом:

$$C^2_\xi D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma + \pi) = (-1)^k D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma). \qquad (46,5)$$

Далее,

$$C^2_\eta D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = (-1)^{j-k} D^j_{m,\,-k}(\alpha\beta\gamma). \qquad (46,6)$$

Последнее выражение может быть получено, если вспомнить определение функции (43,12) и соотношение (43,15). Действительно,

$$C^2_\eta D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = D^j_{mk}(\alpha,\ \beta+\pi,\ -\gamma) = e^{i\alpha m}\sum_{k'} d^j_{mk'}(\beta)\, d^j_{k'k}(\pi)\, e^{-ik'\gamma} =$$
$$= (-1)^{j-k} D^j_{m,\,-k}(\alpha,\ \beta,\ \gamma).$$

Таким же образом получим

$$C^2_\xi D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = D^j_{mk}(-\alpha,\ \beta+\pi,\ \gamma) = (-1)^j D^j_{m,\,-k}(\alpha\beta\gamma). \qquad (46,7)$$

Учитывая свойства преобразования (46,5)—(46,7), можно построить из функций (45,8)—(45,10) такие линейные комбинации, которые будут преобразовываться по неприводимым представлениям группы симметрии D_2. Простейший случай соответствует $j = 1$. В этом случае сами функции (45,8)—(45,10) преобразуются по неприводимым представлениям группы D_2

$$\psi_1(1) = |\,10\rangle \qquad \text{— представление } B_1,$$

$$\psi_2(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\,11\rangle + |\,1-1\rangle) \text{ — представление } B_2,$$

$$\psi_3(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\,11\rangle - |\,1-1\rangle) \text{ — представление } B_3.$$

Поскольку все три функции принадлежат различным представлениям группы, вращательная энергия трех возможных состояний со спином 1 (мы здесь отвлекаемся от вырождения по квантовому числу m) определяется средними значениями H. Используя значения матричных элементов (46,3) и (46,4), имеем

$$E_1(1) = \langle 10|\,H\,|10\rangle = \frac{\hbar^2}{2}(a+b),$$

$$E_2(1) = \langle 11|\,H\,|11\rangle + \langle 11|\,H\,|1-1\rangle = \frac{\hbar^2}{2}(a+c),$$

$$E_3(1) = \langle 11|\,H\,|11\rangle - \langle 11|\,H\,|1-1\rangle = \frac{\hbar^2}{2}(b+c).$$

Уровень энергии $E_1(1)$ соответствует неприводимому представлению B_1, симметрия которого по отношению к осям ξ, η одинакова, поэтому энергия выражается формулой, симметричной относительно моментов инерции I_ξ и I_η.

Со значением момента $j=2$ имеется пять стационарных состояний, их волновые функции могут быть записаны следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
&\psi_1(2)=\frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle-|2-2\rangle) && \text{— представление } B_1,\\
&\psi_2(2)=\frac{1}{\sqrt{2}}(|21\rangle-|2-1\rangle) && \text{— представление } B_2,\\
&\psi_3(2)=\frac{1}{\sqrt{2}}(|21\rangle+|2-1\rangle) && \text{— представление } B_3,\\
&\psi_{4,5}(2)=|20\rangle g_1+\frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle+|2-2\rangle)\,g_2 && \text{— представление } A,
\end{aligned}\right\} \tag{46,8}$$

где g_1 и g_2 — коэффициенты, которые будут определены ниже. Каждому из неприводимых представлений B_1, B_2, B_3 соответствует только одна функция, поэтому энергия этих состояний вычисляется непосредственно, если использовать матричные элементы (46,3) и (46,4):

$$\begin{aligned}
&E_1(2)=\langle 22|H|22\rangle=\frac{\hbar^2}{2}(a+b+4c) && \text{— представление } B_1,\\
&E_2(2)=\frac{\hbar^2}{2}(a+c+4b) && \text{— представление } B_2,\\
&E_3(2)=\frac{\hbar^2}{2}(c+b+4a) && \text{— представление } B_3.
\end{aligned}$$

Неприводимому представлению A соответствуют две функции (46,8), отличающиеся значениями коэффициентов g_1 и g_2. Подставляя функцию $\psi_{4,5}$ из (46,8) в уравнение Шредингера, получим систему двух уравнений для определения этих коэффициентов

$$\begin{aligned}
&[\langle 20|H|20\rangle-E]\,g_1+\sqrt{2}\langle 20|H|22\rangle\,g_2=0,\\
&\sqrt{2}\langle 20|H|22\rangle\,g_1+[\langle 22|H|22\rangle-E]\,g_2=0.
\end{aligned}$$

Используя значения матричных элементов из (46,3) и (46,4), из условия разрешимости полученной системы уравнений находим уравнение второй степени для определения уровней энергии

$$\begin{vmatrix}
\frac{3}{2}\hbar^2(a+b)-E & \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar^2(a-b)\\
\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar^2(a-b) & \frac{\hbar^2}{2}(a+b+4c)-E
\end{vmatrix}=0. \tag{46,9}$$

Решая уравнение (46,9), находим

$$E_{4,5}(2) = \hbar^2\{(a+b+c) \pm \sqrt{(a+b+c)^2 - 3(ab+ac+bc)}\}. \quad (46,10)$$

Из семи состояний, соответствующих $j=3$, только одно состояние относится к неприводимому представлению A. Его функция имеет вид

$$\psi_1(3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|32\rangle - |3-2\rangle)$$

и энергия

$$E_1(3) = 2\hbar^2(a+b+c). \quad (46,11)$$

Интересно отметить, что энергия этого состояния равна сумме энергий двух состояний с моментом $j=2$, относящихся также к неприводимому представлению A, т. е.

$$E_1(3) = E_4(2) + E_5(2).$$

Каждому из трех других неприводимых представлений (B_1, B_2, B_3) соответствуют две функции состояний с моментом $j=3$. Энергии этих состояний можно найти при решении уравнений 2-й степени.

ГЛАВА VII

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ И СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ ОПЕРАТОРОВ

§ 47. Теория возмущений в стационарных состояниях с дискретным спектром

Точное решение уравнения Шредингера, определяющего энергию стационарных состояний систем, возможно только для некоторых простейших потенциальных полей, соответствующих идеализированным системам (см. гл. IV и VI). При исследовании реальных атомных и ядерных систем приходится прибегать к приближенным методам вычисления собственных значений и собственных функций операторов Гамильтона. В последнее время вследствие появления электронных вычислительных машин большое значение приобретают численные методы решения задач квантовой механики. Такие методы излагаются в специальных руководствах. В этой книге мы рассмотрим только аналитические методы приближенного отыскания собственных значений и собственных функций реальных систем, не очень сильно отличающихся от идеализированных систем, допускающих точное решение. В этом случае приближенные методы решения могут быть сведены к вычислению поправок к точному решению. Общий метод вычисления таких поправок носит название *теории возмущений.*

В этом параграфе мы рассмотрим теорию возмущений для стационарных задач с дискретным спектром энергии. Предположим, что оператор Гамильтона квантовой системы можно разбить на два слагаемых

$$H = H_0 + \hat{V}, \tag{47,1}$$

из которых одно — H_0 — представляет гамильтониан идеализированной задачи, допускающей точное решение, а $\hat{V}$ — некоторая малая добавка, которую принято называть *оператором возмущения.* Оператором возмущения может быть часть оператора Гамильтона, которая не учитывалась в идеализированной задаче, или потенциальная энергия внешнего воздействия (поля). Задачей теории возмущений является отыскание формул, определяющих энергию и волновые функции стационарных состояний через известные значения энергий E_n^0 и волновых функций φ_n «невозмущенной» системы, описываемой гамильтонианом H_0.

Предположим теперь, что в невозмущенной задаче отсутствует вырождение, т. е.

$$H_0\varphi_n = E_n^0\varphi_n. \tag{47,2}$$

Пусть далее

$$V = \lambda W, \tag{47,3}$$

где λ — малый безразмерный параметр. Тогда задача отыскания собственных функций и собственных значений оператора (47,1) сводится к решению уравнения

$$(H_0 + \lambda W)\,\psi = E\psi. \tag{47,4}$$

Перейдем от координатного представления к энергетическому, выбрав в качестве базисной системы систему собственных функций φ_n оператора невозмущенной задачи. Тогда

$$\psi = \sum_n a_n\varphi_n \tag{47,5}$$

и уравнение (47,4) сводится к бесконечной системе алгебраических уравнений

$$(E - E_m^0)\,a_m = \lambda \sum_n W_{mn}a_n, \tag{47,6}$$

где $W_{mn} = \langle\varphi_m|\,W\,|\varphi_n\rangle$ — матричные элементы оператора возмущения W.

Для определения поправок к энергии и волновой функции стационарного состояния с квантовым числом l положим

$$E = E_l^0 + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \ldots,$$
$$a_m = \delta_{ml} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + \ldots$$

Подставляя эти ряды в (47,6), находим систему уравнений

$$[E_l^0 - E_m^0 + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \ldots][\delta_{ml} + \lambda a_m^{(1)} + \ldots] = \\ = \lambda \sum_n W_{mn}[\delta_{nl} + \lambda a_n^{(1)} + \ldots].$$

Полагая $m = l$ и приравнивая члены, стоящие у одинаковых степеней λ, получаем совокупность уравнений

$$\left.\begin{aligned} E_l^{(1)} &= W_{ll}, \\ E_l^{(2)} + E_l^{(1)}a_l^{(1)} &= \sum_n W_{ln}a_n^{(1)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{47,7}$$

Если $m \neq l$, то таким же образом находим

$$\left.\begin{aligned} a_m^{(1)}(E_l^0 - E_m^0) &= W_{ml}, \quad m \neq l, \\ E_l^{(1)}a_m^{(1)} + (E_l^0 - E_m^0)\,a_m^{(2)} &= \sum_n W_{mn}a_n^{(1)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{47,8}$$

Из (47,7) следует, что в первом приближении энергия системы выражается формулой

$$E = E_l^0 + \lambda E_l^{(1)} = E_l^0 + \lambda W_{ll} = E_l^0 + V_{ll}. \qquad (47,9)$$

Таким образом, поправка к энергии в первом приближении равна среднему значению оператора возмущения V в состоянии, соответствующем волновой функции φ_l нулевого приближения. Используя первое уравнение (47,8), (47,3) и (47,5), находим волновую функцию состояния l в первом приближении

$$\psi_l = \varphi_l + \lambda a_l^{(1)}\varphi_l + \sum_{m \neq l} \frac{V_{ml}}{E_l^0 - E_m^0}\varphi_m.$$

Величина $\lambda a_l^{(1)}$ определяется из условия нормировки функции. Функции φ_l нормированы, поэтому из условия нормировки с точностью до λ^2 следует уравнение

$$a_l^{(1)} + a_l^{*(1)} = 0.$$

Следовательно, $a_l^{(1)}$ чисто мнимое и так как волновые функции определяются с точностью до фазового множителя, то можно положить $a_l^{(1)} = 0$. Итак, в первом приближении функция определяется равенством

$$\psi_l = \varphi_l + \sum_{m \neq l} \frac{V_{ml}}{E_l^0 - E_m^0}\varphi_m. \qquad (47,10)$$

Подставляя далее значение $a_n^{(1)}$ из первого уравнения (47,8) во второе уравнение (47,7), находим поправку к энергии во втором приближении

$$E_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} \frac{W_{ln}W_{nl}}{E_l^0 - E_n^0}.$$

Таким образом, энергия во втором приближении выражается формулой

$$E_l = E_l^0 + V_{ll} + \sum_{\substack{n \\ n \neq l}} \frac{|V_{ln}|^2}{E_l^0 - E_n^0}. \qquad (47,11)$$

Из (47,11) следует, что поправка второго порядка к уровню энергии основного состояния (т. е. когда $E_l^0 < E_n^0$) всегда отрицательна.

При практическом применении метода возмущений обычно используют первое приближение для волновых функций и второе приближение для энергий. Однако в некоторых случаях приходится пользоваться и более высокими порядками приближений.

Указанный выше метод теории возмущений оправдывается только в том случае, если ряд последовательных приближений сходится. Необходимым условием этого является малость каждой последующей поправки по сравнению с предыдущей. Таким образом, условие применимости теории возмущений можно записать в виде

$$|H_{lm}| = |V_{lm}| \ll |E_l^0 - E_m^0| \text{ для любого } m \neq l. \quad (47,12)$$

Следовательно, условие применимости метода теории возмущений сводится к требованию, чтобы недиагональные матричные элементы оператора возмущения V были малыми по сравнению с абсолютной величиной разности соответствующих значений невозмущенных энергий. Для иллюстрации использования метода возмущений вычислим в первом приближении изменение энергии электрона в кулоновском поле $-Ze^2/r$ при увеличении заряда ядра на единицу (β — распад ядра). В этом случае оператор возмущения

$$V = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^4\mu}{\hbar^2}\frac{1}{\rho}, \quad (47,13)$$

где ρ — расстояние, измеряемое в атомных единицах. Согласно (47,9), изменение энергии в состоянии (nl) в первом приближении равно среднему значению (47,13) в состоянии nl, т. е.

$$\Delta E = -\frac{e^4\mu}{\hbar^2}\left\langle nl\left|\frac{1}{\rho}\right|nl\right\rangle.$$

Среднее значение оператора $1/\rho$, согласно (38,17в), равно Z/n^2, таким образом,

$$\Delta E = -\frac{e^4\mu Z}{\hbar^2 n^2}.$$

Это значение можно сравнить с точным значением, если мы учтем, что энергия электрона в кулоновском поле определяется формулой (38,15), тогда имеем

$$\Delta E_{\text{точн}} = -\frac{e^4\mu}{\hbar^2 n^2}\left(Z + \frac{1}{2}\right).$$

§ 48. Условия применимости теории возмущений

Как было показано в § 47, метод теории возмущений состоит в разбиении оператора Гамильтона физической системы на две части — одна из которых (H_0) соответствует упрощенной (невозмущенной) системе, а вторая рассматривается как возмущение. Если во второй части выделить малый числовой множитель λ, то метод теории возмущений позволяет получить решение в виде ряда по степеням λ. Если этот ряд сходится, то задача может быть решена с любой желаемой точностью. До-

казательство сходимости ряда теории возмущений для большинства задач, имеющих практический интерес, очень сложно. В некоторых случаях первые приближения теории возмущений дают хорошие результаты и тогда, когда ряд теории возмущений расходится.

В § 47 было показано, что необходимым условием применимости метода теории возмущений к расчету состояния с квантовым числом l является выполнение неравенства (47,12), т. е. разность между данным уровнем и всеми остальными уровнями энергии невозмущенной задачи должна быть велика по сравнению с изменением энергии, вызванным возмущением. В связи с этим уровень l не может быть вырожденным, так как в противном случае разность энергии невозмущенной задачи равнялась бы нулю. Однако справедливость формул (47,10) и (47,11) не нарушится, если будет вырожденной часть из состояний m, имеющих энергии E_m^0, удовлетворяющие неравенству (47,12). Эти формулы могут быть распространены и на случай, когда часть состояний m будет относиться к непрерывному спектру, в последнем случае надо для этих состояний суммы (47,10) и (47,11) заменить интегралами.

Теория возмущений, строго говоря, применима лишь в том случае, когда при уменьшении параметра λ до нуля как собственные функции, так и собственные значения оператора H непрерывным образом переходят в собственные функции и собственные значения оператора H_0. В некоторых случаях это условие не соблюдается — возмущение может изменить характер самого решения, превратив задачу с дискретным спектром в задачу с непрерывным спектром. Рассмотрим, например, оператор Гамильтона с потенциальной энергией

$$U(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 + \lambda x^3. \qquad (48,1)$$

При $\lambda = 0$ оператор Гамильтона совпадает с оператором гармонического осциллятора, имеющего дискретный спектр энергий $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. При малых значениях λ всегда выполняется условие *)

$$\lambda |\langle m|x^3|n\rangle| \ll |E_m - E_n| = \hbar\omega |m - n|.$$

*) Вычисление матричных элементов $\langle m|x^3|n\rangle$ легко выполнить в представлении чисел заполнения. Например, полагая $x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(a + a^+)$ и используя правила действия операторов a^+ и a на функции $|n\rangle$, получим

$$\langle n+1|x^3|n\rangle = \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^3 (2n+3)\sqrt{n+1},$$

Однако при всяком значении $\lambda \neq 0$ оператор Гамильтона с потенциальной энергией (48,1) имеет непрерывные собственные значения энергии, так как при больших отрицательных значениях x потенциальная энергия становится меньше полной энергии частицы. В этом случае волновые функции и уровни энергии, полученные на основе метода возмущений, описывают нестационарные состояния. Частица может пройти через потенциальный барьер в сторону отрицательных x и удалиться в бесконечность. Однако при малых значениях λ вероятность такого процесса будет ничтожно мала, поэтому найденные методом теории возмущений решения будут практически совпадать со стационарными состояниями. Состояния такого типа называют *квазистационарными состояниями.*

В заключение этого параграфа выведем еще одно выражение для определения энергии во втором порядке возмущения. Пусть $H = H_0 + V$ и $H_0\varphi_n = E_n^0\varphi_n$. Тогда уравнение Шредингера $(H - E)\psi = 0$ подстановкой

$$\psi = \sum_n a_n\varphi_n$$

сводится к бесконечной системе однородных алгебраических уравнений

$$\sum_n (H_{mn} - E\delta_{mn})\, a_n = 0, \tag{48,2}$$

где

$$H_{mn} = \langle m|\, H\, |n\rangle = \begin{cases} E_n^0 + V_{nn}, & \text{если } m = n, \\ V_{mn}, & \text{если } m \neq n. \end{cases} \tag{48,3}$$

Условие разрешимости системы уравнений (48,3) приводит к уравнению бесконечного порядка

$$\| H_{mn} - E\delta_{mn} \| = 0, \tag{48,4}$$

корни которого определяют точные собственные значения оператора H.

Предположим, что мы интересуемся изменением уровня E_1^0 под влиянием возмущения V. Если для любого $m \neq 1$ выполняется неравенство

$$|H_{1m}| \ll |E_1^0 - E_m^0|,$$

то, пренебрегая в детерминанте (48,4) всеми недиагональными матричными элементами H_{1m}, получим, в согласии с (47,9), энергию в первом приближении

$$E = H_{11} = E_1^0 + V_{11}.$$

Чтобы получить энергию во втором приближении, пренебрежем в (48,4) всеми недиагональными элементами, не лежащими в

первой строчке и в первом столбце детерминанта (48,4). Тогда получим детерминант

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & H_{14}\ldots \\ H_{21} & H_{22}-E & 0 & 0\ldots \\ H_{31} & 0 & H_{33}-E & 0\ldots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0.$$

Умножая вторую строчку на $\frac{H_{12}}{H_{22}-E}$ и вычитая из первой, находим новый детерминант, у которого первый элемент первой строчки будет равен

$$H_{11}-E-\frac{|H_{12}|^2}{H_{22}-E},$$

а на месте H_{12} будет стоять нуль. Умножая затем третью строчку нового детерминанта на $H_{13}(H_{33}-E)^{-1}$ и вычитая из первой, мы уничтожим H_{13} и изменим первый элемент этой строчки. Продолжая этот процесс, можно получить

$$\left(H_{11}-E-\sum_{m=2}^{\infty}\frac{|H_{1m}|^2}{H_{mm}-E}\right)(H_{22}-E)(H_{33}-E)\ldots = 0. \quad (48,5)$$

Если уровень E_1^0 не вырожден, то при энергии, близкой к этому уровню, в (48,5) может равняться нулю только первая скобка. Таким образом, получаем

$$E = H_{11}-\sum_{m=2}^{\infty}\frac{|H_{1m}|^2}{H_{mm}-E}. \quad (48,6)$$

Это уравнение содержит неизвестное значение E и в правой части. Его решение можно получить методом последовательных приближений. В качестве первого приближения в правой части (48,6) можно положить

$$E = H_{11} = E_1^0 + V_{11}.$$

Учитывая далее (48,3), находим

$$E = E_1^0 + V_{11} + \sum_{m=2}\frac{|V_{1m}|^2}{E_1 + V_{11} - (E_m^0 + V_{mn})}. \quad (48,7)$$

§ 49. Теория возмущений при наличии двух близких уровней

Из формул (47,10) и (47,11) следует, что если среди собственных значений H_0 есть одно или несколько с энергией, близкой к E_l^0, то поправки к волновым функциям и энергии уровня l будут велики (малые знаменатели), и пользоваться этими

формулами нельзя. Если, однако, число близких собственных значений H_0 около уровня l невелико, то можно так изменить метод вычислений, чтобы и в этом случае исключить появление больших поправок. Покажем это на примере двух близких уровней.

Пусть оператор H_0 имеет два близких собственных значения E_1^0 и E_2^0, которым соответствуют собственные функции φ_1 и φ_2, а все остальные собственные значения расположены далеко от них. При вычислении поправки к волновой функции φ_1 методом (47,10), мы убедимся, что из-за малого знаменателя $E_1^0 - E_2^0$ вклад функции φ_2 будет велик. Поэтому целесообразно уже в нулевом приближении искать решение в виде

$$\psi = a\varphi_1 + b\varphi_2. \tag{49,1}$$

Подставляя это значение ψ в уравнение

$$(H - E)\psi = 0, \quad H = H_0 + V,$$

получим систему двух уравнений

$$\left.\begin{aligned} (H_{11} - E)a + H_{12}b &= 0, \\ H_{21}a + (H_{22} - E)b &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{49,2}$$

где матричные элементы H_{ik} совпадают с (48,3). Из условия разрешимости системы уравнений (49,2) находим два значения энергии:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}, \tag{49,3}$$

где знак плюс относится к уровню E_1, а знак минус к уровню E_2. Если выполняется условие применимости обычной теории возмущений, т. е. если

$$|H_{11} - H_{22}| \gg |H_{12}|, \tag{49,4}$$

то из (49,3) следуют значения энергии

$$E_1 = H_{11} + \frac{|H_{12}|^2}{H_{11} - H_{22}} = E_1^0 + V_{11} + \frac{|V_{12}|^2}{E_1^0 + V_{11} - (E_2^0 + V_{22})},$$

$$E_2 = H_{22} + \frac{|H_{12}|^2}{H_{22} - H_{11}} = E_2^0 + V_{22} + \frac{|V_{12}|^2}{E_2^0 + V_{22} - (E_1^0 + V_{11})},$$

совпадающие с энергией, определяемой обычной теорией возмущений во втором порядке (см. (48,7)). Если выполняется неравенство

$$|H_{11} - H_{22}| \ll |H_{12}|, \tag{49,4а}$$

то из (49,3) следует

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \left\{|H_{12}| + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{8|H_{12}|}\right\}.$$

На рис. 10 на основе формулы (49,3) показаны энергии E_1 и E_2 как функции разности $\delta = H_{11} - H_{22}$ для некоторого фиксированного значения H_{12}. Значения H_{11} и H_{22} указаны штриховыми линиями. Поправки второго порядка к значениям энергии изображаются на рис. 10 разностью между сплошной и ближайшей штриховой линией. Интересно отметить, что поправки второго порядка к значениям H_{11} и H_{22} всегда увеличивают расстояние между уровнями. В связи с этим иногда говорят об

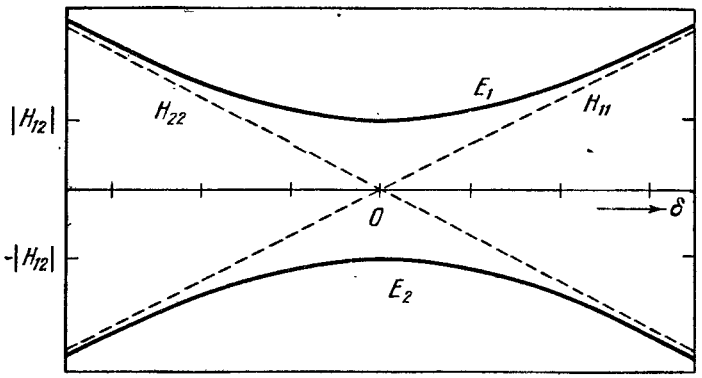


Рис. 10. Уровни энергии E_1 и E_2 в зависимости от разности энергий $\delta = H_{11} - H_{22}$ невозмущенной системы. Значения H_{11} и H_{22} указаны штриховыми линиями.

«отталкивании уровней», понимая под этим явлением увеличение расстояния между двумя близкими уровнями, когда в операторе Гамильтона учитываются члены, которые отбрасывались в более упрощенной задаче.

Из уравнения (49,2) следует отношение коэффициентов a и b, определяющих волновую функцию (49,1),

$$\frac{a}{b} = \frac{H_{12}}{E - H_{11}}.$$

Подставляя в это выражение значения E_1 и E_2 из уравнения (49,3) и вводя

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}}, \qquad (49,5)$$

получим соответственно

$$\left(\frac{a}{b}\right)_1 = \operatorname{ctg}\frac{\beta}{2}, \quad \left(\frac{a}{b}\right)_2 = -\operatorname{tg}\frac{\beta}{2}.$$

Таким образом, нормированные волновые функции состояний,

соответствующих энергиям E_1 и E_2, будут иметь вид

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 &= \varphi_1 \cos\frac{\beta}{2} + \varphi_2 \sin\frac{\beta}{2},\\ \psi_2 &= -\varphi_1 \sin\frac{\beta}{2} + \varphi_2 \cos\frac{\beta}{2}.\end{aligned}\right\} \tag{49,6}$$

Если выполняется неравенство (49,4), то из (49,5) следует $\beta \approx 0$ и $\psi_1 \approx \varphi_1$, $\psi_2 \approx \varphi_2$. Наоборот, если выполняется неравенство (49,4а), то $\beta = \pi/2$, поэтому φ_1 и φ_2 выступают в (49,6) с равными долями.

Если теперь для отыскания поправок к энергии E_1 (или E_2) и волновой функции ψ_1 (или ψ_2) использовать найденные в нулевом приближении уровни энергии

$$E_1,\ E_2,\ E_3^0,\ E_4^0,\ \ldots$$

и волновые функции

$$\psi_1,\ \psi_2,\ \varphi_3,\ \varphi_4,\ \ldots,$$

то в знаменателях сумм, определяющих энергию во втором приближении (47,11) и волновую функцию в первом приближении (47,10), не будет встречаться малая разность $E_1 - E_2$, так как числитель соответствующего слагаемого $\langle\psi_1|H|\psi_2\rangle$ равен нулю в силу того, что обе функции ψ_1 и ψ_2 являются решениями (49,1) уравнения с полным оператором H. Следовательно, определение поправок более высокого порядка можно далее вести обычным методом теории возмущений.

§ 50. Теория возмущений при наличии вырождения

Результаты предыдущего параграфа остаются справедливыми и при совпадении энергии двух уровней, т. е. при наличии двукратного вырождения. Легко обобщить эти результаты и на случай многократного вырождения.

Допустим, что уровень E_l^0 имеет вырождение f-й кратности. Тогда в качестве функции нулевого приближения можно взять линейную комбинацию

$$\psi_l = \sum_{k=1}^{f} a_k \varphi_{lk}, \tag{50,1}$$

где φ_{lk} определяются уравнением

$$(H_0 - E_l^0)\,\varphi_{lk} = 0.$$

Подставляя функцию (50,1) в уравнение Шредингера с оператором $H = H_0 + V$, получим систему f линейных однородных

уравнений

$$\sum_{k=1}^{f}(H_{mk}-E_l\delta_{mk})\,a_k=0, \qquad m=1,\ 2,\ \ldots,\ f. \tag{50,2}$$

Эта система уравнений имеет отличные от нуля решения при условии равенства нулю определителя, составленного из коэффициентов при неизвестных a_k, т. е.

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E_l & H_{12} & H_{13} & \ldots \\ H_{21} & H_{22}-E_l & H_{23} & \ldots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E_l & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}=0. \tag{50,3}$$

Раскрывая определитель (50,3), получим уравнение степени f относительно неизвестного значения E_l. Это уравнение называют *вековым*, или *секулярным уравнением*. Оно имеет f действительных корней. Если все корни уравнения (50,3) различны, то f-кратно вырожденный уровень E_l^0 невозмущенной задачи распадается на f различных уровней E_{lk}, каждому из которых будет соответствовать функция

$$\psi_{lk}=\sum_m a_{mk}\varphi_m, \tag{50,4}$$

коэффициенты a_{mk} которой определяются из системы уравнений (50,2) при подстановке вместо E_l значения E_{lk}. В этом случае говорят, что возмущение V полностью снимает вырождение. Если один или несколько корней уравнения (50,3) являются кратными, то снятие вырождения является неполным. Волновые функции, соответствующие кратным корням уравнения (50,3), определяются уравнениями неоднозначно. Однако их всегда можно выбрать взаимно ортогональными. Волновые функции, относящиеся к разным корням уравнения (50,3), взаимно ортогональны. Таким образом, все недиагональные матричные элементы полного оператора H, вычисленные с помощью функций (50,4), будут равны нулю, что позволяет использовать эти функции наряду с функциями, соответствующими другим уровням, для отыскания поправок к уровням E_{lk} в следующих приближениях. Эти поправки могут быть найдены с помощью формулы (47,11).

В главе VIII, §§ 69 и 70, мы применим теорию возмущений для определения изменения энергетических уровней атома при действии на него постоянного внешнего электрического и магнитного поля.

§ 51. Применение вариационного метода к приближенным расчетам

В ряде случаев приближенное вычисление первых дискретных состояний квантовых систем может быть проведено с помощью вариационного метода. Вариационный метод вычисления первых собственных значений оператора Гамильтона не использует теории возмущений и не требует знания всех решений более простых уравнений.

Вариационный метод вычисления энергии E_0 основного состояния системы сводится к использованию неравенства

$$E_0 \leqslant \int \psi^* \hat{H} \psi \, d\xi, \tag{51,1}$$

где ψ — произвольная функция, удовлетворяющая условию нормировки

$$\int \psi^* \psi \, d\xi = 1, \tag{51,2}$$

$\hat{H}$ — полный оператор Гамильтона системы.

Доказательство неравенства (51,1) легко провести путем перехода к энергетическому представлению. Если мы обозначим полный набор собственных функций оператора $\hat{H}$ через φ_n, то любую функцию ψ можно разложить по системе функций φ_n, т. е.

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n, \qquad \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 = 1. \tag{51,3}$$

Используя (51,3) находим

$$\int \psi^* H \psi \, d\xi = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 E_n \geqslant E_0 \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 = E_0.$$

Полученное неравенство совпадает с (51,1). Таким образом, вычисление энергии основного состояния квантовой системы сводится к вычислению минимума интеграла $\int \psi^* H \psi \, d\xi$ при варьировании нормированной волновой функции ψ. Следовательно,

$$E_0 = \text{мин} \int \psi^* H \psi \, d\xi, \tag{51,4}$$

если

$$\int \psi^* \psi \, d\xi = 1.$$

Практическое вычисление энергии основного состояния с помощью выражения (51,4) сводится к выбору «пробной функции»,

содержащей некоторое число неизвестных параметров α, β, ... После вычисления интеграла

$$\int \psi^*(\xi;\ \alpha,\ \beta,\ \ldots) H \psi(\xi;\ \alpha,\ \beta,\ \ldots)\, d\xi$$

получают выражение $J(\alpha,\ \beta,\ \ldots)$, зависящее от этих параметров. Определение искомых значений параметров, вследствие (51,4), сводится к отысканию минимума $J(\alpha,\ \beta,\ \ldots)$, т. е. к решению системы уравнений

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha} = \frac{\partial J}{\partial \beta} = \ldots = 0.$$

При удачном выборе вида пробной функции, получаемое значение

$$E = J(\alpha_0,\ \beta_0,\ \ldots)$$

будет близко к истинному значению E_0 даже при сравнительно малом числе использованных параметров. Волновая функция основного состояния системы будет приближенно совпадать с функцией $\psi_0(\xi,\ \alpha_0,\ \beta_0,\ \ldots)$.

Указанный выше метод отыскания энергии основного состояния носит название *прямого вариационного метода*, или *метода Ритца*. Выбор пробных функций базируется на качественном анализе решений с учетом симметрии задачи. В случае удачного выбора пробной функции хорошие результаты для энергии получаются уже при использовании одного параметра.

Если обозначить через ψ_0 волновую функцию основного состояния системы, то вычисление энергии первого возбужденного состояния E_1 сводится к решению вариационной задачи

$$E_1 = \min \int \psi_1^* \hat{H} \psi_1\, d\xi \qquad (51,5)$$

при дополнительных условиях

$$\int \psi_1^* \psi_1\, d\xi = 1, \qquad \int \psi_1^* \psi_0\, d\xi = 0. \qquad (51,6)$$

Доказательство этого утверждения можно провести таким же образом, как и для случая основного состояния, если мы учтем, что, в силу условия ортогональности (51,6), разложение функции ψ_1 по собственным функциям оператора $\hat{H}$ не содержит функции φ_0, т. е.

$$\psi_1 = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \varphi_n, \qquad \sum_{n=1}^{\infty} |b_n|^2 = 1.$$

Вычисление второго возбужденного уровня сводится к решению вариационной задачи

$$E_2 = \min \int \psi_2^* \hat{H} \psi_2\, d\xi \qquad (51,7)$$

при дополнительных условиях

$$\int \psi_2^* \psi_2 \, d\xi = 1, \quad \int \psi_2^* \psi_1 \, d\xi = \int \psi_2^* \psi_0 \, d\xi = 0. \tag{51,8}$$

Вычисление третьего возбужденного уровня сводится к решению вариационной задачи при четырех дополнительных условиях. Следовательно, при вычислении высоких возбужденных состояний вариационная задача значительно усложняется. В некоторых случаях требуемые условия ортогональности выполняются при подходящем выборе пробных функций просто в силу свойств симметрии. Например, при исследовании состояний движения частицы в центрально-симметричном поле ортогональность состояний, соответствующих разным угловым моментам, обеспечивается ортогональностью соответствующих сферических функций.

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих применение вариационного метода к вычислению собственных значений и собственных функций оператора Гамильтона. Вычислим вариационным методом энергию основного состояния одномерного гармонического осциллятора, т. е. системы, имеющей оператор Гамильтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\mu\omega^2}{2}x^2. \tag{51,9}$$

При выборе пробной функции учтем, что при $x \to \pm\infty$ волновая функция должна обращаться в нуль. Далее волновая функция основного состояния не должна иметь узлов. Поэтому положим

$$\psi(x, \alpha) = A \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha x^2\right). \tag{51,10}$$

Из условия нормировки функции находим $A = (\alpha/\pi)^{1/4}$. С помощью (51,10) и (51,9) вычисляем интеграл

$$J(\alpha) = \int \psi H \psi \, dx = \frac{1}{4}\left(\frac{\hbar^2\alpha}{\mu} + \frac{\mu\omega^2}{\alpha}\right).$$

Минимум $J(\alpha)$ соответствует значению $\alpha_0 = \mu\omega/\hbar$, поэтому энергия основного состояния

$$E_0 = J(\alpha_0) = \frac{\hbar\omega}{2},$$

а соответствующая волновая функция имеет вид

$$\psi_0(x) = \psi(x, \alpha_0) = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar}\right).$$

В данном случае значения энергии и волновой функции, полученные вариационным методом, совпадают с точными выражениями, найденными в § 26.

Для вычисления энергии и волновой функции первого возбужденного состояния надо взять пробную функцию ψ_1, ортогональную к ψ_0. Простейшей функцией, удовлетворяющей этому условию, будет

$$\psi_1(x, \beta) = Bx \exp\left(-\frac{1}{2}\beta x^2\right). \qquad (51,10а)$$

Из условия нормировки находим

$$B^2 = \frac{2\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}.$$

Далее вычислим интеграл

$$J_1(\beta) = \int \psi_1 H \psi_1 \, dx = \frac{3}{4}\left[\frac{\hbar^2\beta}{\mu} + \frac{\mu\omega^2}{\beta}\right]. \qquad (51,11)$$

Из условия минимума $J_1(\beta)$ определяем значение вариационного параметра $\beta_0 = \mu\omega/\hbar$. Подставляя это значение в (51,11), находим энергию первого возбужденного состояния осциллятора

$$E_1 = J_1(\beta_0) = \frac{3}{2}\hbar\omega.$$

Волновая функция этого состояния, согласно (51,10а), имеет вид

$$\psi_1(x) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{3/4} x \exp\left\{-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar}\right\}.$$

В качестве следующего примера вычислим энергию и волновую функцию основного состояния атома водорода. Оператор Гамильтона в этом случае имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}. \qquad (51,12)$$

В центрально-симметричном поле имеет определенное значение угловой момент. В основном состоянии угловой момент равен нулю. Следовательно, волновая функция может зависеть только от r и не зависит от углов. При $r \to \infty$ функция должна стремиться к нулю, поэтому пробную функцию можно написать в виде

$$\psi = A \exp(-\beta r). \qquad (51,13)$$

Из условия нормировки имеем $A^2 = \beta^3/\pi$.

Используя (51,12) и (51,13), находим

$$J(\beta) = \frac{2\beta^3\hbar^2}{\mu}\int_0^\infty e^{-\beta r}\nabla^2 e^{-\beta r} r^2 \, dr - 4\beta^3 e^2 \int_0^\infty e^{-2\beta r} r \, dr. \qquad (51,14)$$

При вычислении первого интеграла в (51,14) имеем

$$\int_0^\infty e^{-\beta r}\nabla^2 e^{-\beta r} r^2\,dr = -\int_0^\infty \left(\frac{\partial}{\partial r}e^{-\beta r}\right)^2 r^2\,dr = -(4\beta)^{-1}.$$

Второй интеграл в (51,14) легко вычисляется:

$$\int_0^\infty e^{-2\beta r} r\,dr = (2\beta)^{-2}.$$

Подставляя эти значения в (51,14), получаем

$$J(\beta) = \frac{\hbar^2\beta^2}{2\mu} - e^2\beta. \qquad (51,15)$$

Из условия минимума $J(\beta)$ определяем вариационный параметр $\beta_0 = 1/a$, где $a = \hbar^2/(\mu e^2)$ — атомная единица длины. Подставляя значение β_0 в (51,15) и (51,13), находим энергию и волновую функцию основного состояния атома

$$E_{1s} = J(\beta_0) = -\frac{e^2}{2a}, \qquad \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\exp\left(-\frac{r}{a}\right).$$

Вычислим энергию первого возбужденного состояния $2s$. Пробную функцию выбираем в виде функции, зависящей от двух параметров: α и γ,

$$\psi_{2s} = B\left(1+\gamma\frac{r}{a}\right)e^{-\frac{\alpha r}{a}}. \qquad (51,16)$$

Из условия ортогональности $\int_0^\infty \psi_{2s}\psi_{1s}\,d\xi = 0$ находим

$$-\gamma = \frac{1}{3}(1+\alpha).$$

Подставляя это значение в (51,16), определяем из условия нормировки

$$B^2 = \frac{3\alpha^5}{\pi a^3[1-\alpha+\alpha^2]}.$$

Теперь можно вычислить интеграл

$$J(\alpha) = \int \psi_{2s} H \psi_{2s}\,d\xi = \frac{e^2}{a}\left[-\frac{\alpha}{2}+\frac{7}{6}\alpha^2 - \frac{\alpha^2}{2(\alpha^2-\alpha+1)}\right]. \qquad (51,17)$$

Из условия минимума $J(\alpha)$ следует $\alpha_0 = 1/2$. Подставляя это значение в (51,17) и (51,16), находим

$$E_{2s} = -\frac{e^2}{8a}, \qquad \psi_{2s} = (8\pi a^3)^{-1/2}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}.$$

Кроме рассмотренного выше прямого вариационного метода, при котором пробная функция выбирается в виде функции, зависящей от некоторого числа парамегров, иахождение минимума интеграла

$$\int \psi^* H \psi \, d\xi \qquad (51,18)$$

при условии

$$\int \psi^* \psi \, d\xi = 1 \qquad (51,18а)$$

может быть сведено к задаче подбора самого вида волновой функции. Покажем, что в этом случае вариационный метод эквивалентен решению уравнения Шредингера.

Пусть $\delta\psi$ есть вариация функции ψ. Тогда условие минимума интеграда (51,18) сводится к равенству

$$\int \delta\psi^* H \psi \, d\xi + \int \psi^* H \, \delta\psi \, d\xi = 0.$$

Используя эрмиговость оператора H, последнее равенство можно преобразовать к виду

$$\int \delta\psi H^* \psi^* \, d\xi + \int \delta\psi^* H \psi \, d\xi = 0. \qquad (51,19)$$

Уравнение (51,19) должно выполняться при всех вариациях $\delta\psi^*$ и $\delta\psi$, удовлетворяющих условию

$$\int \delta\psi \psi^* \, d\xi + \int \delta\psi^* \psi \, d\xi = 0, \qquad (51,20)$$

вытекающему из (51,18а).

Используя метод неопределенных множителей Лагранжа, можно записать уравнения (51,19) и (51,20) в виде одиого равенства

$$\int \delta\psi (H^* - E) \psi^* \, d\xi + \int \delta\psi^* (H - E) \psi \, d\xi = 0 \qquad (51,21)$$

и считать вариации $\delta\psi^*$ и $\delta\psi$ независимыми.

Равенство (51,21) выполняется при произвольных независимых вариациях $\delta\psi$ и $\delta\psi^*$ при условии, когда ψ и ψ^* удовлетворяют уравнениям Шредингера

$$(H - E)\psi = 0, \quad (H^* - E)\psi^* = 0.$$

§ 52. Метод канонических преобразований

Среди приближенных методов вычисления собственых значений операторов в последнее время привлекает все большее внимание метод канонических преобразований, с помощью которого оператор или его главная часть преобразуется к диагональному виду.

Пусть, например, требуется определить собственные значения оператора $\hat{F}(\hat{q}, \hat{p})$, являющегося функцией оператора координаты $\hat{q}$ и импульса $\hat{p}$, удовлетворяющих перестановочному соотношению

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar. \tag{52,1}$$

С помощью унитарной матрицы S заменим операторы $\hat{q}$ и $\hat{p}$ новыми операторами

$$\hat{Q} = S^{\dagger}\hat{q}S \quad \text{и} \quad \hat{P} = S^{\dagger}\hat{p}S, \quad S^{\dagger} = S^{-1}, \tag{52,2}$$

удовлетворяющими тем же перестановочным соотношениям (52,1). Вид матрицы S надо выбрать так, чтобы оператор $\hat{F}(\hat{P}, \hat{Q})$ принял диагональный вид. В матричной форме записи это условие сводится к системе уравнений

$$\langle n|\hat{F}(\hat{P}, \hat{Q})|m\rangle = F_n\delta_{nm}, \tag{52,3}$$

тогда F_n будут собственными значениями оператора $\hat{F}$.

Можно показать, что любые степени $\hat{q}$ и $\hat{p}$ преобразуются по тому же закону (52,2). Например,

$$\hat{Q}^2 = S^{\dagger}\hat{q}SS^{\dagger}\hat{q}S = S^{\dagger}\hat{q}^2S \quad \text{и т. д.}$$

Следовательно, если $\hat{F}$ разлагается в ряд по степеням $\hat{q}$ и $\hat{p}$, то

$$\hat{F}(\hat{Q}, \hat{P}) = S^{\dagger}\hat{F}(\hat{q}, \hat{p})\,S.$$

В связи с этим система уравнений (52,3) преобразуется к виду

$$\langle n|S^{\dagger}\hat{F}(\hat{p}, \hat{q})\,S|m\rangle = F_n\delta_{nm},$$

или

$$\sum_l \langle n|F(\hat{p}, \hat{q})|l\rangle\langle l|S|m\rangle = \langle n|S|m\rangle F_m.$$

Метод канонических преобразований особенно удобно применять при нахождении собственных значений гамильтонианов, записанных в представлении чисел заполнения, т. е. выраженных через операторы рождения и уничтожения частиц в некоторых одночастичных состояниях. Полная (частичная) диагонализация гамильтониана путем канонического преобразования к новым операторам рождения и уничтожения приводит к новым одночастичным (квазиодночастичным) независимым (почти независимым) состояниям.

Ниже мы рассмотрим три примера точной диагонализации гамильтонианов.

I. Диагонализация эрмитового гамильтониана

$$H = \sum_{\alpha=1}^{N} L_{\alpha\alpha} B_\alpha^\dagger B_\alpha + \sum_{\alpha \neq \beta} L_{\alpha\beta} B_\alpha^\dagger B_\beta, \qquad (52,4)$$

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}^*.$$

Индексы α, β нумеруют одночастичные состояния и пробегают значения 1, 2, ..., N, операторы B_α удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[B_\alpha, B_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha\beta}, \quad [B_\alpha, B_\beta] = 0. \qquad (52,5)$$

Первая сумма в (52,4) характеризует систему N типов элементарных возбуждений с энергиями $L_{\alpha\alpha}$. Оператор $B_\alpha^\dagger B_\alpha$ определяет число таких возбуждений. Вторая сумма в (52,4) учитывает взаимодействия между возбуждениями.

С помощью матрицы $u_{\mu\alpha}$, удовлетворяющей условиям унитарности

$$\sum_\mu u_{\mu\alpha} u_{\mu\beta}^* = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_\alpha u_{\nu\alpha}^* u_{\mu\alpha} = \delta_{\nu\mu}, \qquad (52,6)$$

проведем каноническое преобразование

$$B_\alpha = \sum_\mu u_{\mu\alpha} A_\mu \qquad (52,7)$$

к новым операторам, удовлетворяющим перестановочным соотношениям

$$[A_\mu, A_\nu^\dagger] = \delta_{\mu\nu}, \quad [A_\mu, A_\nu] = 0.$$

Потребуем, чтобы в результате преобразования (52,7) гамильтониан (52,4) имел диагональный вид относительно новых операторов. Следовательно, должно выполняться равенство

$$H = \sum_{\alpha, \beta, \nu, \mu} L_{\alpha\beta} u_{\nu\alpha}^* u_{\mu\beta} A_\nu^\dagger A_\mu = \sum_\mu E_\mu A_\mu^\dagger A_\mu. \qquad (52,8)$$

Тогда операторы $A_\mu^\dagger$ и A_μ будут соответствовать новым, уже не взаимодействующим возбуждениям.

Равенство (52,8) выполняется, если

$$\sum_{\alpha, \beta} L_{\alpha\beta} u_{\nu\alpha}^* u_{\mu\beta} = E_\mu \delta_{\mu\nu}.$$

С помощью (52,6) можно преобразовать эту систему уравнений к виду

$$\sum_\beta (L_{\alpha\beta} - E_\mu \delta_{\alpha\beta}) u_{\mu\beta} = 0. \qquad (52,9)$$

Из условия нетривиальной разрешимости системы уравнений (52,9) находим уравнение

$$\| L_{\alpha\beta} - E\delta_{\alpha\beta} \| = 0,$$

определяющее спектр энергий E_μ новых невзаимодействующих возбуждений. Для каждого уровня E_μ из (52,9) тогда получим значения $u_{\mu\beta}$.

В частном случае, когда в (52,4) входят только два типа операторов (α, $\beta = 1, 2$), унитарную матрицу преобразования удобно выбрать в виде

$$u_{\mu\alpha} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}.$$

Значения E_μ и параметра φ тогда определяются при решении системы уравнений

$$(L_{11} - E)\cos\varphi - L_{12}\sin\varphi = 0,$$
$$L_{21}\sin\varphi + (L_{22} - E)\cos\varphi = 0.$$

Следовательно,

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}\{L_{11} + L_{22} \pm \sqrt{(L_{11} - L_{22})^2 + 4|L_{12}|^2}\}.$$

Каждому значению E_μ соответствует φ_μ, определяемое равенством

$$\operatorname{tg}\varphi_\mu = \frac{L_{11} - E_\mu}{L_{12}}.$$

II. Диагонализация гамильтониана вида

$$H = \alpha A^\dagger A + \beta B^\dagger B + \gamma[A^\dagger B^\dagger + AB], \qquad (52,10)$$

в котором операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[A, A^\dagger] = [B, B^\dagger] = 1, \quad [A^\dagger, B] = [A, B] = 0. \qquad (52,11)$$

Операторы $A^\dagger$ и $B^\dagger$ рождают соответственно возбуждения с энергиями α и β, а операторы A и B уничтожают эти возбуждения. Последнее слагаемое в (52,10) характеризует взаимодействие между возбуждениями типа α и β.

Проведем каноническое преобразование к операторам рождения $\mu_l^\dagger$ и уничтожения μ_l ($l = 1, 2$) новых невзаимодействующих возбуждений с помощью соотношений

$$\mu_1 = A\operatorname{ch}\varphi + B^\dagger\operatorname{sh}\varphi, \quad \mu_2 = A^\dagger\operatorname{sh}\varphi + B\operatorname{ch}\varphi \qquad (52,12)$$

и эрмитово сопряженных к ним. Преобразование (52,11) является унитарным при любом значении φ, поэтому новые операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\mu_l, \mu_{l'}^\dagger] = \delta_{ll'}, \quad [\mu_l, \mu_{l'}] = 0. \qquad (52,13)$$

Значение φ в (52,12) определим из условия, чтобы оператор (52,10) после преобразования принял вид

$$H = E_0 + \sum_{l=1}^{2} E_l \mu_l^\dagger \mu_l. \tag{52,14}$$

Используя (52,13) и (52,14), находим

$$[\mu_1, H] = E_1 \mu_1. \tag{52,15}$$

С другой стороны, этот же коммутатор можно вычислить подстановкой значений (52,10) при учете перестановочных соотношений (52,11), тогда

$$[\mu_1, H] = A(\alpha \operatorname{ch}\varphi - \gamma \operatorname{sh}\varphi) + B^\dagger(\gamma \operatorname{ch}\varphi - \beta \operatorname{sh}\varphi). \tag{52,16}$$

Если подставить в (52,15) значение μ_1 из (52,12) и сравнить результат с (52,16), то получим систему уравнений

$$\left.\begin{aligned} (E_1 - \alpha)\operatorname{ch}\varphi + \gamma \operatorname{sh}\varphi = 0, \\ \gamma \operatorname{ch}\varphi - (E_1 + \beta)\operatorname{sh}\varphi = 0. \end{aligned}\right\} \tag{52,17}$$

Эта система уравнений имеет нетривиальное решение

$$E_1 = \frac{1}{2}\{(\alpha - \beta) + \sqrt{(\alpha+\beta)^2 - 4\gamma^2}\}. \tag{52,18}$$

В (52,18) знак перед корнем выбран так, чтобы при $\gamma \to 0$ энергия $E_1 \to \alpha$. Далее, из (52,7) находим

$$\operatorname{th}\varphi = \frac{\alpha - E_1}{\gamma} = \frac{1}{2\gamma}\{(\beta+\alpha) - \sqrt{(\alpha+\beta)^2 - 4\gamma^2}\} \equiv D. \tag{52,19}$$

Проведя аналогичное вычисление коммутатора $[\mu_2, H]$, получим систему уравнений

$$(E_2 + \alpha)\operatorname{sh}\varphi - \gamma \operatorname{ch}\varphi = 0, \qquad \gamma \operatorname{sh}\varphi + (E_2 - \beta)\operatorname{ch}\varphi = 0,$$

из которой следует

$$E_2 = \frac{1}{2}\{(\beta - \alpha) + \sqrt{(\alpha+\beta)^2 - 4\gamma^2}\}. \tag{52,20}$$

Для вычисления энергии E_0 вакуумного состояния системы (т. е. состояния без новых элементарных возбуждений), надо подставить в (52,14) значения (52,12) и результат приравнять (52,10); тогда получим

$$E_0 = -[E_1 + E_2]\operatorname{sh}^2\varphi = \frac{D^2}{D^2-1}\sqrt{(\alpha+\beta)^2 - 4\gamma^2}. \tag{52,21}$$

В частном случае при $\alpha = \beta$ имеем

$$\left.\begin{aligned} E_1 = E_2 = \sqrt{\alpha^2 - \gamma^2}, \quad D = \frac{\alpha - E_1}{\gamma}, \\ E_0 = \frac{2D^2 E_1}{D^2 - 1} = \frac{2(\alpha - E_1)^2 E_1}{(\alpha - E_1)^2 - \gamma^2}. \end{aligned}\right\} \tag{52,22}$$

III. Каноническое преобразование Боголюбова — Тябликова *). Пусть гамильтониан представляет общую квадратичную форму операторов рождения $B_\alpha^\dagger$ и уничтожения B_α возбуждений N типов:

$$H = \sum_{\alpha,\beta} L_{\alpha\beta} B_\alpha^\dagger B_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \{M_{\alpha\beta} B_\alpha^\dagger B_\beta^\dagger + M_{\alpha\beta}^* B_\alpha B_\beta\}, \quad (52{,}23)$$

где

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}^*, \quad M_{\alpha\beta} = M_{\beta\alpha}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, \ldots, N.$$

Операторы B_α удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[B_\alpha, B_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha\beta}, \quad [B_\alpha, B_\beta] = 0. \quad (52{,}24)$$

Проведем каноническое преобразование

$$A_\mu = \sum_\alpha (u_{\mu\alpha} B_\alpha - v_{\mu\alpha} B_\alpha^\dagger), \quad \mu = 1, 2, \ldots, N, \quad (52{,}25)$$

от операторов B_α к новым операторам A_μ, относительно которых оператор (52,23) имеет вид

$$H = E_0 + \sum_\mu E_\mu A_\mu^\dagger A_\mu. \quad (52{,}26)$$

Новые операторы должны удовлетворять перестановочным соотношениям

$$[A_\mu, A_\nu^\dagger] = \delta_{\mu\nu}, \quad [A_\nu, A_\mu] = 0. \quad (52{,}27)$$

Эти соотношения выполняются, если элементы матрицы преобразования (52,25) удовлетворяют условиям унитарности

$$\sum_\alpha (u_{\mu\alpha} u_{\nu\alpha}^* - v_{\mu\alpha} v_{\nu\alpha}^*) = \delta_{\mu\nu}, \quad \sum_\alpha (u_{\mu\alpha} v_{\nu\alpha} - v_{\mu\alpha} u_{\nu\alpha}) = 0. \quad (52{,}28)$$

С помощью (52,28) легко найти преобразование, обратное к (52,25):

$$B_\alpha = \sum_\mu (u_{\mu\alpha}^* A_\mu + v_{\mu\alpha}^* A_\mu^\dagger). \quad (52{,}29)$$

С помощью (52,26) и (52,27) получаем

$$[A_\mu, H] = E_\mu A_\mu. \quad (52{,}30)$$

С другой стороны, подставив в левую часть (52,30) значения (52,23) и (52,25), имеем

$$[A_\mu, H] = \sum_{\alpha,\beta} \{B_\alpha [u_{\mu\beta} L_{\beta\alpha} + v_{\mu\beta} M_{\beta\alpha}^*] + B_\alpha^\dagger [v_{\mu\beta} L_{\beta\alpha}^* + u_{\mu\beta} M_{\beta\alpha}]\}.$$

*) Н. Н. Боголюбов, Лекции по квантовой статистике, Киев, 1949, § 11; С. В. Тябликов, Методы квантовой теории магнетизма, «Наука», 1965, § 13.

Если сравнить это выражение с (52,30) при учете (52,25), то получим систему уравнений, определяющих при условиях (52,28) элементы матриц преобразования u и v и энергии E_μ новых элементарных возбуждений

$$\left.\begin{aligned}\sum_\beta (E_\mu \delta_{\alpha\beta} - L^*_{\alpha\beta})\, u_{\mu\beta} &= \sum_\beta v_{\mu\beta} M^*_{\beta\alpha},\\ \sum_\beta (E_\mu \delta_{\alpha\beta} + L_{\alpha\beta})\, v_{\mu\beta} &= \sum_\beta u_{\mu\beta} M_{\beta\alpha}.\end{aligned}\right\} \tag{52,31}$$

Наконец, подставив (52,29) в (52,23) и сравнив с (52,26), найдем энергию вакуумного состояния новых невзаимодействующих элементарных возбуждений

$$E_0 = -\sum_{\alpha,\mu} E_\mu v^*_{\mu\alpha} v_{\mu\alpha}. \tag{52,32}$$

Рассмотренный ранее гамильтониан (52,4) является частным случаем (52,23) при $M_{\alpha\beta} = 0$. В этом случае из (52,31) следует $v_{\mu\beta} = 0$. Следовательно, $E_0 = 0$ и элементы матрицы преобразования определяются системой уравнений

$$\sum_\beta (E_\mu \delta_{\alpha\beta} - L_{\beta\alpha})\, u_{\mu\beta} = 0.$$

ГЛАВА VIII

ОСНОВЫ КВАЗИРЕЛЯТИВИСТСКОЙ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

§ 53. Элементарные частицы в квантовой механике

В настоящее время известно сравнительно большое число частиц: электроны, протоны, нейтроны, μ-мезоны, π-мезоны, K-мезоны и др., которые называются «*элементарными частицами*», так как на современном этапе наших знаний нельзя говорить о «структуре» этих частиц. Такие частицы характеризуются определенными значениями массы покоя и могут быть либо нейтральными, либо электрически заряженными (положительно и отрицательно). Абсолютная величина электрического заряда всех устойчивых заряженных частиц одинакова.

Кроме электрического заряда элементарные частицы характеризуются и другими «зарядами». Так, легкие частицы нейтрино, электроны и μ-мезоны (мюоны) имеют *лептонный заряд*. Протоны, нейтроны и более тяжелые частицы — гипероны имеют *барионный заряд*. π-мезоны (пионы), K-мезоны (каоны) и другие более тяжелые мезоны не имеют лептонного и барионного зарядов.

Одной из наиболее характерных особенностей элементарных частиц является возможность их рождения, уничтожения и взаимных превращений в результате взаимодействий. Так, фотоны рождаются при изменении характера движения электронов в атомах или протонов в атомных ядрах. При столкновении нуклонов большой энергии рождаются пионы. Нейтрон, излучая электрон и антинейтрино, превращается в протон. С другой стороны, протоны, входящие в состав атомных ядер, испуская нейтрино и позитрон, могут превращаться в нейтрон. Нейтральный пион превращается в два фотона; заряженный пион превращается в нейтрино и мюон. Фотоны в поле ядра могут превратиться в электрон и позитрон и т. д.

Открытие возможностей (в соответствии с законами сохранения энергии, электрического заряда и некоторых других законов сохранения) рождения, уничтожения и взаимной превращаемости элементарных частиц является одним из наиболее существенных достижений в познании объективных свойств окружающего нас мира и взаимосвязи различных явлений природы. В связи с этим понятие «элементарности» и «изолирован-

ности» одних частиц от других становится все более и более неопределенным. Согласно современным представлениям, взаимодействия между частицами одного типа передаются с помощью частиц другого типа. Так, например, заряженные и нейтральные пионы передают ядерные взаимодействия между нуклонами. Образно говоря, протоны и нейтроны как бы окружены мезонным облаком, через которое и осуществляется взаимодействие между ними. Это мезонное облако является составной частью протонов и нейтронов и во многом определяет их свойства. С другой стороны, протоны и нейтроны в свою очередь определяют ряд свойств пионов. В связи с этим теряет смысл понятие изолированной частицы того или иного вида. Следовательно, представление о свободном движении частицы может быть только грубой идеализацией действительности.

В явлениях, сопровождающихся взаимодействием частиц большой энергии, теряет смысл представление о неизменном числе частиц. Так, например, быстрый электрон, пролетая в поле ядра, образует фотоны, фотоны в поле ядер создают пары частиц: электрон и позитрон, которые в свою очередь создают фотоны и т. д. Такое лавинообразное нарастание числа частиц наблюдается при попадании в атмосферу Земли первичных частиц из космического пространства.

Описание явлений, происходящих при больших энергиях, должно базироваться на релятивистских волновых уравнениях, т. е. на уравнениях, инвариантных относительно преобразования Лоренца. Переход от нерелятивистского описания к релятивистскому связан с необходимостью пересмотра ряда понятий нерелятивистской квантовой теории. Прежде всего требует изменения понятие координаты отдельной частицы. Нерелятивистская квантовая механика допускает возможность как угодно точной локализации частицы в пространстве и времени. В релятивистской квантовой механике одной частицы невозможна локализация частицы в пространстве, линейные размеры которого меньше $\hbar/(4mc)$, где m — масса покоящейся частицы, так как в противном случае в силу соотношения неопределенностей (§ 13) частице будет сообщаться энергия $\bar{p}^2/(2m) > 2mc^2$, которая достаточна для образования пары частиц. Таким образом, представление об одной частице можно сохранить только при отсутствии внешних воздействий, приводящих к локализации частицы в пространстве, линейные размеры которого меньше комптоновской длины волны ($\hbar/(mc)$) соответствующей частицы. Для предельно релятивистских частиц — световых квантов ($m = 0$, $v = c$) — понятие координаты частицы в обычном смысле полностью отсутствует.

Если имеется неопределенность в положении $\Delta x > \hbar/(mc)$, то неизбежна и неопределенность во времени $\Delta t \sim \Delta x/c > \hbar/(mc^2)$.

Итак, в релятивистской теории понятие плотности вероятности $\rho(x, y, z, t)$ положения частицы в определенный момент времени требует существенного пересмотра. В нерелятивистской теории $c \sim \infty$ и Δt может быть равно нулю.

Вторым фундаментальным понятием, используемым в нерелятивистской теории, является понятие импульса частицы. Неопределенность значения импульса определяется соотношением $\Delta p \sim \hbar/\Delta x$. Поскольку неопределенность скорости частицы в релятивистской теории не может превышать c, то $\Delta x \sim c\,\Delta t$, где Δt — промежуток времени, в течение которого реализуется данное состояние движения. Таким образом, $\Delta p \sim \hbar/(\Delta x) \sim \hbar/(c\,\Delta t)$ В случае свободного движения частиц (стационарное состояние) $\Delta t \sim \infty$. Следовательно, $\Delta p = 0$. Итак, для свободного движения частицы, когда импульс не меняется с течением времени, в состояниях движения, описываемых волновыми пакетами, имеет смысл плотность вероятности определенного значения импульса $\rho(p)$ в импульсном пространстве. В связи с этим в релятивистской теории очень удобно использовать импульсное представление.

Последовательная релятивистская теория элементарных частиц в последнее время развивается на основе представления о различных взаимодействующих полях, квантами которых являются частицы. Такое рассмотрение позволяет сравнительно просто объяснить процессы рождения, уничтожения и взаимопревращений частиц при высоких энергиях. Однако теория элементарных частиц сталкивается с большими математическими трудностями, которые в некоторой степени преодолены только в квантовой электродинамике, изучающей взаимодействие электронов с электромагнитным полем. Теория взаимодействия мезонов с различными мезонами и другими элементарными частицами (гиперонами), а также теория самих элементарных частиц находятся еще в начальной стадии развития.

Хотя представление о системах, состоящих из постоянного числа частиц, и является грубой идеализацией (в явлениях, протекающих при больших энергиях), это представление приходится использовать как первый этап в развитии более строгой теории. Такое упрощение задачи неизбежно связано с появлением ряда трудностей, обусловленных искусственным игнорированием неразрывной связи между различными частицами и их взаимной превращаемостью.

В этой главе будут исследованы границы применимости одночастичного описания при изучении движения электронов, мезонов и нуклонов в не очень сильных внешних полях. Будут найдены приближенные выражения для учета релятивистских поправок (с точностью до v^2/c^2) к нерелятивистскому движению. Попутно мы познакомимся с рядом новых понятий, связанных

с внутренними степенями свободы элементарных частиц, такими, как спин частицы и ее зарядовая переменная. Полученные результаты будут применены к исследованию движения электрона в атоме водорода с учетом релятивистских поправок порядка v^2/c^2 и к исследованию изменений энергетических уровней атомной системы во внешнем электрическом и магнитном полях.

§ 54. Релятивистское уравнение для частицы с нулевым спином

Как было указано в § 15, уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + U(x) \right\} \psi \tag{54,1}$$

соответствует нерелятивистской связи между энергией и импульсом частицы, имеющей массу M:

$$E = \frac{p^2}{2M} + U(x). \tag{54,2}$$

Уравнение (54,1) можно получить формальным путем из (54,2) с помощью преобразования

$$E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p \to -i\hbar \nabla. \tag{54,3}$$

Чтобы получить волновое уравнение для движений частицы с энергией, значительно превышающей ее энергию покоя, надо исходить из релятивистского соотношения между энергией и импульсом. В случае свободного движения частицы такая связь имеет вид

$$\frac{E^2}{c^2} = p^2 + M^2c^2. \tag{54,4}$$

Заменяя в (54,4) энергию и импульс операторами, согласно (54,3), получаем релятивистское волновое уравнение для свободного движения частиц

$$\frac{\hbar^2}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = [\hbar^2 \nabla^2 - M^2c^2] \psi. \tag{54,5}$$

Это уравнение обычно называется уравнением Клейна — Гордона. Оно было предложено в 1926 г. Клейном [33], Фоком [34] и Гордоном [35].

Релятивистская инвариантность соотношения (54,4) проявляется более явно, если ввести четырехмерный вектор импульса, четыре компоненты которого определяются равенством

$$p_\mu = \left\{ p_1, p_2, p_3, i\frac{E}{c} \right\}.$$

Тогда соотношение (54,4) примет вид

$$\sum_{\mu=1}^{4} p_\mu^2 = -M^2c^2.$$

Переход к операторам с помощью (54,3) запишется в виде

$$p_\mu \to \hat{p}_\mu = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu},$$

где

$$x_\mu \equiv (x, y, z, ict).$$

Используя новые обозначения, можно записать уравнение (54,5) в ковариантной форме *)

$$\left(\sum_\mu \hat{p}_\mu^2 + M^2c^2\right)\psi = 0. \tag{54,6}$$

Если умножить уравнение (54,5) на ψ^* и уравнение, ему сопряженное, на ψ, а затем вычесть из первого уравнения второе, то найдем уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} j = 0, \tag{54,7}$$

где

$$j = \frac{\hbar}{2Mi}(\psi^* \nabla\psi - \psi\nabla\psi^*), \tag{54,8}$$

$$\rho = \frac{i\hbar}{2Mc^2}\left(\psi^* \frac{\partial\psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right). \tag{54,9}$$

В ковариантной записи эти уравнения принимают вид

$$\sum_\mu \frac{\partial j_\mu}{\partial x_\mu} = 0, \quad \text{где} \quad j_\mu = \frac{\hbar}{2Mi}\left(\psi^* \frac{\partial\psi}{\partial x_\mu} - \psi \frac{\partial\psi^*}{\partial x_\mu}\right),$$

$$j_\mu \equiv (j_1, j_2, j_3, ic\rho).$$

Переход от релятивистского уравнения (54,5) к нерелятивистскому уравнению Шредингера можно осуществить с помощью

*) Форма уравнения называется *ковариантной*, если все члены уравнения имеют одинаковую тензориую размерность (скаляр, вектор и т. д.), т. е. преобразуются одинаково при преобразовании координатиых систем. Уравнение (54,6) имеет ковариаитную форму, так как M^2c^2 и $\sum_\mu \hat{p}_\mu^2$ являются скалярными величинами по отношению к ортогональным преобразованиям (любым поворотам и отражениям) в четырехмерном пространстве Минковского, т. е. в пространстве, три измереиия которого совпадают с тремя измерениями $x_1x_2x_3$ обычного пространства, а четвертое измереиие является мнимым и пропорционально времени: $x_4 = ict$. Ковариантиая форма уравиения по отношению к ортогональным преобразоваииям пространства Минковского автоматически обеспечивает инвариантность следствий, полученных из уравнеиия, относительио преобразоваиия Лореица.

Итак, переход к релятивистскому квантовому уравнению приводит к появлению дополнительных степеней свободы по отношению к нерелятивистскому уравнению. В нерелятивистской теории состояние свободного движения с определенным значением импульса только одно. В релятивистской теории заряженных частиц с нулевым спином в случае свободного движения с определенным импульсом имеются решения, которые можно сопоставить двум возможным значениям заряда частицы. Следовательно, новая степень свободы связана с электрическим зарядом частицы.

Для более наглядного выделения двух степеней свободы удобно переписать уравнение (54,5) для комплексных волновых функций в виде системы двух линейных относительно временных производных уравнений для двух волновых функций φ и χ. Положим

$$\psi = (\varphi + \chi); \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = Mc^2(\varphi - \chi); \tag{55,8}$$

тогда легко убедиться, что система уравнений

$$\left.\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2(\varphi + \chi) + Mc^2\varphi, \\ i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} &= \frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2(\varphi + \chi) - Mc^2\chi \end{aligned}\right\} \tag{55,9}$$

будет в точности эквивалентна уравнению (54,5).

Для упрощения записи функции φ и χ можно рассматривать как две компоненты функции Ψ, представляемой в виде матрицы *)

$$\Psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}, \tag{55,10}$$

имеющей один столбец. Введем далее четыре матрицы

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{55,11}$$

*) В общем случае, если частица имеет, кроме трех степеней свободы, связанных с пространственными перемещениями, дополнительные степени свободы, соответствующие дискретным переменным, волновая функция может быть представлена в виде одностолбцовой матрицы с несколькими компонентами. В случае бесспиновой частицы дополнительная степень свободы связана с зарядовой переменной. Для заряженных частиц эта переменная принимает два значения и функция имеет две компоненты. В § 61 мы познакомимся с частицами, у которых дополнительные степени свободы связаны не только с зарядовой переменной, но и с переменной, характеризующей две возможные проекции спина частицы. Такие частицы описываются функциями с четырьмя компонентами.

удовлетворяющие соотношениям

$$\tau_k^2 = \hat{I}, \quad \tau_k\tau_l = -\tau_l\tau_k = i\tau_m,$$

где индексы k, l, m пробегают значения 1, 2, 3 в циклическом порядке. Теперь систему уравнений (55,9) можно записать в виде одного уравнения в гамильтоновой форме

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H_f\right)\Psi = 0, \tag{55,12}$$

которое мы будем называть уравнением Клейна — Гордона или кратко — уравнением К — Г. Оператор Гамильтона уравнения (55,12) имеет вид

$$H_f = (\tau_3 + i\tau_2)\frac{\hat{p}^2}{2M} + Mc^2\tau_3. \tag{55,13}$$

Действуя на (55,12) оператором $i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + H_f$ и учитывая равенство $H_f^2 = c^2\hat{p}^2 + M^2c^4$, получаем уравнение второго порядка

$$\left[\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2} + c^2\hat{p}^2 + M^2c^4\right]\Psi = 0,$$

из которого следует, что каждая компонента функции (55,10) удовлетворяет уравнению (54,5).

Подставляя (55,8) в (54,16) и учитывая (55,10), (55,11), находим выражение для плотности электрического заряда

$$\rho = e(\varphi^*\varphi - \chi^*\chi) = e\Psi^\dagger\tau_3\Psi, \tag{55,14}$$

где

$$\Psi^\dagger = (\varphi^*, \chi^*)$$

— функция, эрмитово сопряженная к функции (55,10). Таким же образом выражение (54,15) для плотности тока можно преобразовать к виду

$$j = \frac{e\hbar}{2Mi}\{\Psi^\dagger\tau_3(\tau_3 + i\tau_2)\nabla\Psi - (\nabla\Psi^\dagger)\tau_3(\tau_3 + i\tau_2)\Psi\}. \tag{55,15}$$

Как уже отмечалось выше, из уравнения непрерывности (54,7) следует сохранение с течением времени интеграла

$$\int \rho\, d\tau = e\int \Psi^\dagger\tau_3\Psi\, d\tau,$$

если интегрирование производится по всем значениям переменных функций Ψ. При свободном движении одной частицы эта величина может быть нормирована либо к $+e$, либо к $-e$ в зависимости от знака заряда частицы. Таким образом, условие нормировки функции сводится к равенству

$$\int \Psi^\dagger\tau_3\Psi\, d\tau = \int (\varphi^*\varphi - \chi^*\chi)\, d\tau = \pm 1. \tag{55,16}$$

Рассмотрим теперь свободное в объеме V движение частицы со спином 0. Полагая

$$\Psi = V^{-1/2}\begin{pmatrix}\varphi_0\\ \chi_0\end{pmatrix}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(px-\varepsilon t)\right\} \tag{55,17}$$

и подставляя в (55,12), получаем систему уравнений

$$\left.\begin{aligned}(\varepsilon - Mc^2)\,\varphi_0 &= \frac{p^2}{2M}(\varphi_0+\chi_0),\\ (\varepsilon + Mc^2)\,\chi_0 &= -\frac{p^2}{2M}(\varphi_0+\chi_0).\end{aligned}\right\}$$

Эта система имеет отличные от нуля решения при

$$\varepsilon = \pm E_p, \quad \text{где} \quad E_p = c\sqrt{p^2+M^2c^2}.$$

В случае, когда $\varepsilon = E_p$, функция $\Psi_{(+)}$ имеет компоненты

$$\varphi_{0(+)} = \frac{E_p+Mc^2}{2\sqrt{Mc^2E_p}}, \quad \chi_{0(+)} = \frac{Mc^2-E_p}{2\sqrt{Mc^2E_p}}, \tag{55,18}$$

при этом нормировка функции соответствует равенству

$$\varphi_{0(+)}\varphi_{0(+)} - \chi_{0(+)}\chi_{0(+)} = 1. \tag{55,19}$$

Таким образом, решения, соответствующие $\varepsilon = E_p$, определяют движение частицы в положительном «зарядовом состоянии». Такие решения будем называть *положительными решениями*. Положительные решения соответствуют положительной нормировке в (55,16).

Если $\varepsilon = -E_p$, то функция $\Psi_{(-)}$ имеет компоненты

$$\varphi_{0(-)} = \frac{Mc^2-E_p}{2\sqrt{Mc^2E_p}}, \quad \chi_{0(-)} = \frac{Mc^2+E_p}{2\sqrt{Mc^2E_p}}. \tag{55,20}$$

При этом $\varphi_{0(-)}\varphi_{0(-)} - \chi_{0(-)}\chi_{0(-)} = -1$, и состояние соответствует движению частиц отрицательного заряда. Такие решения будем кратко называть *отрицательными решениями*. Они соответствуют отрицательной нормировке в (55,16).

В нерелятивистском приближении $E_p \approx Mc^2 + \frac{p^2}{2M}$, и волновые функции имеют следующий порядок величины:

$$\left.\begin{aligned}&\varphi_{0(+)} \sim 1, \quad |\chi_{0(+)}| \sim \left(\frac{p}{2Mc}\right)^2 = \left(\frac{v}{2c}\right)^2 \ll 1,\\ &\varphi_{0(-)} \sim \left(\frac{p}{2Mc}\right)^2 = \left(\frac{v}{2c}\right)^2 \ll 1, \quad \chi_{0(-)} \sim 1.\end{aligned}\right\} \tag{55,21}$$

Таким образом, в нерелятивистском приближении для положительных зарядовых состояний $\varphi_{0(+)} \gg \chi_{0(+)}$, а для отрицательных состояний $\varphi_{0(-)} \ll \chi_{0(-)}$.

Из (55,17), (55,19) и (55,20) следует, что если функция

$$\Psi=\begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix} \tag{55,22}$$

соответствует решениям с положительным знаком заряда, то функция

$$\Psi_c=\begin{pmatrix}\chi^*\\ \varphi^*\end{pmatrix} \tag{55,23}$$

будет соответствовать решениям с отрицательным знаком заряда, и наоборот, если Ψ — решение для отрицательного заряда, то Ψ_c — решение для положительного заряда. Решение (55,23) называют *зарядово сопряженным* решением по отношению к (55,22). Связь между этими решениями определяется соотношением $\Psi_c = \tau_1\Psi^*$. Преобразование $\Psi \to \Psi_c$ сопровождается преобразованиями

$$\varphi_0(+) \to \chi_0(-), \quad \chi_0(+) \to \varphi_0(-), \quad p \to -p \quad \text{и} \quad \varepsilon \to -\varepsilon.$$

Если состояние движения некоторой частицы описывается функцией Ψ, то частицы, соответствующие зарядово сопряженной функции Ψ_c, называются *античастицами*. Например, если π^--мезон назвать частицей, то π^+-мезон будет античастицей. Операция зарядового сопряжения переводит частицы в античастицы и наоборот, поэтому зарядовое сопряжение иногда называют *сопряжением частица — античастица*.

Если частица тождественна со своей античастицей, то она называется *нейтральной частицей*. Частицы и античастицы могут отличаться не только знаком электрического заряда, но и другими величинами (например, магнитным моментом, нуклонным зарядом и т. д.). При операции зарядового сопряжения все эти величины меняют знак. Частицы, не имеющие электрического заряда, не всегда являются *истинно нейтральными*. Например, π^0-мезон и фотон являются истинно нейтральными частицами, нейтрон и нейтрино не являются истинно нейтральными частицами. Волновые функции истинно нейтральных частиц нулевого спина должны удовлетворять равенству

$$\Psi_c \equiv \tau_1\Psi^* = \alpha\Psi, \quad \text{где} \quad |\alpha| = 1. \tag{55,24}$$

Двукратное применение операции зарядового сопряжения эквивалентно тождественному преобразованию. Следовательно, должно выполняться равенство $\alpha^2 = 1$, или $\alpha = \pm 1$. Итак, возможны два типа истинно нейтральных частиц: а) нейтральные частицы *положительной зарядовой четности*, для которых $\alpha = 1$; б) нейтральные частицы *отрицательной зарядовой четности*, для

которых $\alpha = -1$. Волновые функции таких частиц удовлетворяют соответственно равенствам

$$\Psi_c \equiv \tau_1 \Psi^* = \Psi \quad \text{или} \quad \varphi = \chi^*; \tag{55,25}$$

$$\Psi_c \equiv \tau_1 \Psi^* = -\Psi \quad \text{или} \quad \varphi = -\chi^*. \tag{55,26}$$

Подставляя (55,25) и (55,26) в (55,8), находим условия, которым удовлетворяют волновые функции (уравнения второго порядка по времени) для нейтральных частиц:

$$\psi_n \equiv (\varphi + \varphi^*) = \psi_n^* \tag{55,27}$$

для частиц с положительной зарядовой четностью;

$$\psi_0 \equiv i(\varphi - \varphi^*) = \psi_0^*. \tag{55,28}$$

для частиц с отрицательной зарядовой четностью.

Итак, нейтральные частицы описываются действительными волновыми функциями.

Зарядовая четность нейтральных частиц определяется на опыте при исследовании их взаимодействий с другими частицами. Например, нейтральные пионы (π_0-мезоны) являются частицами с положительной зарядовой четностью. Фотоны (кванты электромагнитного поля) являются частицами отрицательной зарядовой четности. Отрицательная зарядовая четность фотонов следует из того факта, что потенциалы электромагнитного поля меняют знак при зарядовом сопряжении, которое меняет знак электрических зарядов. Положительная зарядовая четность π_0-мезонов следует из экспериментального факта распада π_0-мезона на два фотона.

§ 56*. Свободное движение частицы с нулевым спином в представлении Фешбаха — Вилларса

Из равенств (55,18) и (55,20) следует, что состояния движения, соответствующие определенному знаку заряда, изображаются двумя компонентами φ и χ, удовлетворяющими системе уравнений (55,9) первого порядка по времени. В нерелятивистском приближении в каждом зарядовом состоянии одна из этих компонент значительно больше другой и приближенно волновая функция сводится только к одной компоненте. Например, для состояний с положительным зарядом $\varphi_{0(+)} \gg \chi_{0(+)}$.

Можно, однако, перейти к такому представлению (Фешбах и Вилларс [36]), в котором при свободном движении с определенным импульсом каждому из зарядовых состояний будет соответствовать только одна функция при любых по абсолютной величиие импульсах частиц. Переход к новому представлению (Ф — *представление*), волновые функции которого будем

обозначать буквой Φ, осуществляется матрицей

$$U = \frac{(E_p + Mc^2) + \tau_1 (E_p - Mc^2)}{2\sqrt{Mc^2 E_p}}, \tag{56,1}$$

где $E_p = c\sqrt{p^2 + M^2c^2}$. Матрица U не унитарна в обычном смысле, так как

$$U^{-1} = \tau_3 U^+ \tau_3 = \frac{(E_p + Mc^2) - \tau_1 (E_p - Mc^2)}{2\sqrt{Mc^2 E_p}}. \tag{56,2}$$

Однако преобразование функций

$$\Phi = U\Psi \quad \text{и} \quad \Phi^+ = \Psi^+ U^+ \tag{56,3}$$

оставляет неизменной нормировку (55,16) функций уравнения К — Г, т. е.

$$\int \Psi^+ \tau_3 \Psi \, d\tau = \int \Phi^+ \tau_3 \Phi \, d\tau. \tag{56,4}$$

В соответствии с (56,4) можно назвать *обобщенным скалярным произведением* или Φ-*произведением* двух функций Ψ и Ψ' интеграл

$$\langle \Psi \mid \Psi' \rangle_\Phi \equiv \int \Psi^+ \tau_3 \Psi' \, d\tau.$$

Далее назовем Φ-*унитарным* любой оператор $\hat{A}$, не изменяющий Φ-произведения, т. е. удовлетворяющий равенству

$$\langle \Psi \mid \Psi' \rangle_\Phi = \langle A\Psi \mid A\Psi' \rangle_\Phi.$$

Оператор A является Φ-унитарным, если выполняется операторное равенство

$$A^{\#} \equiv \tau_3 A^+ \tau_3 = A^{-1}. \tag{56,4а}$$

Если Φ-унитарный оператор коммутирует с τ_3, то он является унитарным и в обычном смысле.

Средний заряд в состоянии Ψ определяется интегралом

$$Q = e \int \Psi^+ \tau_3 \Psi \, d\tau.$$

Как будет показано в § 139, средняя энергия в состоянии Ψ выражается интегралом вида

$$E = \int \Psi^+ \tau_3 H_f \Psi \, d\tau.$$

Это правило можно распространить на вычисление среднего значения любого оператора

$$\langle L \rangle = \int \Psi^+ \tau_3 \hat{L} \Psi \, d\tau.$$

Условие действительности среднего значения требует выполнения равенства

$$\int \Psi^{\dagger}\tau_3\hat{L}\Psi\, d\tau = \left(\int \Psi^{\dagger}\tau_3\hat{L}\Psi\, d\tau\right)^{\dagger}.$$

Это условие выполняется, если

$$\hat{L}^{\ddagger} = \tau_3\hat{L}^{\dagger}\tau_3 = \hat{L}.$$

Последнее равенство можно назвать *обобщенным условием эрмитовости* оператора. Если оператор эрмитов в обычном смысле и коммутирует с τ_3, то он эрмитов и в обобщенном смысле. Оператор Гамильтона (55,13) удовлетворяет обобщенному условию эрмитовости, т. е. $H_f^{\ddagger} = H_f$.

При преобразовании функций (56,3) все операторы изменяются по правилу

$$\hat{L}_{\Phi} = U\hat{L}U^{-1}. \tag{56,5}$$

Производя в соответствии с правилом (56,3) преобразование функции

$$\Psi_{(+)} = V^{-1/2}\begin{pmatrix}\varphi_{0\,(+)}\\ \chi_{0\,(+)}\end{pmatrix}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{px} - E_p t)\right\}, \tag{56,6}$$

изображающей состояния с положительным зарядом, находим при учете (55,18), функцию в Ф-представлении

$$\Phi_{p\,(+)} = V^{-1/2}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{px} - E_p t)\right\}. \tag{56,7}$$

Преобразование функции

$$\Psi_{(-)} = V^{-1/2}\begin{pmatrix}\varphi_{0\,(-)}\\ \chi_{0\,(-)}\end{pmatrix}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{px} + E_p t)\right\},$$

изображающей состояния с отрицательным зарядом, приводит к функции в Ф-представлении

$$\Phi_{p\,(-)} = V^{-1/2}\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{px} + E_p t)\right\}. \tag{56,8}$$

Если $V = L^3$, то импульс в (56,7) и (56,8) пробегает дискретные значения

$$p_i = \frac{2\pi\hbar n_i}{L}, \quad n_i = 0, 1, \ldots; \quad i = 1, 2, 3. \tag{56,9}$$

В представлении Фешбаха — Вилларса оператор Гамильтона (55,13) свободного движения частицы спина 0 с определенным значением импульса p изображается простой диагональной матрицей

$$H_{\Phi} = UH_fU^{-1} = \tau_3E_p. \tag{56,10}$$

Таким образом, уравнение (55,12) в представлении Фешбаха — Вилларса имеет вид

$$i\hbar\frac{\partial\Phi_{p\lambda}}{\partial t}=\tau_3 E_p\Phi_{p\lambda}, \tag{56,11}$$

где $\lambda=+$ для состояний с положительным зарядом (56,7) и $\lambda=-$ для состояний с отрицательным зарядом (56,8).

Функции $\Phi_{p\lambda}$ образуют полную ортонормированную систему

$$\int\Phi^{\dagger}_{p'\lambda'}\tau_3\Psi_{p\lambda}\,d\tau=\lambda\delta_{p'p}\delta_{\lambda'\lambda}, \tag{56,12}$$

где λ', $\lambda=+,-$; p', p пробегают значения, определяемые соотношениями (56,9).

В состоянии свободного движения одна частица имеет определенное значение электрического заряда. Однако уравнение (56,11) допускает и такие состояния, в которых одновременно имеются частицы обоих типов зарядов ($\lambda=+,-$). Такие состояния будут описываться волновыми функциями Φ, представляющими линейную суперпозицию состояний $\Phi_{p\lambda}$, т. е.

$$\Phi=\sum_{p,\lambda}a_{p\lambda}\Phi_{p\lambda}=\sum_{p}(a_{p+}\Phi_{p+}+a_{p-}\Phi_{p-}). \tag{56,13}$$

Пользуясь условием ортогональности (56,12), легко показать, что

$$a_{p\lambda}=\lambda\int\Phi^{\dagger}_{p\lambda}\tau_3\Phi\,d\tau. \tag{56,14}$$

Из условия нормировки функции Φ тогда следует

$$e\int\Phi^{\dagger}\tau_3\Phi\,d\tau=e\sum_{p}(|a_{p+}|^2-|a_{p-}|^2)=\pm Ne,$$

где $\pm Ne$ — полный заряд системы (N может равняться и 1), $e\sum\limits_{p}|a_{p+}|^2$ — суммарный заряд всех частиц с положительным знаком заряда, $e\sum\limits_{p}|a_{p-}|^2$ — полный заряд всех частиц, имеющих отрицательный знак заряда.

§ 57*. Интегралы движения и собственные значения операторов в релятивистской теории частицы нулевого спина

В релятивистской теории частиц нулевого спина, так же как и в нерелятивистской теории (см. § 31), изменение состояний с течением времени характеризуется волновыми функциями

$$\Psi(\xi,\ t)=\begin{pmatrix}\varphi(\xi,\ t)\\ \chi(\xi,\ t)\end{pmatrix}, \tag{57,1}$$

зависимость которых от времени определяется уравнением

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\xi, t) = H_f\Psi(\xi, t), \tag{57,2}$$

где H_f — оператор Гамильтона.

Оператор Гамильтона для случая свободного движения в обычном представлении был определен выражением (55,13). Операторы Гамильтона для частицы, находящейся под влиянием внешнего поля, будут указаны в следующем параграфе. Уравнение (57,2) позволяет вычислить значение функции (57,1) в любой момент времени t, если известно значение этой функции в момент времени $t = 0$. Изменение состояния с течением времени можно описать и с помощью преобразования

$$\Psi(\xi, t) = S(t)\Psi(\xi, 0), \tag{57,3}$$

где оператор преобразования

$$S(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_f t\right) \tag{57,4}$$

удовлетворяет условию Ф-унитарности

$$S^{\#}(t) = \tau_3 S^{\dagger}(t)\tau_3 = S^{-1}(t). \tag{57,5}$$

Наряду с указанным выше шредингеровским представлением изменения состояния с течением времени в релятивистской теории существует другое — гайзенберговское представление изменения состояний с течением времени, при котором волновые функции сохраняются неизменными, а операторы изменяются с течением времени. Переход от представления Шредингера к представлению Гайзенберга для функций и операторов осуществляется соответственно обобщенными унитарными преобразованиями

$$\Psi_{\Gamma}(\xi) = S^{-1}(t)\Psi(\xi, t), \tag{57,6}$$

$$\hat{F}_{\Gamma}(t) = S^{-1}(t)\hat{F}S(t). \tag{57,7}$$

где оператор преобразования $S(t)$ определен (57,4), а

$$S^{-1}(t) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}H_f t\right\}.$$

Из (57,7) следует (см., например, способ получения (31,8)) операторное уравнение

$$i\hbar\frac{d\hat{F}}{dt} = [\hat{F}, H_f], \tag{57,8}$$

которое по форме соответствует операторному уравнению (31,8) в нерелятивистской квантовой механике. Следствием (57,8) является утверждение, что физические величины F, операторы

которых F коммутируют с оператором H_f, являются интегралами движения, т. е. средние значения таких величин не меняются с течением времени в любом состоянии.

Одним из основных постулатов нерелятивистской квантовой механики является утверждение (см. § 8), что собственные значения операторов характеризуют результаты возможных измерений соответствующих величин в произвольном состоянии. Чтобы сохранить это утверждение в релятивистской теории надо изменить определение некоторых операторов. Покажем это на примере свободного движения частицы. Собственные значения и собственные функции оператора H_f для случая движения с определенным значением импульса вычисляются с помощью уравнения

$$H_f \Psi = \varepsilon \Psi, \tag{57,9}$$

где

$$H_f = (\tau_3 + i\tau_2)\frac{p^2}{2M} + Mc^2\tau_3.$$

Легко убедиться, что уравнение (57,9) имеет два решения

$$\Psi_\lambda(x) = \frac{1}{\sqrt{V}}\begin{pmatrix}\varphi_{0\lambda}\\ \chi_{0\lambda}\end{pmatrix}\exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right), \quad \lambda = +, -, \tag{57,10}$$

соответствующие собственным значениям

$$\varepsilon_\lambda = \lambda E_p, \tag{57,11}$$

если $\varphi_{0\lambda}$ и $\chi_{0\lambda}$ определены выражениями (55,18) и (55,20). Одно из этих собственных значений отрицательно:

$$\varepsilon_- = -c\sqrt{p^2 + M^2c^2},$$

следовательно, оно не может соответствовать энергии свободного движения частицы, которая всегда положительна.

В нерелятивистской квантовой теории собственные значения оператора Гамильтона играли двоякую роль: они определяли энергию стационарных состояний и зависимость волновых функций от времени. В релятивистской теории собственные значения оператора Гамильтона также определяют зависимость волновых функций от времени. Так, в соответствии с (57,3) имеем

$$\Psi_\lambda(x, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_f t\right)\Psi_\lambda(x) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\lambda E_p t\right)\Psi_\lambda(x).$$

Однако энергия стационарных состояний всегда положительна, т. е. энергия определяется собственными значениями оператора H_f только с точностью до знака. Действительно, энергия системы в стационарном состоянии совпадает со средним значением энергии, т. е.

$$E_\lambda = \langle E_\lambda \rangle = \int \Psi_\lambda^\dagger \tau_3 H_f \Psi_\lambda \, d\tau.$$

Учитывая далее равенства

$$H_f\Psi_\lambda = \varepsilon_\lambda\Psi_\lambda = \lambda E_p\Psi_\lambda$$

и

$$\int \Psi_\lambda^\dagger\tau_3\Psi_\lambda\, d\tau = \lambda,$$

находим

$$E_\lambda = \lambda\varepsilon_\lambda = |\,\varepsilon_\lambda\,| = E_p.$$

Таким образом, энергия стационарных состояний положительна как для $\lambda = 1$, так и для $\lambda = -1$.

В нерелятивистской теории связи между операторами соответствовали связям между классическими величинами. Например, согласно (17,5), связь между операторами скорости и импульса частицы соответствовала связи между скоростью и импульсом нерелятивистской механики. В релятивистской квантовой теории такое соответствие нарушается. Покажем это на примере оператора скорости. Используя (57,8) и (55,13), находим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[x,\ H_f] = (\tau_3 + i\tau_2)\frac{\hat{p}}{M}. \qquad (57,12)$$

Классическая же релятивистская теория приводит, как известно, к следующему соотношению:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c^2 p}{E}. \qquad (57,13)$$

Поскольку матрица $(\tau_3 + i\tau_2) = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$ имеет собственные значения, равные нулю, то и собственные значения оператора скорости (57,12) равны нулю. Здесь мы опять убеждаемся, что собственные значения оператора в релятивистской теории не всегда соответствуют возможным результатам измерения. Если бы все измерения скорости приводили к значению, равному нулю, то и средняя скорость во всех состояниях равнялась бы нулю. Таким образом, не все операторы нерелятивистской квантовой теории могут быть непосредственно перенесены в релятивистскую теорию, изучающую движение *одной частицы*. В § 53 уже отмечалось, что ряд операторов, например оператор координаты частицы, должен быть видоизменен. В нерелятивистской теории оператору координаты $\hat{x} = x$ частицы соответствует собственная функция $\delta(x - x')$, допускающая возможность локализации частицы около точки x' в сколь угодно малом объеме. В релятивистской квантовой теории возможность последовательного одночастичного описания ограничена. Понятие одной частицы можно сохранить только в том случае, когда исключается ее локализация (внешними полями) в объемах, меньших $\hbar/(Mc)$.

На математическом языке возможность сохранения понятня одной частицы в релятивистской теории сводится к требованию сохранення только тех операторов, которые не смешивают разные зарядовые состояния. Такие операторы будем иазывать четными, или одночастичными. Оператор $[\hat{F}]$ называют *четным*, если

$$[\hat{F}]\,\Psi_{(+)} = \Psi'_{(+)}, \quad [\hat{F}]\,\Psi_{(-)} = \Psi'_{(-)}. \tag{57,14}$$

Оператор $\{\hat{F}\}$ называют *нечетным*, если

$$\{\hat{F}\}\,\Psi_{(+)} = \Psi'_{(-)}, \quad \{\hat{F}\}\,\Psi_{(-)} = \Psi'_{(+)}. \tag{57,14а}$$

Оператор Гамильтоиа H_f и оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ являются четиыми операторами, т. е.

$$H_f = [H_f], \quad \hat{p} = [\hat{p}].$$

В общем случае любой оператор можно разложить иа четную и нечетную части

$$\hat{F} = [\hat{F}] + \{\hat{F}\},$$

или, другими словами, из любого оператора $\hat{F}$ можио выделить одночастичиую часть $[\hat{F}]$.

Чтобы более просто исследовать свойства четных и нечетных операторов, воспользуемся представлением Фешбаха — Вилларса (Ф-представление) с волновыми функциями, в которых иезависимой переменной является импульс частицы (p-представление).

В Ф-представлении волновые функции двух возможных знаков заряда определяются выражениями (56,7) и (56,8). Следовательно, четные операторы в Ф-представлении должны выражаться диагональными матрицами. Так, например, оператор Гамильтона, согласно (56,10), имеет вид

$$H_\Phi = [H_\Phi] = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} E_p. \tag{57,15}$$

Оператор импульса ($\hat{p} = p$) коммутирует с матрицей преобразования U, поэтому

$$p_\Phi = UpU^{-1} = p = [p]. \tag{57,16}$$

Поскольку в Ф-представлении четиый оператор выражается диагональной матрицей, то разбиенне любого оператора на четную и нечетную части выполняется простым путем; если

$$F_\Phi = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix}, \text{ то } [F_\Phi] = \begin{pmatrix} F_{11} & 0 \\ 0 & F_{22} \end{pmatrix}, \quad \{F\} = \begin{pmatrix} 0 & F_{12} \\ F_{21} & 0 \end{pmatrix}. \tag{57,17}$$

Перейдем к рассмотрению оператора координаты $\hat{x} = i\hbar\nabla_p$. Используя явный вид матрицы преобразования U (56,1), получаем оператор координиаты в Ф-представлении

$$\hat{x}_\Phi = U\,(i\hbar\nabla_p)\,U^{-1} = i\hbar\nabla_p - \frac{i\hbar p\tau_1}{2\,(p^2 + M^2c^2)}. \tag{57,18}$$

Оператор τ_1 нечетный, поэтому четной (или одночастичной) частью оператора координаты в Ф-представлении будет

$$[\hat{x}_\Phi] = i\hbar\nabla_p. \tag{57,19}$$

Из вида операторā (57,19) иепосредственно следует, что этот оператор канонически сопряжеи с оператором импульса. Используя явный вид четной

части оператора координаты (57,19) в p-представлении, можно вычислить по правилу (57,8) (учитывая (56,10)) производную по времени от этой величины

$$\frac{d}{dt}[\hat{x}_\Phi] = [\nabla_p, H_\Phi] = \tau_3 \frac{c^2 p}{E_p}. \qquad (57,20)$$

Собственные значения оператора (57,20) равны соответственно

$$\frac{c^2 p}{E_p}, \quad -\frac{c^2 p}{E_p}.$$

Следовательно, в состоянии с $\varepsilon = E_p$ связь между операторами производной по времени от $[\hat{x}]_\Phi$ и импульсом соответствует связи между скоростью и импульсом частицы в классической теории. Поэтому оператор $[\hat{x}_\Phi]$ можно назвать *одночастичным оператором координаты частицы.*

В Ф-представлении функции

$$\Phi_{x(+)}(p) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \exp\left(-\frac{ipx}{\hbar}\right) \qquad (57,21)$$

являются собственными функциями оператора (57,19), соответствующими индексу состояния x, индексу представления p и положительному заряду частицы.

Переход от Ф-представления к обычному представлению осуществляется преобразованием

$$\Psi_{x(+)}(p) = U^{-1}\Phi_{x(+)}(p).$$

Учитывая явный вид матрицы преобразования (56,1), находим собственную функцию оператора (57,19) в обычном p-представлении:

$$\Psi_{x(+)}(p) = \frac{(2\pi\hbar)^{-3/2}}{2\sqrt{Mc^2 E_p}} \begin{pmatrix} Mc^2 + E_p \\ Mc^2 - E_p \end{pmatrix} \exp\left(-\frac{ipx}{\hbar}\right). \qquad (57,22)$$

Переход от p-представления к x-представлению осуществляется стандартным путем (см. § 27):

$$\Psi_{x(+)}(x') = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \exp\left(\frac{ipx'}{\hbar}\right) \Psi_{x(+)}(p)\, d^3p.$$

Подставляя в это выражение значение (57,22), находим собственную функцию четной части оператора координаты (57,19) в x-представлении:

$$\Psi_{x(+)}(x') = \begin{pmatrix} A + B \\ A - B \end{pmatrix}, \qquad (57,23)$$

где

$$A = \frac{k_0^3}{4\pi^2 z} \int_0^\infty q\,(q^2+1)^{-1/4} \sin(qz)\, dq, \quad B = \frac{k_0^3}{4\pi^2 z} \int_0^\infty q\,(q^2+1)^{1/4} \sin qz\, dq.$$

Здесь

$$k_0 = \frac{Mc}{\hbar}, \quad z = k_0 |x - x'|.$$

Пользуясь формулой Бассета ([37], стр. 191)

$$\int_0^\infty \frac{\cos(zq)\, dq}{(q^2+1)^{\nu+1/2}} = \frac{z^\nu \sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} K_\nu(z),$$

где $K_\nu(z)$ — видоизмененная функция Бесселя второго рода, или функция Бассета, можно выразить интегралы, входящие в A и B, через производные от функций Бассета

$$\int_0^\infty q\,(q^2+1)^{-1/4}\sin(qz)\,dq = \frac{d}{dz}\left(\frac{d^2}{dz^2}-1\right)\left\{\frac{z^{5/4}\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{5}{4}\right)}K_{5/4}(z)\right\},$$

$$\int_0^\infty q\,(q^2+1)^{1/4}\sin(qz)\,dq = \frac{d}{dz}\left(\frac{d^2}{dz^2}-1\right)\left\{\frac{z^{1/4}\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)}K_{1/4}(z)\right\}.$$

Используя далее асимптотическое разложение функции Бассета ([37], стр. 226) при больших z

$$K_\nu(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}}\,e^{-z}\left[1+\frac{4\nu^2-1}{8z}+\ldots\right],$$

определим асимптотические значения A и B для больших значений z:

$$A \sim z^{-7/4}\exp(-z),\quad B \sim -z^{-9/4}\exp(-z),\quad z=\frac{Mc\,|x-x'|}{\hbar}.$$

Таким образом, собственные функции оператора среднего положения частицы не являются δ-функциями, а отличны от нуля в области пространства, линейные размеры которого ($z \sim 1$) порядка комптоновской длины волны частицы $\hbar/(Mc)$ [38].

§ 58. Взаимодействие частицы нулевого спина с электромагнитным полем

Из классической электродинамики известно, что переход от классической функции Гамильтона (энергии, выраженной через импульс) для свободного движения частицы

$$E = \sqrt{M^2c^4+c^2p^2}$$

к функции Гамильтона для частицы с зарядом e, движущейся в электромагнитном поле, определяемом потенциалами

$$A_\mu \equiv (A_1,\ A_2,\ A_3,\ iA_0), \tag{58,1}$$

можно осуществить преобразованием

$$p_\mu \to p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu, \quad \text{или} \quad \begin{cases} E \to E - eA_0, \\ \boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} - \dfrac{e}{c}\boldsymbol{A}. \end{cases} \tag{58,2}$$

Переход от квантового уравнения для свободного движения (54,6) к квантовому уравнению для движения заряженной частицы можно получить (по аналогии с классической физикой) из (54,6) путем преобразования

$$\hat{p}_\mu \to \hat{p}_\mu - \frac{e}{c}A_\mu = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{e}{c}A_\mu. \tag{58,3}$$

Таким образом, находим релятивистское волновое уравнение

$$\left\{\sum_{\mu}\left(\hat{p}_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)^2 + M^2c^2\right\}\psi = 0, \tag{58,4}$$

или в более подробной записи:

$$\frac{1}{c^2}\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - eA_0\right]^2\psi = \left[\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + M^2c^2\right]\psi. \tag{58,4а}$$

Функция ψ в (58,4) комплексна, так как заряженные частицы описываются только комплексными функциями.

Если умножить уравнение (58,4а) слева на ψ^* и вычесть из полученного уравнения ему комплексно сопряженное, то снова придем к уравнению непрерывности (54,7); при этом плотность электрического заряда и тока будет в присутствие электромагнитного поля определяться выражениями

$$\rho = \frac{ie\hbar}{2Mc^2}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right) - \frac{e^2A_0}{Mc^2}\psi^*\psi, \tag{58,5}$$

$$\boldsymbol{j} = \frac{e\hbar}{2Mi}\left(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*\right) - \frac{e^2\boldsymbol{A}}{Mc}\psi^*\psi. \tag{58,6}$$

Из ковариантной записи уравнения (58,4) следует, что наличие электромагнитных потенциалов не нарушает инвариантности уравнения по отношению к преобразованиям Лоренца. Как известно, одно и то же электромагнитное поле может быть описано потенциалами, отличающимися друг от друга *градиентным*, или *калибровочным*, *преобразованием* типа

$$A_\mu = A'_\mu + \frac{\partial}{\partial x_\mu}G,$$

где G — произвольная функция. Из равенства

$$\left(\hat{p}_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)e^{\frac{ieG}{\hbar c}}\psi' = e^{\frac{ieG}{\hbar c}}\left(\hat{p}_\mu - \frac{e}{c}A'_\mu\right)\psi'$$

следует, что если калибровочное преобразование потенциалов сопровождается унитарным фазовым преобразованием функций

$$\psi = \psi'\exp\left(\frac{ie}{\hbar c}G\right),$$

то вид уравнения (58,4) не меняется. Поскольку унитарное преобразование не отражается на физических свойствах системы, то можно утверждать, что уравнение (58,4) инвариантно относительно калибровочного преобразования потенциалов. Пользуясь калибровочным преобразованием потенциалов, всегда можно выбрать такие потенциалы, для которых

$$\frac{1}{c}\frac{\partial A_0}{\partial t} + \operatorname{div}\boldsymbol{A} = 0. \tag{58,7}$$

Осуществляя преобразование

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \varphi(\boldsymbol{r}, t) e^{-\frac{iMc^2}{\hbar} t}, \tag{58,8}$$

при условиях

$$\left| \hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right|, \quad |eA_0\varphi| \ll |Mc^2\varphi|,$$

находим

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eA_0\right)^2 \psi(\boldsymbol{r}, t) \approx$$

$$\approx e^{-\frac{iMc^2}{\hbar} t}\left[M^2c^4 - 2Mc^2eA_0 + 2Mc^2 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - ie\hbar \frac{\partial A_0}{\partial t}\right]\varphi;$$

далее,

$$\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 \psi(\boldsymbol{r}, t) \approx e^{-\frac{iMc^2t}{\hbar}}\left[\hat{\boldsymbol{p}}^2 - \frac{2e\boldsymbol{A}\hat{\boldsymbol{p}}}{c} + \frac{e^2}{c^2}\boldsymbol{A}^2 + \frac{ie\hbar}{c}\operatorname{div}\boldsymbol{A}\right]\varphi.$$

Подставляя полученные равенства в (58,4а), получаем, при условии (58,7), нерелятивистское уравнение Шредингера, описывающее движение частицы без спина в электромагнитном поле:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2M} - \frac{e}{Mc}\boldsymbol{A}\hat{\boldsymbol{p}} + \frac{e^2}{2Mc^2}\boldsymbol{A}^2 + eA_0\right)\varphi. \tag{58,9}$$

При исследовании стационарных состояний движения частицы в электромагнитном поле следует в (58,4а) положить

$$\psi(\boldsymbol{x}, t) = \psi(\boldsymbol{x}) \exp\left(-\frac{i\varepsilon}{\hbar} t\right). \tag{58,10}$$

Тогда функция $\psi(\boldsymbol{x})$ будет удовлетворять уравнению

$$\frac{1}{c^2}(\varepsilon - eA_0)^2 \psi(\boldsymbol{x}) = \left[\hat{\boldsymbol{p}}^2 - \frac{2e}{c}\boldsymbol{A}\hat{\boldsymbol{p}} + \frac{e^2}{c^2}\boldsymbol{A}^2 + M^2c^2\right]\psi(\boldsymbol{x}). \tag{58,11}$$

В стационарных состояниях (58,10) плотность электрического заряда принимает вид

$$\rho = \frac{e[\varepsilon - eA_0]}{Mc^2}\psi^*\psi.$$

При $\varepsilon = E > eA_0$ знак плотности заряда соответствует знаку заряда (e) частицы. Однако в области больших значений потенциальной энергии, когда $\varepsilon < eA_0$, знак ρ противоположен знаку e. Следовательно, в области очень сильных полей одночастичная интерпретация не может быть сохранена. Физический смысл изменения знака ρ в сильных полях может быть понят только на основе теории, описывающей поведение систем с переменным числом частиц, учитывающей процессы рождения и уничтожения частиц обоих знаков заряда пионов. В качестве примера использования уравнения (58,11) рассмотрим движение в кулоновском поле ядра отрицательно заряженной частицы, имеющей

спин, равный нулю. Эта задача возникает при исследовании движения пионов в поле атомных ядер. Такую систему называют *π-мезонным атомом*. Если пренебречь размерами ядра, то

$$eA_0 = -\frac{Ze^2}{r}, \quad \boldsymbol{A} = 0,$$

и уравнение (58,11) принимает для случая $\varepsilon = E > 0$ следующий вид:

$$\left[\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)^2 - M^2c^4 + \hbar^2c^2\nabla^2\right]\psi(x) = 0.$$

Переходя к сферическим координатам и рассматривая решения, соответствующие определенному значению орбитального момента частицы, можно написать

$$\psi(x) = \frac{1}{r} R_l(r)\, Y_{lm}(\theta\varphi), \quad l = 0,\ 1,\ 2, \ldots \tag{58,12}$$

При этом радиальная функция $R_l(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1) - Z^2\alpha^2}{r^2} + \frac{2Z\alpha E}{\hbar c r} - \frac{M^2c^4 - E^2}{\hbar^2c^2}\right] R_l(r) = 0,$$

где $\alpha = e^2/(\hbar c)$ — так называемая *постоянная тонкой структуры*.

Вводя обозначения

$$\beta^2 = \frac{4(M^2c^4 - E^2)}{\hbar^2c^2} \tag{58,13}$$

и новую переменную $\rho = \beta r$, можно преобразовать последнее уравнение к виду

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1) - Z^2\alpha^2}{\rho^2} - \frac{1}{4}\right] R_l = 0, \tag{58,14}$$

где

$$\lambda = \frac{2Z\alpha E}{\hbar c \beta} > 0. \tag{58,15}$$

Подставляя

$$R_l = \rho^{s+1} W(\rho)\, e^{-\frac{1}{2}\rho},$$

в (58,14), получим уравнение, определяющее функцию $W(\rho)$,

$$\rho\frac{d^2W}{d\rho^2} + (2s + 2 - \rho)\frac{dW}{d\rho} + (\lambda - s - 1)W = 0, \tag{58,16}$$

если

$$s(s+1) = l(l+1) - Z^2\alpha^2. \tag{58,17}$$

Уравнению (58,16) удовлетворяет вырожденная гипергеометрическая функция (см. мат. дополн. Г)

$$W(\rho) = F(-\lambda + s + 1,\ 2s + 2,\ \rho). \tag{58,18}$$

Чтобы функция R_l убывала при $\rho \to \infty$, необходимо, чтобы степенной ряд, изображаемый гипергеометрической фуикцией

(58,18), был полиномом конечной степени. Последнее условие выполняется, если $\lambda - s - 1 = \nu = 0, 1, 2, \ldots$, следовательно,

$$\lambda = \nu + s + 1.$$

Решая уравнение (58,17) относительно s и выбирая корень

$$s = -\frac{1}{2} + \sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}, \qquad (58,19)$$

обеспечивающий положительность λ (см. (58,15)), находим

$$\lambda = \nu + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 - (Z\alpha)^2}, \quad \nu, l = 0, 1, 2, \ldots \qquad (58,20)$$

Из (58,13) и (58,15) получаем, исключая β,

$$E = \frac{Mc^2}{\sqrt{1 + Z^2\alpha^2\lambda^{-2}}}. \qquad (58,21)$$

Вследствие малости постоянной тонкой структуры ($\alpha \sim 1/137$) параметр $Z\alpha$ для всех атомов (за исключением очень тяжелых) будет мал по сравнению с единицей. Подставляя (58,20) в (58,21) и разлагая в ряд по степеням $Z\alpha$, находим

$$E = Mc^2\left\{1 - \frac{Z^2\alpha^2}{2n^2} - \frac{Z^4\alpha^4}{2n^4}\left(\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4}\right) + \ldots\right\}, \qquad (58,22)$$

где $n = \nu + l + 1$ является главным квантовым числом.

Подставляя (58,22) в (58,13), имеем

$$\beta = \frac{2ZMe^2}{n\hbar^2}, \quad \text{если} \quad Z\alpha \ll 1. \qquad (58,23)$$

Первое слагаемое в (58,22) соответствует энергии покоя частицы. Второе слагаемое

$$-\frac{Mc^2Z^2\alpha^2}{2n^2} = -\frac{MZ^2e^4}{2\hbar^2n^2} = E_n^0$$

совпадает с энергией движения частицы массы M в кулоновском поле в нерелятивистском приближении (см. § 38). Третий член

$$\Delta E_{nl} = -\frac{E_n^0 Z^2\alpha^2}{n}\left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2}\right] \qquad (58,24)$$

определяет релятивистские поправки к энергии. Мы видим, что поправка к энергии (58,24) зависит от квантового числа l, что приводит к снятию вырождения, которое наблюдается в нерелятивистском приближении. Относительная величина расщепления уровней ns и np выражается формулой

$$\frac{E_{np} - E_{ns}}{E_n^0} = \frac{4Z^2\alpha^2}{3n}.$$

Следовательно, расщепление увеличивается с ростом Z и уменьшается с ростом главного квантового числа n. При $n = 1$ имеется только одно значение $l = 0$, и вырождение отсутствует. При $n = 2$ наблюдается наибольшее расщепление.

Система уровней, соответствующая разным значениям ΔE_{nl}, при одинаковом n называется *тонкой структурой*. При данном n «полная ширина тонкой структуры», т. е. расстояние между крайними уровнями ($l = n - 1$ и $l = 0$), равно

$$D = \frac{2MZ^4e^4}{\hbar^2 n^3} \alpha^2 \left(\frac{n-1}{2n-1}\right). \qquad (58{,}24а)$$

Рассмотрим далее поведение волновых функций (58,12) при $\rho \to 0$. При $l \neq 0$ и малых значениях заряда ядра $Z^2\alpha^2 \ll 1$, $s \approx l$ и волновые функции (58,12) обращаются в нуль при $\rho \to 0$ так же, как и волновые функции нерелятивистской теории (§ 38). При $l = 0$ волновые функции (58,12) сингулярны в начале координат. Однако при малых значениях $Z\alpha$ эта сингулярность очень слабая. Для атомов с большими значениями Z эта сингулярность уже значительна, и отличие релятивистских функций от нерелятивистских становится существенным.

Из (58,12) следует, что при малых $Z\alpha$ наиболее вероятное значение ρ в состоянии $1s$ равно 2. Тогда, учитывая (58,23), находим для наиболее вероятного значения радиуса

$$r_в = \frac{2}{\beta} = \frac{\hbar^2}{ZMe^2} = \frac{\mu}{M}\frac{a}{Z},$$

где боровский радиус $a \approx 0{,}5 \cdot 10^{-8}$ см, μ — масса электрона. Поскольку для π^--мезона $M \approx 270\,\mu$, то

$$r_в \approx \frac{2 \cdot 10^{-11}}{Z} \text{ см}.$$

Таким образом, уже для атомов с малыми значениями Z сравнительно велика вероятность пребывания π^--мезона внутри ядра. Следовательно, учет конечных размеров ядра, т. е. отличия электрического поля ядра от кулоновского, весьма существен при вычислении волновых функций и энергии π-мезонных атомов [39].

Если использовать гамильтонову форму (55,12) уравнения К — Г для свободного движения частицы нулевого спина, то переход (по правилу (58,3)) к уравнению, описывающему движение частицы в электромагнитном поле с потенциалами $\boldsymbol{A}$, A_0, сводится к замене оператора Гамильтона свободного движения

$$H_f^0 = (\tau_3 + i\tau_2)\frac{\hat{p}^2}{2M} + Mc^2\tau_3$$

оператором

$$H_f = H_f^0 + eA_0 - \frac{e(\tau_3 + i\tau_2)}{Mc}\hat{p}\boldsymbol{A} + \frac{e^2(\tau_3 + i\tau_2)}{2Mc^2}\boldsymbol{A}^2. \qquad (58{,}25)$$

При написании (58,25) было использовано условие калибровки потенциалов

$$\operatorname{div} \boldsymbol{A} = 0.$$

Если функция $\Psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$ удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ H_f^0 + eA_0 - \frac{e(\tau_3 + i\tau_2)}{Mc} \hat{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{A} + \frac{e^2(\tau_3 + i\tau_2)}{2Mc^2} \boldsymbol{A}^2 \right\} \Psi, \tag{58,26}$$

то зарядово сопряженная функция (55,23)

$$\Psi_c = \begin{pmatrix} \chi^* \\ \varphi^* \end{pmatrix} = \tau_1 \Psi^* \tag{58,27}$$

удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_c}{\partial t} = \left\{ H_f^0 - eA_0 - \frac{e(\tau_3 + i\tau_2)}{Mc} \hat{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{A} + \frac{e^2(\tau_3 + i\tau_2)}{2Mc^2} \boldsymbol{A}^2 \right\} \Psi_c,$$

которое получается из (58,26) при изменении знака импульса и заряда. В этом легко убедиться, умножив слева на матрицу τ_1 уравнение, комплексно сопряженное к уравнению (58,26), и использовав определение (58,27). Если, далее, $\rho = e\Psi^+\tau_3\Psi$, то плотность электрического заряда в зарядово сопряженном состоянии (58,27) будет равна

$$\rho_c = e\Psi_c\tau_3\Psi_c = -e\Psi^+\tau_3\Psi = -\rho.$$

Однако вектор плотности электрического тока (55,15) при переходе к зарядово сопряженному состоянию не меняет своего направления

$$\boldsymbol{j}_c = \boldsymbol{j}.$$

Это происходит потому, что зарядово сопряженное состояние Ψ_c отличается от состояния Ψ изменением знака заряда и изменением направления импульса.

§ 59. Релятивистское уравнение Дирака

В 1928 г. Дираку удалось найти релятивистское уравнение, которое оказалось пригодным для описания свойств электронов и других частиц, имеющих спин 1/2. При построении своего уравнения Дирак исходил из требования, чтобы уравнение движения приводило к уравнению непрерывности с положительно определенной плотностью вероятности. Вместо одной функции, используемой в нерелятивистской теории, Дирак ввел систему функций $\psi_\nu(\boldsymbol{r}, t)$, $\nu = 1, 2, \ldots$, определяющих плотность электрического заряда с помощью соотношения

$$\rho = e \sum_\nu \psi_\nu^* \psi_\nu. \tag{59,1}$$

Тогда из закона сохранения электрического заряда следует:

$$\frac{d}{dt}\int \rho\, d\tau = e\sum_{\nu}\int\left(\frac{\partial\psi_\nu^*}{\partial t}\psi_\nu + \psi_\nu^*\frac{\partial\psi_\nu}{\partial t}\right)d\tau = 0. \qquad (59,2)$$

Для выполнения соотношения (59,2) необходимо, чтобы значения производных $\frac{\partial\psi_\nu}{\partial t}$ определялись значениями функций в данный момент времени. Следовательно, функции ψ_ν должны удовлетворять уравнению первого порядка относительно производных по времени.

Не ограничивая общности, можно записать такую систему уравнений в виде

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\psi_\nu}{\partial t} + \sum\alpha_{\nu\mu}^{(k)}\frac{\partial\psi_\mu}{\partial x_k} + i\frac{mc}{\hbar}\sum\beta_{\nu\mu}\psi_\mu = 0, \qquad (59,3)$$

где m — масса частицы, c — скорость света, $\alpha_{\nu\mu}^{(k)}$ и $\beta_{\nu\mu}$ — постоянные, вообще говоря, комплексные коэффициенты. Здесь и в последующем знаки сумм указывают, что производится суммирование по индексам, встречающимся дважды. Латинские индексы k, l, ... пробегают значения 1, 2, 3. Греческие индексы ν, μ, ... пробегают целые положительные значения от 1 до некоторого n, которое будет определено ниже.

Постоянные коэффициенты $\alpha_{\nu\mu}^{(k)}$ и $\beta_{\nu\mu}$ в системе уравнений (59,3) определяются из следующих двух условий:

а) система уравнений должна приводить к уравнениям непрерывности для ρ;

б) каждая из функций ψ_ν в отдельности должна удовлетворять релятивистскому уравнению второго порядка (54,5) *).

Легко убедиться, что при выполнении условий

$$\alpha_{\nu\mu}^{(k)} = \alpha_{\mu\nu}^{*(k)}, \quad \beta_{\nu\mu} = \beta_{\mu\nu}^* \qquad (59,4)$$

из уравнения (59,3) следует уравнение непрерывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div} j = 0,$$

---

*) Аналогичное требование имеется в классической электродинамике, где шесть величин $\mathscr{E}_x$, $\mathscr{E}_y$, $\mathscr{E}_z$, $\mathscr{H}_x$, $\mathscr{H}_y$, $\mathscr{H}_z$, определяющих в пустоте электромагнитное поле, удовлетворяют уравнениям Максвелла (уравнениям первого порядка)

$$c\operatorname{rot}\mathscr{H} = \frac{\partial\mathscr{E}}{\partial t}, \quad c\operatorname{rot}\mathscr{E} = -\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial t}, \quad \operatorname{div}\mathscr{E} = \operatorname{div}\mathscr{H} = 0,$$

а каждая из них удовлетворяет волновому уравнению, например

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathscr{E}_x = 0.$$

если ρ определяется (59,1) а компоненты вектора плотности тока

$$j_k = ec \sum \psi_\nu^* \alpha_{\nu\mu}^{(k)} \psi_\mu. \tag{59,5}$$

Для упрощения записи перейдем к матричным обозначениям. Образуем из коэффициентов $\alpha_{\nu\mu}^{(k)}$ и $\beta_{\nu\mu}$ четыре матрицы

$$\alpha_k = (\alpha_{\nu\mu}^{(k)}), \quad \beta = (\beta_{\nu\mu}).$$

Тогда условия (59,4) сводятся к требованию, чтобы введенные четыре матрицы были эрмитовыми, что кратко записывается в виде

$$\alpha_k = \alpha_k^\dagger, \quad \beta = \beta^\dagger.$$

Далее все функции ψ_ν объединим в матрицу, имеющую один столбец

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}. \tag{59,6}$$

В результате действия матриц α_k и β на функцию Ψ получаем новую функцию

$$\Psi' = \alpha_k \Psi.$$

Компоненты функции Ψ' определяются по правилу умножения матриц:

$$\psi'_\nu = (\alpha_k \Psi)_\nu = \sum \alpha_{\nu\mu}^{(k)} \psi_\mu,$$

следовательно, матрицы (59,4) являются линейными эрмитовыми операторами, действующими на индексы функции ψ_ν, которые можно рассматривать как новые (внутренние) переменные, пробегающие дискретные значения.

Матрица, эрмитово сопряженная к (59,6), будет иметь только одну строчку:

$$\Psi^\dagger = (\psi_1^*, \ \psi_2^*, \ \ldots). \tag{59,7}$$

Используя (59,6), (59,7) и матрицы α_k, можно выражения (59,1) и (59,7) переписать в виде

$$\rho = e\Psi^\dagger \Psi = e \sum \psi_\nu^* \psi_\nu, \tag{59,8}$$

$$j_k = ec\Psi^\dagger \alpha_k \Psi = ec \sum \psi_\nu^* \alpha_{\nu\mu}^{(k)} \psi_\mu. \tag{59,9}$$

Три матрицы α_k можно объединить в одну векторную матрицу α, три компоненты которой совпадают с α_k. В этом случае век-

тор плотности тока принимает вид

$$j = ec\Psi^{+}\alpha\Psi. \tag{59,10}$$

В матричной форме записи система уравнений (59,3) сводится к одному уравнению

$$\left[\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \sum \alpha_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{imc}{\hbar}\beta\right]\Psi = 0. \tag{59,11}$$

Действуя на (59,11) оператором

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \sum \alpha_l \frac{\partial}{\partial x_l} - \frac{imc}{\hbar}\beta,$$

получаем уравнение

$$\left\{\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{1}{2}\sum (\alpha_k\alpha_l + \alpha_l\alpha_k)\frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_k} + \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\beta^2 - \right.$$
$$\left. - \frac{imc}{\hbar}\sum (\alpha_l\beta + \beta\alpha_l)\frac{\partial}{\partial x_l}\right\}\Psi = 0.$$

Это уравнение переходит в уравнение второго порядка

$$\left\{\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \sum \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right\}\Psi = 0$$

для каждой компоненты функции Ψ, если

$$\beta^2 = I, \quad \alpha_k\beta + \beta\alpha_k = 0, \quad \alpha_k\alpha_l + \alpha_l\alpha_k = 2\delta_{kl}. \tag{59,12}$$

Итак, матричное уравнение (59,11) удовлетворяет поставленным условиям а) и б), если матрицы β и α_k являются эрмитовыми матрицами, которые удовлетворяют перестановочным соотношениям (59,12).

Четыре независимые эрмитовы матрицы α_k и β могут удовлетворять соотношениям (59,4) и (59,12) только при условии, что они имеют не меньше четырех строк и четырех столбцов. Один из возможных вариантов выбора матриц α_k и β заключается в том, что полагают

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix}, \quad k = 1, 2, 3; \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \tag{59,13}$$

где матричными элементами являются *двумерные матрицы Паули*, или *спиновые матрицы*

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{59,14}$$

и

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad 0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Матрицы Паули удовлетворяют простым соотношениям

$$\sigma_k^2 = I, \quad \sigma_k\sigma_l = -\sigma_l\sigma_k = i\sigma_m, \tag{59,15}$$

где индексы k, l, m пробегают значения 1, 2, 3 в циклическом порядке. Любая квадратная матрица второго порядка может быть представлена в виде линейной комбинации спиновых матриц Паули и единичной матрицы.

Набор матриц (59,13) не является единственным. Легко убедиться, что матрицы

$$\alpha_k' = S\alpha_k S^{-1}, \quad \beta' = S\beta S^{-1},$$

получаемые из (59,13) с помощью произвольной унитарной (чтобы сохранить эрмитовость) матрицы S, также удовлетворяют соотношениям (59,12).

Все физические следствия матричного уравнения (59,11), называемого *уравнением Дирака*, не зависят от конкретного вида эрмитовых матриц β, α_k, удовлетворяющих соотношениям (59,12).

В соответствии с тем, что β и α_k являются четырехмерными матрицами, волновые функции Ψ также должны иметь только четыре компоненты. Следовательно, индексы ν и μ в уравнениях (59,3) должны пробегать значения 1, 2, 3, 4.

§ 60. Свободное движение частиц, описываемых уравнением Дирака

Матричному уравнению (59,11) можно придать вид уравнения Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H_D\Psi \tag{60,1}$$

с оператором Гамильтона, содержащим дираковские матрицы

$$H_D = c\alpha\hat{p} + mc^2\beta. \tag{60,2}$$

При записи уравнения в форме (61,1) время выделено явно и основным оператором является оператор Гамильтона H_D. Такая форма записи называется *гамильтоновой формой*. Она особенно удобна при исследовании стационарных состояний квантовых систем. В стационарных состояниях зависимость волновой функции от времени выражается формулой

$$\Psi(r, t) = \Psi(r)\exp\left(-i\frac{\varepsilon t}{\hbar}\right). \tag{60,3}$$

Подставляя (60,3) в (60,1), находим уравнение

$$\varepsilon\Psi(r) = H_D\Psi(r). \tag{60,4}$$

Величина ε в (60,4) определяет зависимость от времени полной волновой функции (60,3) в стационарных состояниях. Для многих приложений удобно выразить четырехкомпонентные функции (59,6) через две двухкомпонентные функции

$$\varphi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad \chi = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \tag{60,5}$$

с помощью равенства

$$\Psi(r) = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}. \tag{60,6}$$

Используя запись матриц (59,13) через двумерные матрицы (59,14), приведем уравнение (60,4) к системе двух матричных уравнений

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon\varphi &= c\hat{\sigma p}\chi + mc^2\varphi, \\ \varepsilon\chi &= c\hat{\sigma p}\varphi - mc^2\chi. \end{aligned}\right\} \tag{60,7}$$

Состояния с определенным значением импульса будут описываться системой уравнений

$$\left.\begin{aligned} (mc^2 - \varepsilon)\varphi + c\sigma p\chi &= 0, \\ c\sigma p\varphi - (mc^2 + \varepsilon)\chi &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{60,8}$$

Отличные от нуля решения этой системы уравнений имеют место только при равенстве нулю детерминанта, составленного из коэффициентов, стоящих при неизвестных функциях, т. е.

$$\begin{vmatrix} mc^2 - \varepsilon & c\sigma p \\ -c\sigma p & mc^2 + \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \tag{60,9}$$

Раскрывая детерминант (60,9) и учитывая операторное тождество *)

$$(\sigma A)(\sigma B) = AB + i\sigma[A \times B], \tag{60,10}$$

справедливое для двух произвольных, коммутирующих с σ операторов A и B, находим

$$m^2c^4 - \varepsilon^2 + c^2p^2 = 0,$$

или

$$\varepsilon = \pm E_p, \tag{60,11}$$

где

$$E_p = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$$

— энергия частицы. Двум знакам в (60,11) соответствуют два типа решений уравнения Дирака для состояний с различным

*) Тождество (60,10) легко доказать, если использовать свойства матриц Паули (59,14).

знаком у энергии в экспоненте, определяющей зависимость волновой функции от времени. Решения с $\varepsilon = E_p$ будем называть *положительными решениями* уравнения Дирака для свободного движения частицы, а решения с $\varepsilon = -E_p$ будем называть *отрицательными решениями*. Положительные решения иногда условно называют решениями, соответствующими «состояниям с положительной энергией». Отрицательные решения называют решениями, соответствующими «состояниям с отрицательной энергией». Последние названия были введены Дираком. Они имеют условный смысл и удобны для описания процессов рождения и уничтожения пар частиц (например, электронов и позитронов) на языке квантовых переходов *одной частицы* (см. § 65).

Введем знаковый оператор

$$\Lambda = \frac{H_D}{\sqrt{H_D^2}} = \frac{c\alpha\hat{p} + \beta mc^2}{c\sqrt{\hat{p}^2 + m^2c^2}}, \tag{60,12}$$

коммутирующий с оператором Гамильтона свободного движения. Оператор Λ эрмитов и унитарен, т. е.

$$\Lambda = \Lambda^+ = \Lambda^{-1}.$$

В импульсном представлении этот оператор имеет простой вид:

$$\Lambda = \frac{c\alpha p + \beta mc^2}{E_p}.$$

Поскольку $\Lambda^2 = 1$, то собственные значения оператора Λ равны $\lambda = \varepsilon/E_p = \pm 1$.

Собственное значение $\lambda = +1$ относится к положительным решениям, соответствующим $\varepsilon = E_p$. Собственное значение $\lambda = -1$ относится к отрицательным решениям, когда $\varepsilon = -E_p$.

Для свободного движения энергия E_p, импульс p и собственные значения λ оператора Λ являются интегралами движения и могут одновременно иметь определенные значения.

Если ε определяется из (60,11), то с помощью (60,8) можно одну двухкомпонентную функцию выразить через другую, например

$$\chi = \frac{c\sigma p}{mc^2 + \varepsilon}\varphi. \tag{60,13}$$

Для состояний с определенным значением импульса зависимость функции φ от координат выражается функцией $\exp\left(\frac{ipr}{\hbar}\right)$. Следовательно,

$$\varphi = N(2\pi\hbar)^{-3/2}\exp\left(\frac{ipr}{\hbar}\right), \quad u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix},$$

u — не зависящая от координат двухкомпонентная *спиновая функция*, на которую действуют матричные операторы σ. Эту

функцию обычно нормируют условием

$$u^\dagger u = u_1^* u_1 + u_2^* u_2 = 1,$$

относя оставшуюся часть нормировки к множителю N.

Итак, функция Дирака, соответствующая состояниям с определенными значениями импульса p, энергии E_p и знака у энергии λ, может быть записана в виде

$$\Psi_{p\lambda}(r) = N\begin{pmatrix} u \\ \dfrac{c\sigma p}{mc^2 + \lambda E_p} u \end{pmatrix} \frac{\exp \frac{ipr}{\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}. \qquad (60,14)$$

Чтобы функция (60,14) была нормирована условием

$$\int \Psi^\dagger_{p\lambda} \Psi_{p'\lambda'}\, d\tau = \delta_{\lambda\lambda'}\delta(p - p'),$$

надо положить

$$N = \left[\frac{mc^2 + \lambda E_p}{2\lambda E_p}\right]^{1/2}.$$

В нерелятивистском приближении для положительных решений

$$\varepsilon = E_p = mc^2 + E', \quad \text{где} \quad E' \ll mc^2;$$

поэтому из (60,13) следует

$$\chi = \frac{c\sigma p}{2mc^2 + E'}\varphi \approx \frac{\sigma p}{2mc}\varphi \ll \varphi. \qquad (60,15)$$

Таким образом, если скорость частицы мала по сравнению со скоростью света, то, согласно (60,15) и (60,5), две из четырех компонент волновой функции становятся малыми по сравнению с двумя другими. В связи с этим часто функции ψ_1, ψ_2 называют *большими функциями*, а ψ_3, ψ_4 — *малыми функциями*. Для состояний с $\varepsilon = -E$, которые соответствуют отрицательным решениям, наоборот, функции ψ_1 и ψ_2 являются малыми, а функции ψ_3 и ψ_4 являются большими.

Если в данном состоянии $\begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$ частица не обладает определенным значением импульса, то связь между малыми и большими компонентами в нерелятивистском приближении, согласно (60,7), может быть записана в виде

$$\chi \approx \frac{\sigma\hat{p}}{2mc}\varphi = -i\hbar\frac{\sigma\nabla\varphi}{2mc}.$$

Из (59,8) получаем приближенное выражение для плотности электрического заряда в этом состоянии

$$\rho = e(\varphi^\dagger\varphi + \chi^\dagger\chi) \approx e\varphi^\dagger\left(1 + \frac{\hat{p}^2}{4m^2c^2}\right)\varphi. \qquad (60,16)$$

Если учесть, что $\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}$, то плотность тока будет, согласно (59,9), определяться равенством

$$j = ce(\varphi^\dagger \sigma \chi + \chi^\dagger \sigma \varphi) \approx -\frac{ie\hbar}{2m}[\varphi^\dagger \sigma (\sigma \nabla \varphi) - (\nabla \varphi^\dagger \sigma)\sigma\varphi] =$$

$$= \frac{e\hbar}{2mi}(\varphi^\dagger \nabla \varphi - \varphi \nabla \varphi^\dagger) + \frac{e\hbar}{2m}\operatorname{rot}(\varphi^\dagger \sigma \varphi). \quad (60,17)$$

При получении (60,17) мы использовали равенства

$$\sigma(\sigma\nabla\varphi) = \nabla\varphi + i\operatorname{rot}(\sigma\varphi), \quad (\nabla\varphi^\dagger, \sigma)\sigma = \nabla\varphi^\dagger - i\operatorname{rot}(\sigma\varphi^\dagger),$$

которые легко получаются при учете соотношений (59,15). Первое слагаемое в (60,17) совпадает с нерелятивистским выражением плотности тока для частицы без спина, второе слагаемое учитывает спин частицы.

Покажем теперь, что, кроме знака ε/E_p, состояния свободного движения частицы с определенным значением импульса могут различаться значениями другой физической величины, которая, как будет показано ниже, обусловлена наличием спина у частицы. Для этого введем оператор

$$\frac{\hbar}{2}\Sigma p, \quad (60,18)$$

где

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}.$$

Оператор (60,18) коммутирует с оператором Гамильтона (60,2) свободного движения, поэтому соответствующая ему физическая величина является интегралом движения. Поскольку при свободном движении импульс p является интегралом движения, то интегралом движения будет и физическая величина, соответствующая оператору

$$\frac{\hbar}{2}\Sigma_z \equiv \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (60,19)$$

если ось z выбрана вдоль направления импульса.

В дальнейшем мы будем пользоваться буквой σ для изображения как двухрядных, так и четырехрядных матриц Σ, которые образуются из двухрядных матриц σ.

В § 29 отмечалось, что собственные значения операторов, задаваемых в виде диагональных матриц, совпадают со значениями диагональных элементов. Таким образом, собственные

значения оператора (60,19) равны $\pm\hbar/2$. Собственные функции этого оператора, соответствующие собственным значениям $\hbar/2$ и $-\hbar/2$, могут быть представлены в виде (60,4) со спиновыми функциями

$$u_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad u_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{60,20}$$

Говорят, что в состоянии u_1 спин частицы направлен вдоль импульса, т. е. $\sigma p = p$. В состоянии u_2 спин частицы направлен против импульса, т. е. $\sigma p = -p$. Следовательно, в состояниях, описываемых спиновыми функциями (60,20), проекция спина имеет определенное значение. Возможны, конечно, состояния, в которых проекция спина не имеет определенного значения. Этим состояниям соответствуют спиновые функции

$$u = a_1 u_1 + a_2 u_2.$$

В общем случае спиновые функции изображаются двумерными одностолбцовыми матрицами или функциями от переменной, пробегающей только два значения.

Итак, из анализа решений уравнения Дирака для свободного движения частицы с определенным импульсом мы пришли к заключению, что это уравнение описывает частицы, характеризующиеся некоторой величиной — *спином*, проекции которой на направление движения принимают только два значения $\pm\hbar/2$. О таких частицах говорят, что они имеют спин, равный 1/2. К этим частицам относятся электроны, мюоны, протоны, нейтроны, нейтрино. Физический смысл спина этих частиц будет определен ниже (см. § 62).

Волновые функции состояний с определенным значением импульса, направленным вдоль оси z, определенным знаком λ (1 или -1) и проекцией спина s_z ($1/2$ или $-1/2$) можно кратко записать в виде

$$\Psi_{p,\,\lambda,\,s_z}. \tag{60,21}$$

Фуикции (60,21) удовлетворяют соотношениям ортогональности и нормировки, которые выражаются равенствами

$$\int \Psi^{\dagger}_{p',\,\lambda',\,s_z'} \Psi_{p,\,\lambda,\,s_z}\, d\tau = \delta_{\lambda\lambda'}\delta_{s_z s_z'}\delta(p'-p).$$

Произвольное состояние с определенным знаком λ может быть записано в виде

$$\Psi_\lambda = \sum_{s_z} \int A(p)\, \Psi_{p\lambda s_z}\, d^3p. \tag{60,22}$$

Учитывая, что $H_D\Psi_{p\lambda}=\lambda E_p\Psi_{p\lambda}$, легко определить действие оператора Λ на функцию (60,22):

$$\Lambda\Psi_\lambda=\sum_{s_z}\int\frac{A(p)H_D}{E_p}\Psi_{p\lambda s_z}d^3p=\lambda\Psi_\lambda. \qquad (60,23)$$

С помощью оператора Λ можно образовать проекционные операторы

$$\left.\begin{aligned}\Pi_+&=\tfrac{1}{2}(1+\Lambda),\\ \Pi_-&=\tfrac{1}{2}(1-\Lambda),\end{aligned}\right\}$$

которые обладают простыми свойствами:

$$\Pi_+\Psi_+=\Psi_+,\quad \Pi_+\Psi_-=0,$$
$$\Pi_-\Psi_+=0,\quad \Pi_-\Psi_-=\Psi_-.$$

Таким образом, при действии оператора Π_+ (Π_-) на произвольную функцию Дирака из нее выделяется часть, соответствующая положительным (отрицательным) состояниям.

По аналогии со случаем частиц нулевого спина операторы, действующие на функцию Дирака, легко разложить на четную и нечетную части. Так как все положительные функции ортогональны ко всем отрицательным функциям, то средние значения всех нечетных операторов в состояниях, соответствующих определенному знаку λ, всегда равны нулю. Последовательная одночастичная теория должна использовать либо решения, соответствующие положительным состояниям ($\lambda=1$), либо решения, соответствующие отрицательным состояниям ($\lambda=-1$). Поэтому в последовательной одночастичной теории все физические величины должны выражаться через четные («одночастичные») операторы *). При выполнении этого условия, как будет показано ниже, связи между операторами (и средними значениями физических величин) релятивистской квантовой теории одной частицы будут аналогичны связям между соответствующими величинами классической теории.

Определим правила выделения из операторов теории Дирака четной и нечетной частей. Предположим, что оператор a может быть представлен в виде

$$a=[a]+\{a\},$$

*) Следует, однако, иметь в виду, что из-за эффектов взаимодействия с другими полями и вакуумом представление о релятивистском движении одной частицы не может быть сохранено. В связи с этим последовательная квантовая теория движения одной частицы может дать приближенное описание только таких явлений, в которых эффекты рождения реальных и виртуальных частиц мало существенны, т. е. явлений, протекающих при малых энергиях и в малых внешних полях.

где $[a]$ — четная, а $\{a\}$ — нечетная часть оператора a. Тогда по определению знакового оператора Λ (60,23) и четного и нечетного операторов имеем

$$a\Psi_+ = [a]\Psi_+ + \{a\}\Psi_+,$$
$$a\Psi_- = [a]\Psi_- + \{a\}\Psi_-,$$
$$\Lambda a\Lambda\Psi_+ = \Lambda a\Psi_+ = [a]\Psi_+ - \{a\}\Psi_+,$$
$$\Lambda a\Lambda\Psi_- = -\Lambda a\Psi_- = [a]\Psi_- - \{a\}\Psi_-.$$

Из полученных равенств находим

$$[a] = \frac{1}{2}(a + \Lambda a\Lambda), \tag{60,24}$$

$$\{a\} = \frac{1}{2}(a - \Lambda a\Lambda). \tag{60,25}$$

Легко убедиться, что оператор Гамильтона свободного движения H_D и оператор импульса являются четными операторами. Используя (60,24) и явный вид оператора Λ (60,12), можно, например, вычислить четную часть матрицы $\boldsymbol{\alpha}$:

$$[\boldsymbol{\alpha}] = \frac{c\boldsymbol{p}H_D}{E_p^2} = \frac{c\boldsymbol{p}}{E_p}\Lambda. \tag{60,26}$$

Таким же образом находим, что четная часть матрицы β равна

$$[\beta] = \frac{mc^2}{E_p}\Lambda.$$

Как уже отмечалось в § 53, понятие «одночастичной» координаты частицы и соответствующего оператора $\hat{\boldsymbol{x}}$ в релятивистской теории одной частицы должно быть изменено. К этому же заключению можно прийти, вычислив оператор скорости частицы со спином 1/2. Согласно § 31, при учете явного вида оператора Гамильтона (60,2) уравнения Дирака, имеем

$$\frac{d\hat{\boldsymbol{x}}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\boldsymbol{x}, H_D] = c\boldsymbol{\alpha}. \tag{60,27}$$

Поскольку собственные значения оператора $\boldsymbol{\alpha}$ равны ± 1, то мы приходим к парадоксальному результату, что собственные значения абсолютной величины скорости частицы со спином 1/2 всегда равны скорости света. Далее, поскольку матрицы α_1, α_2, α_3 не коммутируют между собой, то и компоненты оператора скорости (60,27) не коммутируют между собой. Легко, однако, видеть, что четная часть оператора (60,27) для положительных решений выражается через оператор импульса равенством, соответствующим связи между скоростью и импульсом в

классической релятивистской теории. Действительно, используя (60,26), имеем

$$\left[\frac{d\hat{x}}{dt}\right] = c[\alpha] = \frac{c^2 p\Lambda}{E_p}. \qquad (60,28)$$

Следовательно, оператор скорости равен c^2p/E_p для положительных решений и $-c^2p/E_p$ для отрицательных решений.

Равенство (60,28) наводит на мысль, что в качестве «одночастичного» оператора координаты в квазирелятивистской квантовой теории одной частицы со спином $^1/_2$ можно взять четную часть оператора $\hat{x} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p}$. Для выделения четной части оператора $\hat{x}$ воспользуемся соотношением

$$\Lambda\hat{x}_k - \hat{x}_k\Lambda = -i\hbar\frac{\partial\Lambda}{\partial p_k}.$$

Тогда легко получить, что

$$[\hat{x}] = \frac{1}{2}(\hat{x} + \Lambda\hat{x}\Lambda) = \hat{x} + \frac{i\hbar c\Lambda\alpha}{2E_p} - \frac{i\hbar c^2 p}{2E_p^2}. \qquad (60,29)$$

Последнее слагаемое в (60,29) не меняется с течением времени. Изменение первого слагаемого выражается операторным равенством (60,27). Изменение второго слагаемого в (60,29) легко определить, если учесть соотношение

$$H_D\alpha + \alpha H_D = 2cp;$$

тогда имеем

$$i\hbar\frac{d\alpha}{dt} = [\alpha, H_D] = 2(cp - H\alpha) = 2(\alpha H - cp) = \\ = 2mc^2\alpha\beta + 2ic[\sigma \times p]. \qquad (60,30)$$

Амплитуда изменения $[\hat{x}]$, обусловленного вторым быстро осциллирующим (с частотой $2mc^2/\hbar$) слагаемым, по порядку величины будет равна комптоновской длине волны частицы, так как

$$\left|\frac{i\hbar c\Lambda}{E_p}\right| \sim \frac{\hbar}{mc}.$$

В связи с этим собственные функции оператора координаты частицы $[\hat{x}]$ уже не являются δ-функциями, как это было для оператора $\hat{x}$ нерелятивистской теории, а «размазаны» по области порядка комптоновской длины волны частицы.

Учитывая (60,27) и (60,30), находим

$$\frac{d[\hat{x}]}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[[\hat{x}], H_D] = c\alpha + \frac{c^2 p\Lambda}{E_p} - \frac{c\Lambda H_D\alpha}{E_p} = \frac{c^2 p\Lambda}{E_p},$$

что совпадает с (60,28).

Итак, в релятивистской теории для сохранения приближенного представления о движении *одной частицы* в качестве оператора координаты частицы следует брать оператор $[\hat{x}]$, который иногда называют *оператором среднего положения частицы* (усредненного по объему, линейные размеры которого порядка комптоновской длины волны частицы).

§ 61*. Ковариантная запись уравнения Дирака

Для исследования свойств преобразований волновых функций Дирака и билинейных комбинаций, составленных из этих функций, удобно переписать матричное уравнение (59,11) в более симметричном виде относительно пространственных и временных переменных. Для этого введем четыре координаты $x_\mu = (\boldsymbol{x}, ict)$ и новые матрицы $\gamma_\mu = (\boldsymbol{\gamma}, \gamma_4)$, выражающиеся через матрицы $\boldsymbol{\alpha}$ и β с помощью соотношений

$$\boldsymbol{\gamma} = -i\beta\boldsymbol{\alpha} = i\begin{pmatrix} 0 & -\boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_4 = \beta. \tag{61,1}$$

Новые матрицы γ_μ являются эрмитовыми. Они удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu = 2\delta_{\nu\mu}, \qquad \mu, \nu = 1, 2, 3, 4. \tag{61,2}$$

Умножая (59,12) на $-\hbar\beta$ и используя приведенные выше матрицы γ_μ, можно записать это уравнение в ковариантной форме

$$\left(\sum \gamma_\mu \hat{p}_\mu - imc\right)\Psi = 0, \quad \hat{p}_\mu = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\mu}. \tag{61,3}$$

Конкретный вид матриц γ_μ, входящих в (61,3), не имеет существенного значения. Необходимо только, чтобы они удовлетворяли перестановочным соотношениям (61,2). Допустим, что наряду с матрицами γ_μ имеется другая совокупность матриц γ'_μ, также удовлетворяющих перестановочным соотношениям (61,2). Как показано Паули [40], в этом случае всегда имеется такая несингулярная унитарная матрица S, которая преобразует одну совокупность матриц в другую, т. е.

$$\gamma'_\mu = S\gamma_\mu S^{-1}. \tag{61,4}$$

Согласно общей теории унитарных преобразований (см. § 31), если одновременно с преобразованием матриц (61,4) провести преобразование функций

$$\Psi' = S\Psi,$$

то уравнение Дирака остается неизменным. В этом можно убедиться и непосредственно, если подставить значения штрихованных матриц и функций в уравнение Дирака

$$\left(\sum \gamma'_\mu \hat{p}_\mu - imc\right)\Psi' = 0$$

и умножить полученное уравнение слева на S^{-1}.

Перепишем уравнение (61,3), отделив временную производную

$$\left(\gamma_4 \frac{\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} + i\hbar\gamma\nabla + imc\right)\Psi = 0.$$

Тогда уравнение, эрмитово сопряженное к данному, можно записать в виде

$$\Psi^\dagger\left(\gamma_4 \frac{\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} - i\hbar\gamma\nabla - imc\right) = 0,$$

если условиться, что на функцию $\Psi^\dagger$ действуют операторы, стоящие справа от нее. Умножая это уравнение справа на матрицу γ_4 и «перенося» ее с использованием перестановочных соотношений (61,2) через операторы, стоящие в круглых скобках, получаем уравнение

$$\Psi^\dagger\gamma_4\left(\gamma_4 \frac{\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} + i\hbar\gamma\nabla - imc\right) = 0.$$

Если ввести функцию

$$\overline{\Psi} = \Psi^\dagger\gamma_4, \tag{61,5}$$

называемую функцией *дираковски сопряженной* относительно Ψ, то последнее уравнение можно записать в компактной форме

$$\overline{\Psi}\left(\sum \gamma_\mu \hat{p}_\mu + imc\right) = 0. \tag{61,6}$$

Уравнение (61,6) называется *дираковски сопряженным* уравнением относительно уравнения (61,3).

В новых обозначениях рассмотренные в § 59 выражения для плотности электрического заряда и тока принимают вид

$$\rho = e\Psi^\dagger\Psi = e\overline{\Psi}\gamma_4\Psi, \qquad j = ce\Psi^\dagger\alpha\Psi = ice\overline{\Psi}\gamma\Psi.$$

Эти выражения можно объединить в единый четырехмерный вектор

$$j_\mu = (j,\ ic\rho) = iec\overline{\Psi}\gamma_\mu\Psi. \tag{61,7}$$

При этом уравнение непрерывности (закон сохранения электрического заряда) сводится к равенству

$$\sum \frac{\partial j_\mu}{\partial x_\mu} = 0. \tag{61,7а}$$

Исследуем теперь свойства преобразований волновых функций уравнения Дирака при ортогональных преобразованиях координат

$$x'_\mu = \sum a_{\mu\nu} x_\nu, \quad \sum a_{\mu\nu} a_{\mu\nu'} = \delta_{\nu\nu'}, \tag{61,8}$$

или в краткой записи $x' = ax$, $\tilde{a}a = 1$, где $\tilde{a}$ — матрица преобразования, транспонированная к матрице a. Преобразования (61,8) не изменяют квадрата длины 4-вектора и соответствуют собственным преобразованиям Лоренца, вращениям в трехмерном пространстве, инверсии пространственных координат и обращению времени. Операции инверсии пространственных координат соответствует матрица преобразования

$$(a^P_{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{61,9}$$

Операции обращения времени соответствует матрица

$$(a^T_{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{61,10}$$

Оба эти преобразования координат относятся к дискретным преобразованиям с детерминантом преобразования, равным —1.

Собственные преобразования Лоренца и все трехмерные вращения в пространстве относятся к непрерывным преобразованиям, т. е. к преобразованиям, которые могут быть получены из тождественного преобразования путем непрерывного его изменения. Детерминант, составленный из коэффициентов матриц таких преобразований, равен 1. В качестве примера укажем две матрицы непрерывных преобразований.

а) Матрица преобразования

$$(a^\chi_{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} \cos\chi & 0 & 0 & \sin\chi \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\sin\chi & 0 & 0 & \cos\chi \end{pmatrix}, \quad \operatorname{tg}\chi = i\frac{v}{c} \tag{61,11}$$

соответствует преобразованию Лоренца, т. е. переходу к системе координат, движущейся относительно начальной системы вдоль оси x со скоростью v.

б) Матрица преобразования

$$(a^{\varphi}_{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{61,12}$$

соответствует вращению системы координат вокруг оси z на угол φ.

В этом параграфе мы рассмотрим только преобразования с $a_{44} > 0$, т. е. преобразования, не содержащие операции обращения времени. Операция обращения времени будет исследована в § 119. Если учесть, что матрицы Дирака γ_μ являются числами и не изменяются при преобразованиях координат (61,8), а операторы четырехмерного импульса преобразуются по закону

$$\hat{p}'_\mu = \sum a_{\mu\nu}\hat{p}_\nu, \tag{61,13}$$

то при преобразовании (61,8) уравнение Дирака перейдет в уравнение

$$\left(\sum \gamma_\mu \hat{p}'_\mu - imc\right)\Psi'(x') = 0, \tag{61,14}$$

где Ψ' — новые функции от новых независимых переменных x'_μ. Определим теперь такое унитарное преобразование волновых функций:

$$\Psi'(x') = S\Psi(x), \tag{61,15}$$

при котором уравнение (61,14) перейдет снова в уравнение (61,3). После подстановки (61,13) и (61,15) в уравнение (61,14) имеем

$$\left(\sum \gamma_\mu a_{\mu\nu}\hat{p}_\nu - imc\right)S\Psi = 0.$$

Умножая это уравнение слева на S^{-1}, приведем его к виду

$$\left(\sum S^{-1}\gamma_\mu S a_{\mu\nu}\hat{p}_\nu - imc\right)\Psi = 0.$$

Сравнивая полученное уравнение с уравнением (61,3), мы убедимся, что они совпадают, если

$$\sum S^{-1}\gamma_\mu S a_{\mu\nu} = \gamma_\nu.$$

Используя свойство ортогональности матрицы преобразования (61,8), последнее равенство можно преобразовать к виду

$$S^{-1}\gamma_\mu S = \sum a_{\mu\nu}\gamma_\nu. \tag{61,16}$$

Система четырех уравнений (61, 16) определяет матрицу преобразования волновых функций уравнения Дирака при преобразованиях координат (61,8).

Можно показать, что при преобразованиях координат, не меняющих знака времени ($a_{44} > 0$), дираковски сопряженные функции преобразуются по закону

$$\bar{\Psi}' = \bar{\Psi} S^{-1}. \tag{61,17}$$

Матрица преобразования функций (S) вследствие мнимого характера координаты $x_4 = ict$ не унитарна. Среди матричных элементов матрицы преобразования координат (61,8) только a_{44} и a_{kl} ($k, l = 1, 2, 3$) действительны, элементы же a_{4k} являются мнимыми. Поэтому, учитывая свойство эрмитовости матриц γ_μ, из равенства (61,16) находим

$$\left(S^{-1}\gamma_4 S\right)^\dagger = a_{44}\gamma_4 - \sum_{k=1}^{3} a_{4k}\gamma_k.$$

Умножая полученное равенство справа на γ_4 и учитывая свойство коммутации матриц γ_μ, находим

$$\left(S^{-1}\gamma_4 S\right)^\dagger \gamma_4 = S^\dagger \gamma_4 \left(S^\dagger\right)^{-1} \gamma_4 = \gamma_4 \sum_\mu a_{4\mu}\gamma_\mu.$$

Правую часть этого равенства можно преобразовать согласно (61,16). Тогда получим

$$\gamma_4 S^\dagger \gamma_4 \left(S^\dagger\right)^{-1} \gamma_4 = S^{-1}\gamma_4 S.$$

Поскольку $\gamma_4 = \gamma_4^{-1}$, можно преобразовать это равенство к виду

$$\left(\gamma_4 S^\dagger \gamma_4\right) \gamma_4 \left(\gamma_4 S^\dagger \gamma_4\right)^{-1} = S^{-1}\gamma_4 S.$$

Из последнего равенства следует, что

$$\gamma_4 S^\dagger \gamma_4 = \lambda S^{-1}, \tag{61,18}$$

где $\lambda = 1, -1$.

Чтобы выяснить, когда $\lambda = 1$ и когда $\lambda = -1$, рассмотрим тождество $S^\dagger S = S^\dagger \gamma_4 \gamma_4 S$. Преобразуем правую часть этого тождества с помощью (61,18) и (61,16). Тогда получим

$$S^\dagger S = \lambda \gamma_4 S^{-1} \gamma_4 S = \lambda\left(a_{44} + \sum_{k=1}^{3} a_{4k}\gamma_k\right).$$

Взяв шпур, т. е. сумму диагональных элементов от обеих частей полученного равенства между матрицами, и учитывая, что $\mathrm{Sp}\,(\gamma_4\gamma_k) = 0$, находим

$$\mathrm{Sp}\,(S^\dagger S) = \lambda a_{44}.$$

Теперь из условия $\mathrm{Sp}\,(S^\dagger S) > 0$ непосредственно следует, что $\lambda = 1$ для преобразований, не меняющих знака времени ($a_{44} > 0$), и $\lambda = -1$ для преобразований, меняющих знак времени ($a_{44} < 0$).

Итак,

$$\gamma_4 S^\dagger \gamma_4 = \begin{cases} S^{-1}, & \text{если } a_{44} > 0, \\ -S^{-1}, & \text{если } a_{44} < 0. \end{cases} \tag{61,19}$$

Перейдем от равенства (61,15) к эрмитово сопряженному

$$\left(\Psi'\right)^\dagger = \Psi^\dagger S^\dagger.$$

После умножения полученного соотношения справа на γ_4, используя определение (61,5), имеем

$$\overline{\Psi}' = \overline{\Psi}\gamma_4 S^{\dagger}\gamma_4.$$

Из этого соотношения и (61,19) сразу получаем

$$\overline{\Psi}' = \begin{cases} \overline{\Psi}S^{-1}, & \text{если} \quad a_{44} > 0; \\ -\overline{\Psi}S^{-1}, & \text{если} \quad a_{44} < 0. \end{cases}$$

Матрица преобразования S действует только на спиновые переменные функции Ψ согласно правилу (61,15), которое в более подробной записи имеет вид

$$\Psi'_\alpha(x') = \sum_\beta S_{\alpha\beta}\Psi_\beta(x) = \sum_\beta S_{\alpha\beta}\Psi(a^{-1}x'). \qquad (61{,}20)$$

Правила преобразования координатной функции при преобразованиях координат были рассмотрены в § 43. Так, например, при вращении системы координатных осей на угол φ вокруг направления единичного вектора $\boldsymbol{n}$, преобразование координатной функции определяется оператором момента количества движения $\hat{\boldsymbol{L}}$, коммутирующим с матрицей S:

$$f'(r', t) = \exp\left\{i\frac{\hat{\boldsymbol{L}}\boldsymbol{n}\varphi}{\hbar}\right\} f(r', t).$$

Поскольку правая и левая части этого равенства относятся к одинаковым независимым переменным, то знак штрих можно опустить. Итак, при вращении координатных осей полная функция Ψ преобразуется по закону

$$\Psi'(x_\mu) = \exp\left\{i\frac{\hat{\boldsymbol{L}}\boldsymbol{n}\varphi}{\hbar}\right\} S(\varphi)\,\Psi(x_\mu).$$

Матрица $S(\varphi)$ будет определена ниже (см. 61,26)).

При любом ортогональном преобразовании (61,8) можно найти матрицу S преобразования спиновых волновых функций уравнения Дирака, удовлетворяющую соотношениям (61,16). Существование такой матрицы следует уже из того факта, что четырехмерные матрицы γ_μ образуют неприводимую группу. Существование матрицы S может быть также доказано и непосредственно путем явного построения матрицы S для пространственных отражений, вращений в трехмерном пространстве и перемещений, поскольку из этих элементарных преобразований можно построить любое другое конечное преобразование.

Рассмотрим, например, преобразование, соответствующее пространственной инверсии. Умножая равенство (61,16) слева на S, приведем его к виду

$$\gamma_\mu S = \sum a^P_{\mu\nu} S\gamma_\nu.$$

Теперь, используя вид коэффициентов преобразования (61,9), имеем

$$\gamma_1 S = -S\gamma_1, \quad \gamma_2 S = -S\gamma_2, \quad \gamma_3 S = -S\gamma_3, \quad \gamma_4 S = S\gamma_4.$$

Полученные соотношения удовлетворяются, если $S = \lambda\gamma_4$, где λ — коммутирующий со всеми матрицами γ_μ множитель, модуль которого равен единице. Явный вид этого множителя будет определен ниже.

Определим вид оператора S для непрерывного преобразования пространственно-временных координат. Любое непрерывное преобразование получается путем последовательного применения бесконечно малых преобразований. Поэтому достаточно определить вид матрицы S для бесконечно малых преобразований. Бесконечно малые ортогональные преобразования (61,8) осуществляются матрицей

$$a_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \varepsilon_{\mu\nu}, \tag{61,21}$$

где $\varepsilon_{\mu\nu}$ — бесконечно малый тензор второго ранга.

Чтобы преобразование (61,21) сохраняло длину 4-вектора, необходимо выполнение равенства

$$\delta_{\mu\nu} = \sum_\lambda a_{\lambda\mu} a_{\lambda\nu} = \delta_{\mu\nu} + (\varepsilon_{\mu\nu} + \varepsilon_{\nu\mu}) + \ldots$$

Следовательно, бесконечно малый тензор второго ранга в (61,21) должен быть антисимметричным. Из (61,11), например, следует, что преобразованию Лоренца при бесконечно малом значении $\chi = i\frac{v}{c}$ соответствует

$$\varepsilon_{\mu\nu} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\chi & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \chi = i\frac{v}{c}. \tag{61,22}$$

Вращению вокруг оси z на бесконечно малый угол $\delta\varphi$, согласно (61,12), соответствует

$$\varepsilon_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & \delta\varphi & 0 & 0 \\ -\delta\varphi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{61,23}$$

При бесконечно малом преобразовании $x'_\mu = \sum_\nu (\delta_{\mu\nu} + \varepsilon_{\mu\nu}) x_\nu$, матрица S будет отличаться от единичной матрицы бесконечно

малой добавкой, пропорциональной $\varepsilon_{\mu\nu}$, т. е.

$$S = 1 + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} C^{\mu\nu}\varepsilon_{\mu\nu},$$

или более подробно

$$S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} C^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\varepsilon_{\mu\nu}.$$

Поэтому равенство (61,20) можно записать в виде

$$\Psi'_\alpha(x) = \sum_\beta \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} C^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\varepsilon_{\mu\nu}\right)\Psi_\beta(a^{-1}x).$$

Для вычисления явного вида генератора преобразования $\frac{1}{2}C^{\mu\nu}_{\alpha\beta}$ можно использовать равенство (61,16), которое при условии (61,21) сводится к уравнению

$$\frac{1}{2}\sum_{\lambda\nu}(\gamma_\mu C^{\lambda\nu} - C^{\lambda\nu}\gamma_\mu)\varepsilon_{\mu\nu} = \sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu}\gamma_\nu.$$

Проведя преобразование

$$\sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu}\gamma_\nu = \sum_{\lambda\nu}\varepsilon_{\lambda\nu}\delta_{\lambda\mu}\gamma_\nu = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\nu}\varepsilon_{\lambda\nu}(\delta_{\lambda\mu}\gamma_\nu - \delta_{\nu\mu}\gamma_\lambda),$$

можно представить предыдущее уравнение в виде

$$\sum_{\lambda\nu}(\gamma_\mu C^{\lambda\nu} - C^{\lambda\nu}\gamma_\mu - \delta_{\lambda\mu}\gamma_\nu + \delta_{\nu\mu}\gamma_\lambda)\varepsilon_{\lambda\nu} = 0.$$

Последнее уравнение удовлетворяется, если $C^{\lambda\nu} = \frac{1}{2}\gamma_\lambda\gamma_\nu$. Таким образом, матрица преобразования дираковских функций при бесконечно малом преобразовании пространственно-временных координат определяется соотношением

$$S = 1 + \frac{1}{4}\sum_{\mu\nu}\varepsilon_{\mu\nu}\gamma_\mu\gamma_\nu. \qquad (61,24)$$

При пространственных вращениях $\gamma_\mu\gamma_\nu = i\sigma_\lambda$, где μ, ν, λ — циклические индексы, пробегающие значения 1, 2, 3. В частности, при вращении вокруг оси 3 на бесконечно малый угол $\delta\varphi$, значения $\varepsilon_{\mu\nu}$ определяются матрицей (61,23) и $\gamma_1\gamma_2 = i\sigma_3$, следовательно,

$$S_3(\delta\varphi) = \left(1 + \frac{i}{2}\delta\varphi\sigma_3\right). \qquad (61,25)$$

Заменяя в (61,23) индекс 3 на 1 и 2, получим операторы бесконечно малых поворотов соответственно вокруг осей 1 и 2. Последовательно применяя оператор бесконечно малого поворота во-

круг оси j, можно определить оператор конечного поворота на угол φ

$$S_j(\varphi) = \exp\left(\frac{i}{2}\sigma_j\varphi\right), \qquad (61,26)$$

Учитывая, что $\frac{\hbar}{2}\sigma$ является оператором момента количества движения частицы со спином $1/2$, можно найти связь матрицы вращения (61,26) с введенными в § 43 обобщенными сферическими функциями $d^{1/2}_{mk}(\beta)$, определяющими преобразование спиновых волновых функций $\chi_{1/2m}$ при повороте на угол β вокруг оси y. Согласно (43,13), можно написать

$$d^{1/2}_{mk}(\beta) = D^{1/2}_{mk}(0, \beta, 0) = \left\langle \frac{1}{2}k \middle| e^{i\frac{\beta}{2}\sigma_y} \middle| \frac{1}{2}m \right\rangle,$$

где $k, m = 1/2, -1/2$.

Для вычисления матричных элементов проведем преобразование:

$$\exp\left(\frac{i}{2}\sigma_y\beta\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{i\beta}{2}\sigma_y\right)^n = \left\{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 + \ldots\right\} + i\sigma_y\left\{\frac{\beta}{2} - \frac{1}{3!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^3 + \ldots\right\} = \cos\frac{\beta}{2} + i\sigma_y\sin\frac{\beta}{2}.$$

Используя явный вид матрицы $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, находим окончательно матрицу

$$d^{1/2}(\beta) = \left(d^{1/2}_{km}(\beta)\right) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}.$$

Интересной особенностью матрицы преобразования (61,26) является то, что при полном повороте ($\varphi = 2\pi$) эта матрица не возвращается к своему первоначальному значению, а переходит в $-I$, т. е.

$$S_j(0) = I, \quad S_j(2\pi) = -I.$$

Выше было показано, что при пространственном отражении (P) преобразование функции, удовлетворяющей уравнению Дирака, определяется матрицей

$$S_p = \lambda\gamma_4, \quad \text{где} \quad |\lambda| = 1.$$

Двукратное отражение можно рассматривать как тождественное преобразование и как поворот на угол 2π. Последнее, как мы видели, приводит к изменению знака функции; поэтому двукратному отражению может соответствовать оператор

$$S_p^2 = \lambda^2\gamma_4^2 = \lambda^2 = \pm 1.$$

Следовательно, число λ может равняться четырем значениям

$$\lambda = i, \quad -i, \quad 1, \quad -1.$$

Возможные значения λ определяют так называемые внутренние свойства частиц (их внутреннюю четность), описываемых функциями Ψ. Принято говорить, что функции Ψ (спинорные поля) могут принадлежать к четырем классам: A, B, C или D, соответственно значениям $\lambda = i$, $-i$, 1, -1, определяющим закон преобразования волновых функций при пространственном отражении. Функцию, преобразующуюся по закону $P\Psi = \Psi' = i\gamma_4\Psi$, иногда называют *полярным спинорным полем*, а остальные — *псевдоспинорными полями*. В настоящее время нет возможности установить, к какому из этих классов относятся наблюдаемые в природе спинорные поля (см. § 66).

Используя (61,15), (61,16) и (61,17), легко установить свойства преобразований некоторых билинейных выражений, составленных из функций Дирака. Так, например, из (61,15) и (61,17) следует, что при ортогональных преобразованиях

$$\overline{\Psi}'\Psi' = \overline{\Psi}S^{-1}S\Psi = \overline{\Psi}\Psi.$$

Следовательно, величина

$$C = \overline{\Psi}\Psi = \Psi^\dagger\gamma_4\Psi$$

является скаляром.

Из равенств (61,7) и (61,7а) следует, что

$$V_\mu = i\overline{\Psi}\gamma_\mu\Psi$$

является 4-вектором, т. е. величиной, четыре компоненты которой преобразуются как координаты x_μ. В этом можно убедиться и непосредственно, если использовать (61,15), (61,16) и (61,17), так как

$$\overline{\Psi}'\gamma_\mu\Psi' = \overline{\Psi}S^{-1}\gamma_\mu S\Psi = \sum a_{\mu\nu}\overline{\Psi}\gamma_\nu\Psi.$$

Таким же образом можно показать, что величины $\overline{\Psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\Psi$ преобразуются как произведения двух координат, т. е. являются компонентами тензора второго ранга. Как известно, любой тензор a_{ik} второго ранга можно представить в виде суммы симметричного $\frac{1}{2}(a_{ik} + a_{ki})$ и антисимметричного тензора $\frac{1}{2}(a_{ik} - a_{ki})$. Пользуясь (61,2), легко показать, что симметричная часть тензора второго ранга $\overline{\Psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\Psi$ сводится к скаляру

$$\frac{1}{2}\overline{\Psi}(\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu)\Psi = \overline{\Psi}\Psi\delta_{\mu\nu}.$$

Величина

$$T_{\mu\nu} = \frac{i}{2}\overline{\Psi}(\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu)\Psi$$

является антисимметричным тензором второго ранга (с шестью независимыми компонентами). Множитель i перед этим выра-

жением выбирается для того, чтобы пространственные компоненты тензора были действительны.

Величины $\overline{\Psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\lambda\Psi$ преобразуются как компоненты тензора третьего ранга. Симметричные по любым двум индексам компоненты этого тензора сводятся к тензору первого ранга. Антисимметричный относительно перестановки любых двух индексов тензор третьего ранга сводится к аксиальному вектору (четыре компоненты).

Произведение всех четырех матриц γ_μ часто используется в теории, поэтому вводится специальное обозначение

$$\gamma_5 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4.$$

Из эрмитовости матриц γ_μ ($\mu = 1, 2, 3, 4$) и соотношений (61,2) следует, что матрица γ_5 является эрмитовой матрицей

$$\gamma_5^\dagger = (\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4)^\dagger = \gamma_4\gamma_3\gamma_2\gamma_1 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 = \gamma_5.$$

Матрица γ_5 антикоммутирует со всеми четырьмя матрицами γ_μ, т. е.

$$\gamma_5\gamma_\mu + \gamma_\mu\gamma_5 = 0, \quad \mu = 1, 2, 3, 4.$$

Легко проверить, что $\gamma_5^2 = 1$. В частном представлении матриц Дирака (59,14) матрица

$$\gamma_5 = -\begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}.$$

При ортогональных преобразованиях величина $\overline{\Psi}\gamma_5\Psi$ преобразуется как произведение координат $x_1x_2x_3x_4$, т. е. как четырехмерный объем. Следовательно, эта величина остается инвариантной при пространственных вращениях и меняет знак при инверсии пространственных координат, т. е. является псевдоскаляром. Если использовать эрмитовость матриц γ_5 и γ_4, то можно показать, что эрмитовой псевдоскалярной величиной будет

$$P = i\overline{\Psi}\gamma_5\Psi.$$

Действительно, $(i\overline{\Psi}\gamma_5\Psi)^\dagger = -i\Psi^\dagger\gamma_5\gamma_4\Psi = i\overline{\Psi}\gamma_5\Psi$. Величина P имеет одну независимую компоненту.

Учитывая определение матрицы γ_5, имеем

$$\gamma_1\gamma_5 = \gamma_2\gamma_3\gamma_4, \quad \gamma_2\gamma_5 = -\gamma_1\gamma_3\gamma_4, \ldots$$

Поэтому антисимметричный тензор третьего ранга можно записать в виде

$$A_\mu = i\overline{\Psi}\gamma_\mu\gamma_5\Psi.$$

Введенные выше пять величин C, V_μ, $T_{\mu\nu}$, A_μ и P исчерпывают все возможные билинейные комбинации, которые можно

составить из волновых функций $\bar{\Psi}$ и Ψ. Всякая другая билинейная комбинация этих функций может быть выражена через эти величины, содержащие 16 независимых компонент.

В ряде приложений приходится производить преобразования произведений матриц γ_μ. Такие вычисления легко выполняются, если использовать основное перестановочное свойство (61,2) матриц. Например,

$$\left.\begin{aligned}
&\sum \gamma_\mu\gamma_\mu = 4,\\
&\sum \gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\mu = \sum\{(\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu)\gamma_\mu - \gamma_\nu\gamma_\mu\gamma_\mu\} =\\
&\qquad = 2\gamma_\nu - 4\gamma_\nu = -2\gamma_\nu,\\
&\sum \gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\lambda\gamma_\mu = \sum\{(\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu)\gamma_\lambda\gamma_\mu - \gamma_\nu\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\mu\} =\\
&\qquad = 2\left(\sum \delta_{\mu\nu}\gamma_\lambda\gamma_\mu + \gamma_\nu\gamma_\lambda\right) = 2(\gamma_\lambda\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\lambda) = 4\delta_{\lambda\nu}.
\end{aligned}\right\} \quad (61,27)$$

Итак, упрощение произведения матриц, содержащего две матрицы с одинаковыми индексами, по которым производится суммирование, сводится к преобразованию произведения с помощью (61,2) к таким произведениям, которые содержат рядом две матрицы с одинаковыми индексами, и последующему суммированию по правилам (61,27).

Из определения матриц γ_μ (61,1), следует, что след, или шпур, т. е. сумма диагональных элементов каждой из этих матриц, равен нулю, т. е.

$$\mathrm{Sp}\,\gamma_\mu \equiv \sum_\nu (\gamma_\mu)_{\nu\nu} = 0, \quad \mu = 1,\ 2,\ 3,\ 4.$$

Равен нулю и след матрицы γ_5. Равен нулю след произведения нечетного числа матриц γ_μ (независимо, имеются ли среди них одинаковые или нет), т. е. $\mathrm{Sp}\left(\gamma_{\mu_1}, \gamma_{\mu_2} \ldots \gamma_{\mu_n}\right) = 0$, если n — нечетное число. При вычислении следа произведения четного числа матриц γ_μ надо учитывать, что след произведения двух матриц не зависит от порядка сомножителей

$$\mathrm{Sp}\,(AB) = \mathrm{Sp}\,(BA).$$

§ 62. Момент количества движения электрона в теории Дирака

При исследовании свободного движения частицы, удовлетворяющей уравнению Дирака (см. § 60), было показано, что состояние свободного движения с определенным импульсом можно характеризовать знаком ε/E и проекцией вектора спина, оператор которой изображается матрицей

$$\hat{s}_3 = \frac{\hbar}{2}\sigma_3. \qquad (62,1)$$

Введем по аналогии с (62,1) два других оператора:

$$\hat{s}_1 = \frac{\hbar}{2}\sigma_1, \quad \hat{s}_2 = \frac{\hbar}{2}\sigma_2$$

и определим физический смысл вектора, соответствующего оператору

$$\hat{\boldsymbol{s}} = (\hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{s}_3).$$

Пользуясь свойствами матриц σ_j (см. (59,15), можно установить перестановочные соотношения

$$[\hat{s}_j, \hat{s}_l] = 0, \quad [\hat{s}_j, \hat{s}_k] = i\hbar s_l. \tag{62,2}$$

Таким образом, операторы $\hat{s}_j$ удовлетворяют перестановочным соотношениям, аналогичным перестановочным соотношениям между операторами проекций углового момента $\hat{L}_j$ (7,13). Поэтому можно сказать, что $\hat{\boldsymbol{s}}$ является оператором некоторого момента количества движения. Этот момент количества движения называют *внутренним угловым моментом частицы*, или *спиновым моментом*.

Определение спинового момента частицы можно получить и из рассмотренных в § 61 свойств преобразований спиновой части волновых функций уравнения Дирака при пространственных вращениях. При вращении системы координат на угол φ вокруг оси z (в направлении от оси x к оси y) спиновые части волновых функций преобразуются с помощью матрицы преобразования (61,26), а при вращении векторов, определяющих положение точек системы, функции преобразуются при помощи матрицы

$$S_z = \exp\left\{-\frac{i}{2}\sigma_z\varphi\right\}.$$

Следовательно, инфинитезимальный оператор поворота (см. § 18) для спиновых функций определяется равенством

$$I_z = \left[\frac{\partial S_z(\varphi)}{\partial\varphi}\right]_{\varphi=0} = -\frac{i}{2}\sigma_z.$$

Вспоминая рассмотренную в § 18 связь (18,12) между оператором проекции момента и инфинитезимальным оператором

$$I_z = -\frac{i}{\hbar}\hat{L}_z,$$

мы убедимся, что $\frac{\hbar}{2}\sigma_z$ является проекцией момента количества движения, связанной со спиновой переменной. Квадрат оператора спинового момента сводится к диагональной матрице

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2 = \sum s_j^2 = \frac{\hbar^2}{4}\sum\sigma_j^2 = \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}.$$

Следовательно, собственные значения квадрата спинового момента всегда равны одной величине

$$s^2 = \frac{3}{4}\hbar^2.$$

Оператор $\hat{s}_z$ коммутирует с $\hat{s}^2$, и его собственные функции

$$u_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

одновременно являются собственными функциями оператора $\hat{s}^2$.

Проекция углового момента L_z коммутирует с оператором Гамильтона свободного нерелятивистского движения частицы без спина. Покажем, что эта коммутация отсутствует для частицы со спином $^1/_2$, поведение которой описывается оператором Гамильтона уравнения Дирака. Из (60,2) и определения оператора L_z следует

$$[\hat{L}_z, \hat{H}_D] = c\,[\hat{L}_z, \alpha p] = i\hbar c\,(\alpha_x \hat{p}_y - \alpha_y \hat{p}_x). \tag{62,3}$$

Таким образом, проекция орбитального момента L_z не является интегралом свободного движения в теории Дирака. Можно, однако, показать, что сохраняющейся величиной будет сумма $L_z + \hat{s}_z$. Чтобы вычислить перестановочное соотношение между s_z и H_D, можно использовать перестановочные соотношения между операторами σ_j и α_l, следующие из определения дираковских матриц (59,13) и равенств (59,15),

$$\alpha_z\alpha_x = -\alpha_x\sigma_z = i\alpha_y,$$
$$\alpha_z\alpha_y = -\alpha_y\sigma_z = -i\alpha_x,$$
$$\sigma_z\alpha_z = \alpha_z\sigma_z.$$

В результате получаем

$$[\hat{s}_z, H_D] = \frac{\hbar c}{2}[\sigma_z, \alpha p] = ic\hbar\,(\alpha_y \hat{p}_x - \alpha_x \hat{p}_y). \tag{62,4}$$

Из (62,4) следует, что проекция s_z оператора спинового момента в общем случае не является интегралом движения. Только в состояниях с определенным значением импульса, направленного вдоль оси z, когда $\alpha p = \alpha_z p$, проекция спинового момента s_z является интегралом движения (см. § 60).

Складывая (62,3) и (62,4), имеем

$$[(\hat{L}_z + \hat{s}_z), H_D] = 0. \tag{62,5}$$

Таким образом, в общем случае сохраняющейся величиной будет сумма проекций орбитального и спинового моментов. Эта сумма называется *проекцией полного момента частицы*. Этой проекции

соответствует оператор

$$J_z = L_z + \frac{\hbar}{2}\sigma_z.$$

Аналогичным образом можно показать, что с оператором H_D коммутируют и две другие проекции

$$J_x = L_x + \frac{\hbar}{2}\sigma_x, \quad J_y = L_y + \frac{\hbar}{2}\sigma_y.$$

Из проекций J_x, J_y, J_z можно составить *оператор полного момента количества движения* частицы, обладающей спином $1/2$,

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}. \tag{62,6}$$

В состоянии с определенным полным моментом $\boldsymbol{J}$ общие волновые функции, зависящие как от пространственных, так и от спиновых переменных (индексы у спиновых функций), преобразуются при вращении системы координат на угол φ вокруг направления, определяемого единичным вектором $\boldsymbol{n}$, с помощью оператора

$$S(\varphi) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(\hat{\boldsymbol{L}} + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}\right)\boldsymbol{n}\varphi\right\}, \tag{62,7}$$

Операторы $\hat{\boldsymbol{L}}$ и $\boldsymbol{\sigma}$ действуют на различные переменные, поэтому они коммутируют друг с другом. Равенство (62,6) следует понимать в смысле векторного сложения двух операторов моментов, к которому применимы правила, установленные в § 41. В связи с этим квадрат полного момента количества движения будет равен

$$\boldsymbol{J}^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad \text{где} \quad j = l \pm 1/2. \tag{62,8}$$

Проекция полного момента частицы

$$J_z = \hbar m, \quad \text{где} \quad m = m_l \pm 1/2.$$

Введем новые обозначения для рассмотренных в § 60 двухкомпонентных спиновых функций (60,20):

$$\chi_{1/2,\,1/2} \equiv \mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{1/2,\,-1/2} \equiv \mathbf{u}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{62,9}$$

Тогда можно написать

$$\left.\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{s}}^2\chi_{1/2 m_s} &= \hbar^2 \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\chi_{1/2 m_s}, \\ \hat{s}_z\chi_{1/2 m_s} &= \hbar m_s \chi_{1/2 m_s}, \end{aligned}\right\} \tag{62,10}$$

где

$$m_s = \frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2}.$$

Спиновые функции $\chi_{1/2 m_s}$ можно также рассматривать не как матрицы (62,9), а как функции, зависящие от одной спиновой переменной m_s, пробегающей два значения $\pm 1/2$, так что

$$\chi_{1/2,\,1/2}\left(\frac{1}{2}\right)=1, \quad \chi_{1/2,\,1/2}\left(-\frac{1}{2}\right)=0,$$

$$\chi_{1/2,\,-1/2}\left(\frac{1}{2}\right)=0, \quad \chi_{1/2,\,-1/2}\left(-\frac{1}{2}\right)=1.$$

В этом случае условие ортонормируемости этих функций будет выражаться равенством

$$\sum_{m_s} \chi_{1/2 m_s''}(m_s)\,\chi_{1/2 m_s'}(m_s)=\delta_{m_s'' m_s'}.$$

Согласно правилу векторного сложения, волновые функции, соответствующие состояниям с полным моментом, определяемым, согласно (62,8), квантовым числом j и проекцией полного момента, определяемой квантовым числом m, выражаются через сферические и спиновые функции формулой

$$\Phi_{l 1/2 jm}(\theta\varphi)=\sum_{m_s}\left(l,\,\frac{1}{2},\,m-m_s,\,m_s\,|\,jm\right)Y_{l,\,m-m_s}(\theta\varphi)\,\chi_{1/2,\,m_s}, \qquad (62{,}11)$$

где коэффициенты векторного сложения для $j=l\pm 1/2$ и $m_s=\pm 1/2$ определяются выражениями

$$\left(l,\,\frac{1}{2},\,m-\frac{1}{2},\,\frac{1}{2}\,\middle|\,l+\frac{1}{2},\,m\right)=$$

$$=\left(l,\,\frac{1}{2},\,m+\frac{1}{2},\,-\frac{1}{2}\,\middle|\,l-\frac{1}{2},\,m\right)=\sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}},$$

$$\left(l,\,\frac{1}{2},\,m+\frac{1}{2},\,-\frac{1}{2}\,\middle|\,l+\frac{1}{2},\,m\right)=$$

$$=-\left(l,\,\frac{1}{2},\,m-\frac{1}{2},\,\frac{1}{2}\,\middle|\,l-\frac{1}{2},\,m\right)=\sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}}.$$

Волновые функции (62,11) являются одновременно собственными функциями квадратов операторов полного J, орбитального L и спинового моментов с следующими собственными значениями:

$$\left.\begin{aligned} J^2&=\hbar^2 j(j+1), \quad j=l\pm\frac{1}{2},\\ L^2&=\hbar^2 l(l+1),\\ s^2&=\frac{3}{4}\hbar^2. \end{aligned}\right\} \qquad (62{,}12)$$

Функции (62,11), зависящие от угловых переменных θ, φ и спиновой переменной m_s, называют *спин-угловыми функциями*, или *сферическими функциями со спином*.

§ 63. Релятивистские поправки к движению электрона в электромагнитном поле

Согласно общему правилу (§ 58), переход от уравнений свободного движения к уравнению, описывающему движение частицы в электромагнитном поле ($\boldsymbol{A}$, A_0), осуществляется с помощью преобразования

$$\hat{\boldsymbol{p}} \to \hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}, \quad \varepsilon \to \varepsilon - eA_0. \tag{63,1}$$

В случае электрона $e < 0$. Произведя преобразование (63, 1) в уравнениях (60,8), получаем

$$\left.\begin{aligned} (\varepsilon - eA_0 - mc^2)\,\varphi &= c\sigma\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\chi, \\ (\varepsilon - eA_0 + mc^2)\,\chi &= c\sigma\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{63,2}$$

Исследуем эту систему уравнений для нерелятивистских движений в слабом поле, когда выполняются неравенства

$$\varepsilon = E' + mc^2, \quad |E' - eA_0| \ll mc^2.$$

Тогда система уравнений (63, 2) перейдет в систему уравнений

$$\left.\begin{aligned} E'\varphi &= c\sigma\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\chi + eA_0\varphi, \\ \chi &= \frac{c\sigma\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)}{E' + 2mc^2 - eA_0}\varphi \approx \frac{1}{2mc}\sigma\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{63,2a}$$

Подставляя значение χ из второго уравнения (63,2а) в первое, находим уравнение, содержащее только спиновую функцию φ,

$$E'\varphi = \left\{\frac{\left[\sigma\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right]^2}{2m} + eA_0\right\}\varphi. \tag{63,3}$$

Используя тождество (60, 10), находим

$$\left[\sigma\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\right]^2 = \left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 - \frac{e\hbar}{c}\sigma\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{A}.$$

Подставляя это выражение в (63,3) и вводя напряженность магнитного поля $\boldsymbol{H} = \mathrm{rot}\,\boldsymbol{A}$, получаем нерелятивистское уравнение для движения частицы со спином $^1/_2$ в электромагнитном поле:

$$E'\varphi = \left\{\frac{\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2}{2m} + eA_0 - \frac{e\hbar}{2mc}(\sigma\boldsymbol{H})\right\}\varphi. \tag{63,4}$$

Уравнение (63,4) было впервые предложено Паули (1927 г.), поэтому его называют *уравнением Паули.* Сравнивая это уравнение с нерелятивистским уравнением (58,9) для бесспиновой частицы (при условии $\varphi(r, t) = \varphi(r)e^{-iEt/\hbar}$), мы убедимся, что (65,4) содержит в операторе Гамильтона дополнительное слагаемое

$$-(\hat{\mu}, \boldsymbol{H}) = -\mu_0(\sigma \boldsymbol{H}), \tag{63,5}$$

где $\mu_0 = e\hbar/(2mc)$ — *магнетон Бора.*

Выражение (63, 5) можно интерпретировать как энергию взаимодействия с магнитным полем магнитного момента частицы, соответствующего оператору

$$\hat{\mu} = \mu_0 \sigma. \tag{63,6}$$

Этот магнитный момент иазывают *спиновым магнитным моментом,* так как он имеется только у частиц, обладающих спином. Таким образом, в нерелятивистском приближении оператор Гамильтона уравнения Дирака содержит член, учитывающий внутренние магнитные свойства электрона. Величина этого магнитного момента и его свойства однозначно определяются уравнением Дирака. Это следствие теории прекрасно согласуется с экспериментом для электронов и хорошо подтверждает применимость уравнения Дирака для описания нерелятивистского движения электрона.

Если ось z направить вдоль магнитного поля, то проекция оператора спинового магнитного момента электрона будет равна

$$\hat{\mu}_z = \frac{e\hbar}{2mc}\sigma_z.$$

Собственные значения этого оператора равны $\pm e\hbar/(2mc)$. Учитывая, что собственные значения оператора $s_z = (\hbar/2)\sigma_z$ проекции внутреннего механического момента равны $\pm\hbar/2$, получаем, что отношение магнитного спинового момента к механическому равно $e/(mc)$, т. е. в два раза превышает соответствующее отношение для моментов, обусловленных орбитальным движением.

Отметим, что введение взаимодействия электромагнитного поля с частицей спина $^1/_2$ с помощью преобразования (63, 1) не является единственно возможным. Чтобы рассмотреть более общий случай, удобно исходить из ковариантной записи уравнения Дирака (61,3) для свободного движения. В этом случае рассмотренный выше переход к уравнению движения в электромагнитном поле, описываемом четырехмерным потенциалом

$$A_\mu = (\boldsymbol{A}, iA_0), \quad \sum \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\mu} = 0,$$

осуществляется преобразованием

$$\hat{p}_\mu \to \hat{p}_\mu - \frac{e}{c} A_\mu, \quad \hat{p}_\mu = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu}. \tag{63,7}$$

Получаемое при этом уравнение

$$\left[\sum \gamma_\mu \left(\hat{p}_\mu - \frac{e}{c} A_\mu\right) - imc\right] \Psi = 0 \tag{63,8}$$

остается релятивистски инвариантным. Оно также инвариантно относительно градиентного (калибровочного) преобразования потенциалов

$$A_\mu = A'_\mu + \frac{\partial f}{\partial x_\mu}, \tag{63,9}$$

где f — произвольная функция, удовлетворяющая условию $\sum \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 0$. Инвариантность по отношению к первому преобразованию следует непосредственно из ковариантной записи уравнения (63,8). Инвариантность по отношению к градиентному преобразованию (63,9) легко может быть установлена, если одновременно с преобразованием потенциалов (63,9) провести в (63,8) унитарное преобразование волновой функции

$$\Psi = \Psi' \exp\left(\frac{ie}{\hbar c} f\right).$$

Легко, однако, видеть, что требования релятивистской инвариантности и инвариантности относительно градиентного преобразования потенциалов (63,9) будут выполнены и в том случае, когда уравнение (63,8) будет заменено уравнением

$$\left[\sum \gamma_\mu \left(\hat{p}_\mu - \frac{e}{c} A_\mu\right) - imc\right] \Psi = -ig \frac{\mu_0}{2c} \sum \gamma_\mu \gamma_\nu F_{\nu\mu} \Psi, \tag{63,10}$$

где

$$F_{\nu\mu} = \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu}, \tag{63,11}$$

g — безразмерный параметр,

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}.$$

Если учесть, что компоненты напряженностей электрического и магнитного полей связаны с компонентами тензора (63,11) соотношениями

$$\mathscr{E}_j = iF_{j4}, \quad \mathscr{H}_j = F_{k,l},$$

и принять во внимание равенства

$$i\sigma_j = \gamma_k \gamma_l, \quad i\alpha_j = \gamma_j \gamma_4,$$

то

$$\sum \gamma_\mu \gamma_\nu F_{\mu\nu} = 2\{i(\sigma\mathscr{H}) - (\alpha\mathscr{E})\}.$$

Тогда уравнение (63,10) можно записать в виде

$$\left[\sum \gamma_\mu \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu\right) - imc\right] \Psi = g \frac{\mu_0}{c} \{(\sigma \mathcal{H}) + i(\alpha \mathcal{E})\} \Psi. \quad (63,12)$$

Для электронов хорошее согласие с экспериментом получается при $g = 0$. Для нуклонов вводят уравнения с $g \neq 0$.

В заключение этого параграфа вычислим выражение для плотности электрического тока частицы спина $^1/_2$ в электромагнитном поле. Пользуясь (59,9), выразим плотность электрического тока через двухкомпонентные функции

$$j = ce\Psi^\dagger \alpha \Psi = ce(\varphi^\dagger \sigma \chi + \chi^\dagger \sigma \varphi).$$

Если подставить в это выражение значение функции χ (63,2а), то после простых преобразований получим в нерелятивистском приближении

$$j = \frac{e\hbar}{2mi} [\varphi^\dagger \nabla \varphi - (\nabla \varphi^\dagger) \varphi] - \frac{e^2 A}{mc} \varphi^\dagger \varphi + c[\nabla \times (\varphi^\dagger \hat{\mu} \varphi)], \quad (63,13)$$

где $\hat{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc} \sigma$ — оператор спинового магнитного момента частицы. Сравнивая (63,13) с соответствующим выражением плотности тока для частицы без спина (58,6), мы убедимся, что спиновый магнитный момент частицы вносит в плотность электрического тока дополнительный вклад, равный $c[\nabla \times (\varphi^\dagger \hat{\mu} \varphi)]$.

§ 64. Спин-орбитальное взаимодействие

Рассмотрим движение частицы со спином $^1/_2$ в электростатическом поле с точностью до членов порядка v^2/c^2. Полагая в уравнениях (63,2) $A = 0$, $eA_0 = V(r)$, находим (при $\varepsilon = E' + mc^2$) систему уравнений

$$[E' - V(r)] \varphi = c\sigma \hat{p} \chi, \quad (64,1)$$

$$[2mc^2 + E' - V(r)] \chi = c\sigma \hat{p} \varphi. \quad (64,2)$$

Вычислим из уравнения (64,2) функцию χ с точностью до первых степеней отношения $\frac{E' - V}{2mc^2}$. Подставляя значение

$$\chi = \left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right) \frac{\sigma p}{2mc} \varphi$$

в уравнение (64,1), находим уравнение, содержащее только двухкомпонентные функции,

$$(E' - V) \varphi = \frac{\sigma p}{2m} \left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right) \sigma p \varphi. \quad (64,3)$$

Для преобразования правой части уравнения (64,3) используем (60,10) и равенство

$$(\sigma\hat{p})\,f(r)\,(\sigma\hat{p}) = f(r)\,(\sigma\hat{p})\,(\sigma\hat{p}) - i\hbar\,(\sigma\,\mathrm{grad}\,f)\,(\sigma\hat{p}) =$$
$$= f(r)\,\hat{p}^2 - i\hbar\{(\mathrm{grad}\,f)\,\hat{p} + i\sigma[(\mathrm{grad}\,f)\times\hat{p}]\}.$$

Тогда уравнение (64,3) преобразуется к виду

$$E'\varphi = H'\varphi, \tag{64,4}$$

где

$$H' = \left(1 - \frac{E'-V}{2mc^2}\right)\frac{\hat{p}^2}{2m} + V + \frac{\hbar\sigma}{4m^2c^2}[(\mathrm{grad}\,V)\times\hat{p}] - \frac{i\hbar}{4m^2c^2}(\mathrm{grad}\,V)\,\hat{p}. \tag{64,5}$$

Чтобы последовательно учесть все члены, имеющие порядок v^2/c^2, следует помнить, что функция φ, согласно (60,16), нормирована с этой точностью условием

$$\int \rho\,d\tau = \int \varphi^+\left(1 - \frac{\hat{p}^2}{4m^2c^2}\right)\varphi\,d\tau = 1. \tag{64,6}$$

Удобнее вместо функции φ использовать другую функцию

$$\Psi = g\varphi, \tag{64,7}$$

такую, чтобы

$$\int \Psi^+\Psi\,d\tau = \int \varphi^+ g^+ g\varphi\,d\tau = 1. \tag{64,8}$$

Сравнивая (64,8) с (64,6), можно найти явный вид оператора преобразования (с точностью до несущественного фазового множителя):

$$g = \left(1 - \frac{\hat{p}^2}{4m^2c^2}\right)^{1/2} \approx 1 - \frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2}.$$

Преобразование функций (64,7) (не унитарное) должно сопровождаться преобразованием оператора Гамильтона. В этом легко убедиться, если написать уравнение (64,4) в виде

$$E'g\varphi = (gH'g^{-1})\,g\varphi.$$

Следовательно, оператор Гамильтона уравнения

$$E'\Psi = H\Psi \tag{64,9}$$

с точностью до членов порядка v^2/c^2 равен

$$H = \left(1 - \frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2}\right)H'\left(1 + \frac{\hat{p}^2}{8m^2c^2}\right) = \frac{\hat{p}^2}{2m} - V(r) -$$
$$- \frac{[E'-V(r)]^2}{2mc^2} + \frac{\hbar\sigma}{4m^2c^2}[(\mathrm{grad}\,V)\times\hat{p}] + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2V(r). \tag{64,9а}$$

При получении (64,9а) были использованы равенства

$$\hat{p}^2V(r) - V(r)\hat{p}^2 = -\hbar^2\nabla^2V(r) - 2i\hbar(\operatorname{grad} V)\,p,$$

$$\left(1 - \frac{E'-V}{2mc^2}\right)\hat{p}^2 \approx \hat{p}^2 - \left(\frac{E'-V}{c}\right)^2.$$

Первые два слагаемых в (64,9а) соответствуют нерелятивистскому оператору Гамильтона. Три последних слагаемых учитывают релятивистские поправки порядка v^2/c^2. В этом легко убедиться, если учесть, что

$$\hbar \operatorname{grad} V \sim \frac{\hbar V}{a} \sim pV \quad \text{и} \quad \hbar^2\nabla^2V \sim \frac{\hbar^2V}{a^2} \sim p^2V,$$

где a — характерный размер системы.

Итак, релятивистскую поправку к оператору Гамильтона нерелятивистского движения частицы со спином $^1/_2$ можно записать в виде

$$W = W_1 + W_2 + W_3, \tag{64,10}$$

где

$$W_1 = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2V \tag{64,11}$$

— поправка, впервые введенная Дарвином [41]. В случае кулоновского поля $V(r) = -e^2Z/r$. Учитывая, что $\nabla^2\frac{1}{r} = -4\pi\delta(r)$, получаем

$$W_1 = \frac{\pi\hbar^2e^2Z}{2m^2c^2}\delta(r).$$

Величину W_1 иногда называют *оператором контактного взаимодействия*. Он определяет дополнительную энергию взаимодействия электрона с ядром в s-состояниях.

$$W_2 = -\frac{[E'-V]^2}{2mc^2} \tag{64,12}$$

— поправка к оператору кинетической энергии, возникающая из-за изменения массы частицы при изменении ее скорости. Наконец,

$$W_3 = \frac{\hbar\sigma}{4m^2c^2}[(\operatorname{grad} V) \times \hat{p}] \tag{64,13}$$

— поправка, которую называют *оператором спин-орбитального взаимодействия*.

Вид оператора спин-орбитального взаимодействия может быть установлен из общих соображений. Оператор спин-орбитального взаимодействия в нерелятивистской теории должен быть скалярной величиной относительно вращений и пространственных отражений, составленной из операторов спина $\hat{s}$, импульса $\hat{p}$ и скалярной потенциальной энергии. Поскольку

$\hat{p}$ — полярный вектор, а $\hat{s}$ — аксиальный вектор, то единственным возможным скаляром будет

$$W_3 = A\sigma\,[(\operatorname{grad} V) \times p],$$

где A — постоянная. Как показано выше, из уравнения Дирака следует, что $A = \hbar/(4m^2c^2)$.

В центрально-симметричном поле

$$\operatorname{grad} V = \frac{r}{r}\frac{\partial V}{\partial r}.$$

Подставляя это выражение в (64,13), находим оператор спин-орбитального взаимодействия для движения частицы спина $^1/_2$ в центрально-симметричном поле

$$W_3 = (2m^2c^2r)^{-1}\frac{\partial V}{\partial r}(\hat{s}\hat{L}), \qquad (64,14)$$

где $\hat{L} = [r \times \hat{p}]$ — оператор орбитального момента, $\hat{s} = \frac{\hbar}{2}\sigma$ — оператор спинового момента. В s-состояниях среднее значение W_3 равно нулю.

В некоторых случаях удобно в операторе (64,13) выразить скалярный потенциал A_0 непосредственно через напряженность электрического поля $\mathscr{E}$, тогда

$$\operatorname{grad} V = e \operatorname{grad} A_0 = -e\mathscr{E};$$

следовательно,

$$W_3 = -\frac{e\hbar\sigma}{4m^2c^2}[\mathscr{E} \times \hat{p}]. \qquad (64,15)$$

Мы рассмотрели движение частицы со спином $^1/_2$ в электромагнитном поле. В этом случае взаимодействие характеризуется электрическим зарядом e частицы. Однако взаимодействия между элементарными частицами могут осуществляться и силами, не зависящими от электрического заряда. Таковы, например, ядерные взаимодействия между нуклонами, обусловленные взаимодействием нуклонов с мезонным полем, или взаимодействия нуклонов с электронно-нейтринным полем, приводящие к преобразованию нуклонов в ядрах и т. д. Таким образом, представляет интерес исследовать более общий случай движения частицы в произвольном внешнем поле.

В наиболее общем виде движение частицы со спином $^1/_2$ в произвольном внешнем поле определяется уравнением

$$\left(i\sum \gamma_\mu \hat{p}_\mu + mc\right)\Psi = \frac{1}{c}\sum_\alpha Q_\alpha \Psi, \qquad (64,16)$$

где Q_α — операторы, соответствующие возможным типам взаимодействия частицы с внешним полем:

а) в случае взаимодействия с внешним скалярным полем оператор энергии взаимодействия равен

$$Q_s = V,$$

б) в случае взаимодействия с внешним векторным полем

$$Q_v = \sum \gamma_\mu B_\mu, \qquad B_\mu = (\boldsymbol{B}, iB_0). \tag{64,17}$$

Частным случаем взаимодействия (64,17) является рассмотренное выше взаимодействие с электромагнитным полем, определяемым потенциалами

$$A_\mu = (\boldsymbol{A}, iA_0), \quad \text{тогда} \quad B_\mu = ieA_\mu;$$

в) в случае взаимодействия с тензорным полем

$$Q_T = \sum \gamma_\mu \gamma_\nu C_{\mu\nu}.$$

Частным случаем этого взаимодействия является взаимодействие магнитного момента с полем (см. (63,10)), когда

$$C_{\mu\nu} = \frac{1}{2} g\mu_0 F_{\nu\mu}.$$

Рассмотрим случай, когда частица взаимодействует со скалярным и векторным полем одновременно. Тогда, выделяя временную производную в (64,16), можно записать это уравнение в виде

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ c\boldsymbol{\alpha} \left(\boldsymbol{p} - \frac{1}{c} \boldsymbol{B}(x) \right) + \beta (mc^2 - V(x)) + B_0(x) \right\} \Psi. \tag{64,18}$$

В нерелятивистском приближении можно выделить из (64,18) часть оператора Гамильтона, соответствующую спин-орбитальному взаимодействию,

$$W_3 \approx \frac{\hbar}{(2mc)^2} \sigma [(\operatorname{grad} B_0) \times \boldsymbol{p}] - \frac{\hbar\sigma}{(2mc)^2} [(\operatorname{grad} V) \times \boldsymbol{p}]. \tag{64,19}$$

Уравнение Дирака должно описывать поведение любой «свободной» частицы, имеющей спин $^1/_2$. Однако понятие «свободной» частицы является приближенным. Каждая частица взаимодействует с «вакуумом», т. е. с виртуальными полями других частиц. При учете взаимодействия частицы с внешним полем, в частности с электромагнитным полем, надо учитывать влияние и виртуальных полей. Такие неизбежные дополнительные взаимодействия приводят к поправочным членам в уравнениях, описывающих поведение частицы во внешнем поле. Для электронов эти поправки малы. Как показывает квантовая электродинамика [42, 43], эти поправки частично можно учесть эффективным изменением магнитного момента и заряда электрона. Так, вследствие взаимодействия с вакуумом электрон приобретает добавочный

(по сравнению с $\mu = e\hbar/(2mc)$) магнитный момент $\delta\mu = \frac{\alpha}{(2\pi)^3}\mu$, где α — постоянная тонкой структуры.

По-видимому, μ-мезоны также слабо взаимодействуют с вакуумом, поэтому уравнение Дирака сравнительно с большой точностью применимо для описания их взаимодействий с внешним электромагнитным полем.

К частицам, имеющим спин $^1/_2$, принадлежат также нуклоны (протоны и нейтроны). Для нуклонов взаимодействие с виртуальным π-мезонным полем играет весьма существенную роль. Поэтому при исследовании их движения во внешнем поле необходимо учитывать их взаимодействие с этим полем и через виртуальное мезонное поле. Если бы такое взаимодействие отсутствовало, то магнитный момент протона был бы равен ядерному магнетону $\mathcal{M}_я = e\hbar/(2Mc)$ (M — масса протона), а магнитный момент нейтрона должен равняться нулю. На самом же деле, как показывает опыт, магнитный момент протона равен $\mu_p \approx \approx 2{,}79\ \mathcal{M}_я$, а магнитный момент нейтрона $\mu_n = -1{,}91\ \mathcal{M}_я$. Строгая теория учета влияния π-мезонного поля на взаимодействие нуклонов с электромагнитным полем в настоящее время еще отсутствует, поэтому приходится учитывать такое взаимодействие феноменологически путем формального введения экспериментальных значений магнитных моментов в нерелятивистское уравнение типа Паули и в операторы, определяющие спин-орбитальное взаимодействие нуклонов с электрическим полем.

На малых расстояниях ядерные взаимодействия значительно больше электромагнитных, поэтому в операторе спин-орбитального взаимодействия (64,19) будет играть основную роль второе слагаемое, если V характеризует скалярное ядерное поле, действующее на нуклон. Такое поле определяется ядерным взаимодействием между нуклонами. Спин-орбитальное взаимодействие

$$W_{яд} = -\frac{\hbar\sigma}{(2mc)^2}[(\operatorname{grad} V)\times p], \qquad (64{,}20)$$

обусловленное ядерным полем V, играет существенную роль в объяснении поляризации нуклонов при их рассеянии на ядрах. Энергетический спектр нуклонов в ядрах также сильно зависит от спин-орбитального взаимодействия (64,20).

§ 65*. Зарядовое сопряжение. Частицы и античастицы

В § 58 была исследована операция зарядового сопряжения для частиц нулевого спина, которая позволяла из решений Ψ, соответствующих частице заряда e, получать решения Ψ_c, изображающие движение частицы заряда $-e$ в том же поле. Определим теперь операцию зарядового сопряжения для частиц спина

$^1/_2$, т. е. найдем такое преобразование функции Ψ, удовлетворяющей уравнению (63,8) для частицы с зарядом e, при котором новая функция Ψ_c удовлетворяла бы уравнению типа (63,8) с измененным знаком перед электрическим зарядом.

Итак, по определению, если функция Ψ удовлетворяет уравнению (63,8), то зарядово сопряженная функция должна удовлетворять уравнению

$$\left\{\sum_\mu \gamma_\mu \left(p_\mu + \frac{e}{c} A_\mu\right) - imc\right\} \Psi_c = 0. \tag{65,1}$$

Определим преобразование, обеспечивающее переход от функции Ψ к функции Ψ_c. Для этого рассмотрим уравнение, комплексно сопряженное уравнению (63,8), в котором мы предварительно выделим член с $\mu = 4$,

$$\left\{-\gamma_4^*\left(p_4 + \frac{e}{c} A_4\right) + \boldsymbol{\gamma}^*\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right) - imc\right\} \Psi^* = 0. \tag{65,2}$$

Если в уравнении (65,2) провести преобразование функции

$$\Psi^* = C\Psi_c \quad \text{или} \quad \Psi_c = C^{-1}\Psi^* \tag{65,3}$$

с помощью унитарной, симметричной матрицы C, удовлетворяющей равенствам

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\gamma} &= C^{-1}\boldsymbol{\gamma}^* C, \\ \gamma_4 &= -C^{-1}\gamma_4^* C, \end{aligned}\right\} \tag{65,4}$$

то уравнение (65,2) перейдет в уравнение (65,1).

Свойство симметрии и унитарности матрицы C выражается соотношениями

$$C^\dagger = C^* = C^{-1}. \tag{65,4а}$$

Определим свойства преобразования зарядово сопряженных состояний Ψ_c при пространственном отражении. Как было показано в § 61, при пространственном отражении функции Ψ преобразуются по закону

$$P\Psi = \lambda\gamma_4\Psi, \quad \text{где} \quad \lambda = \pm i, \quad \pm 1.$$

Следовательно, $P\Psi^* = \lambda^*\gamma_4^*\Psi^*$. Используя полученное равенство и (65,3), находим

$$P\Psi_c = C^{-1}P\Psi^* = \lambda^* C^{-1}\gamma_4^*\Psi.$$

Учитывая далее (65,4) и (65,3), получаем закон преобразования спиновых волновых функций разных классов при пространственном отражении

$$P\Psi_c = -\lambda^*\gamma_4 C^{-1}\Psi^* = -\lambda^*\gamma_4\Psi_c.$$

Итак, если $\lambda = \pm i$, то при пространственном отражении зарядово сопряженное состояние Ψ_c преобразуется так же, как и Ψ. Если $\lambda = \pm 1$, то четности функций Ψ и Ψ_c по отношению к пространственному отражению будут противоположными.

В настоящее время для частиц, имеющих спин $^1/_2$, еще не удалось установить, какая из этих возможностей реализуется в природе. В процессах сильного и электромагнитного взаимодействий, инвариантных относительно пространственных отражений, такие частицы всегда рождаются и исчезают парами. Например, электрон и позитрон, протон и антипротон и т. д. Поэтому в этих процессах существенна только внутренняя четность по отношению к преобразованию пространственного отражения произведения функций Ψ и Ψ_c. Легко, однако, видеть, что внутренняя четность произведения функций Ψ и Ψ_c, относящихся к одному классу спинорных полей, всегда отрицательна независимо от значения λ, если $|\lambda|^2 = 1$. Действительно, $P(\Psi\Psi_c) = (\lambda\gamma_4\Psi)(-\lambda^*\gamma_4\Psi_c) = -(\Psi\Psi_c)$. В этом смысле внутренняя четность фермиона всегда противоположна внутренней четности антифермиона, т. е. частицы, описываемой функцией Ψ_c.

Для исследования преобразований билинейных комбинаций из дираковских функций при зарядовом сопряжении необходимо еще знать закон преобразования дираковски сопряженных функций $\overline{\Psi}$ (см. § 61). Функции $\overline{\Psi}$ при наличии электромагнитного поля удовлетворяют уравнению

$$\overline{\Psi}\left(\sum \gamma_\mu\left(\hat{p}_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right) + imc\right) = 0, \tag{65,5}$$

а зарядово сопряженная функция $\overline{\Psi}_c$ должна удовлетворять уравнению

$$\overline{\Psi}_c\left\{\sum \gamma_\mu\left(\hat{p}_\mu + \frac{e}{c}A_\mu\right) + imc\right\} = 0. \tag{65,6}$$

Сравнивая (65,5) и уравнение, комплексно сопряженное к (65,6), находим, что

$$\overline{\Psi}_c = \overline{\Psi}^* C. \tag{65,7}$$

Равенство, комплексно сопряженное к (65,3), имеет вид

$$\Psi = C^*\Psi_c^*.$$

Учитывая теперь (65,4а), мы убедимся, что

$$\Psi = C^{-1}\Psi_c^*.$$

Таким образом, операция зарядового сопряжения (65,3) обратима в том смысле, что если функция Ψ_c является зарядово сопряженной к функции Ψ, то и функция Ψ является зарядово сопряженной к функции Ψ_c.

В частном случае, когда матрицы γ_μ заданы в представлении (61,1), т. е. когда

$$\gamma = i\begin{pmatrix} 0 & -\sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_4 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix},$$

матрица зарядового сопряжения C, удовлетворяющая условиям (65,4), совпадает с γ_2, т. е.

$$C = \gamma_2. \tag{65,8}$$

В этом случае операция зарядового сопряжения сводится к преобразованию

$$\Psi_c = \gamma_2 \Psi^*. \tag{65,3а}$$

Исследуем теперь соотношение между зарядово сопряженными токами. По определению (61,7),

$$j_\mu = iec\overline{\Psi}\gamma_\mu\Psi.$$

Компоненты четырехмерного вектора плотности тока в зарядово сопряженном состоянии будут

$$(j_\mu)_c = iec\overline{\Psi}_c\gamma_\mu\Psi_c. \tag{65,9}$$

Подставляя в (65,9) значения (65,3) и (65,7) и учитывая (65,4), находим

$$j_c = iec\,(\overline{\Psi}\gamma\Psi)^* = iec\overline{\Psi}\gamma\Psi,$$

$$(j_4)_c = -iec\,(\overline{\Psi}\gamma_4\Psi)^* = -iec\overline{\Psi}\gamma_4\Psi.$$

Таким образом, плотности электрического заряда зарядово сопряженных состояний отличаются знаком, а плотности тока имеют одинаковый знак:

$$(j_4)_c = -j_4, \quad j_c = j. \tag{65,10}$$

Покажем теперь, что если временная зависимость состояний $\Psi_{(-)}$ (§ 60) соответствует отрицательным решениям временного уравнения Дирака

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_{(-)}}{\partial t} = -E\Psi_{(-)}, \quad E > 0. \tag{65,11}$$

то временная зависимость зарядово сопряженных состояний

$$\Psi_c = C^{-1}\Psi^*_{(-)} \tag{65,12}$$

соответствует положительным решениям.

Действительно, из (65,12) и (65,11) имеем

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_c}{\partial t} = C^{-1}\left(i\hbar\frac{\partial\Psi^*_{(-)}}{\partial t}\right) = -C^{-1}\left(i\hbar\frac{\partial\Psi_{(-)}}{\partial t}\right)^* = EC^{-1}\Psi^*_{(-)} = E\Psi_c.$$

Если функция Ψ выражается через двухкомпонентные функции $\begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix}$, то зарядово сопряженное состояние выражается через функцию

$$\Psi_c = \begin{pmatrix}\varphi_c\\ \chi_c\end{pmatrix},$$

где

$$\varphi_c = -i\sigma_2\chi^*, \quad \chi_c = i\sigma_2\varphi^*. \tag{65,13}$$

Особенно просто можно провести исследование зарядово сопряженных состояний при специальном выборе дираковских матриц γ_μ. В этом легко убедиться, если переписать уравнение (63,8) в виде

$$\left[\hbar \sum \gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + mc\right] \Psi = i \frac{e}{c} \sum \gamma_\mu A_\mu \Psi. \qquad (65,14)$$

Выберем матрицы Дирака так, чтобы матрица γ_4 была мнимой:

$$\gamma_1 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_2 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \gamma_3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ \sigma_3 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_4 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{pmatrix}. \qquad (65,15)$$

При выборе матриц в виде (65,15), называемом *майорановским представлением*, величины $\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu}$ и $\gamma_\mu A_\mu$ действительны. Сравнивая (65,14) с комплексно сопряженным уравнением

$$\left[\hbar \sum \gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + mc\right] \Psi^* = -i \frac{e}{c} \sum \gamma_\mu A_\mu \Psi^*, \qquad (65,16)$$

мы убедимся, что Ψ^* описывает зарядово сопряженное состояние, т. е.

$$\Psi_c = \Psi^*.$$

Другими словами, при майорановском представлении матриц γ_μ матрица зарядового сопряжения C сводится к единичной матрице.

Итак, если функция Ψ описывает состояние частицы с зарядом e, то зарядово сопряженная функция Ψ_c описывает состояние движения частицы той же массы и спина, но имеющей другой знак заряда $(-e)$ и другой знак магнитного момента и импульса. Например, если Ψ описывает состояние электрона $(e < 0)$, то Ψ_c описывает состояние позитрона $(-e > 0)$. В современной теоретической физике принято называть электрон *частицей*, а позитрон *античастицей*. Таким образом, операция зарядового сопряжения соответствует переходу от частиц к античастицам. Эта терминология сохраняется для любых других пар частиц, волновые функции которых переходят друг в друга при зарядовом сопряжении.

Как уже неоднократно отмечалось в предыдущих параграфах, представление об одной частице в релятивистской квантовой механике возможно только при исследовании свободного движения частицы. При наличии внешнего поля, наряду с функциями w в Ф-представлении, появляются и функции v (оператор Гамильтона H_Φ при наличии внешнего поля содержит нечетную часть). Это явление отражает процесс рождения пар частиц (частица и античастица). В силу закона сохранения электрического заряда новые частицы могут рождаться только парами. Реальный

процесс рождения пар частиц возможен только при условии, когда энергия внешнего воздействия (например, энергия фотона) превышает удвоенную энергию (mc^2) покоящейся частицы. Если энергия недостаточна для образования пары частиц, то возникающие состояния можно рассматривать как состояния с виртуальными парами частиц. В этом случае говорят, что происходит *поляризация вакуума*. Теоретическое объяснение поляризации вакуума и рождения пар частиц (и их аннигиляции) возможно только на основе теории, приспособленной к описанию процессов, происходящих с изменением числа частиц в системе.

В своей первоначальной теории Дирак рассматривал отрицательные решения релятивистского уравнения *одной* частицы как решения, соответствующие отрицательной энергии. Физическая интерпретация таких состояний наталкивается на непреодолимые трудности. Частица с отрицательной энергией должна иметь отрицательную массу; ее ускорение должно быть направлено против силы. Состояния с отрицательной энергией сколь угодно большой величины проявились бы в возможности неограниченного выделения частицей энергии при переходе во все более низкие состояния. Чтобы обойти эти трудности, Дирак в 1930 г. выдвинул предположение, что пустое пространство — вакуум — представляет собой пространство, в котором все состояния отрицательной энергии (их бесконечно много) заполнены электронами, а состояния с положительной энергией свободны. В каждой точке такого «пустого» пространства имеется бесконечно много электронов отрицательной энергии, которые образуют своеобразный «фон», от которого следует проводить отсчеты всех физических величин. Отклонение числа электронов от нормального — «фонового» — числа проявляется в наличии частиц с электрическим зарядом, создающим электрическое поле, и массой, создающей гравитационное поле. Если имеется один электрон с положительной энергией, то он не может перейти в состояния отрицательной энергии, так как они все заняты (см. в § 72 принцип Паули). Если одно из состояний в «фоне» свободно — «дырка в фоне», то этому состоянию должна соответствовать частица с положительной массой и положительным зарядом. Такие частицы в 1930 г. не были известны, поэтому Дирак пытался отождествить «дырочные» состояния с протонами. В 1932 г. были открыты позитроны — частицы с массой электрона и положительным зарядом. Открытие позитронов значительно повысило интерес к «теории дырок», развитой Дираком. Многие свойства позитронов хорошо описывались теорией «дырок». Было установлено, что позитрон возникает всегда в паре с электроном. При этом поглощается энергия, превышающая $2mc^2$. Теория «дырок» легко объясняет это явление. Для образования позитрона надо перевести электрон из состояния отрица-

тельной энергии $(-c\sqrt{p^2+m^2c^2})$ в состояние положительной энергии $(c\sqrt{p^2+m^2c^2})$; для этого надо затратить энергию, превышающую $2mc^2$ *). При переходе электрона из состояния отрицательной энергии в состояние положительной энергии в фоне отрицательной энергии образуется «дырка» — позитрон, а электрон с положительной энергией проявляет себя как обычный электрон. Обратный процесс — уничтожение (аннигиляция) электрона и позитрона — будет соответствовать переходу электрона в незанятое состояние (заполнение дырки) с выделением соответствующей энергии в виде фотонов. Блестящее качественное и (в первом приближении) количественное согласие эксперимента с теорией позитронов Дирака указывало, что эта теория в некоторой степени отражает реальность. Теория Дирака впервые поставила вопрос о физических свойствах вакуума как источника появления электронов и позитронов. Возникло представление о возможной электрической поляризации вакуума. Однако теория Дирака оказалась не свободной от ряда принципиальных недостатков. Хотя она и рассматривала процесс рождения пары как процесс перехода одного электрона из одного состояния в другое, однако для описания эксперимента приходилось вводить одновременно бесконечное число электронов в состояниях отрицательной энергии. Следовательно, попытка искусственного сохранения представления об одной неизменной частице, переходящей из одного состояния в другое, неизбежно была связана с введением не имеющих физического смысла состояний отрицательной энергии и ненаблюдаемого «фона» бесконечной плотности электронов. Трудности одночастичной теории Дирака устраняются современной квантовой теорией поля, которая позволяет методами вторичного квантования исследовать системы с переменным числом частиц. Эта теория более полно отражает явления природы.

§ 66. Уравнение Дирака для частиц с нулевой массой покоя. Нейтрино

В 1934 г. Ферми развил теорию β-распада, предположив, что этот процесс сопровождается вылетом нейтральных частиц с массой покоя, равной нулю. Из закона сохранения момента

*) Свободный электрон не может ни поглотить, ни испустить фотон, так как при этих процессах не удовлетворяются одновременно закон сохранения энергии и закон сохранения импульса. Например, при энергии фотона, мало превышающей $2mc^2$, образуются электрон и позитрон с малыми кинетическими энергиями движения. Однако, чтобы выполнялся закон сохранения импульса, необходимо, чтобы суммарный импульс образованных частиц был равен $\sim 2\,mc$. Процесс поглощения и испускания фотона электроном возможен только в электростатическом поле ядра, которое и принимает на себя излишек импульса и очень малую долю энергии (из-за большой массы).

σn — проекции спина частицы на направление импульса. Два собственных значения $+1$ и -1 этого оператора (или эквивалентного оператора $-\gamma_5$) называют *спиральностью частицы*. Спиральность (helicity) принято обозначать буквой $h (h = \pm 1)$.

Учитывая эквивалентность действия на волновую функцию операторов σn и $-\gamma_5$, запишем их собственные функции в виде

$$\Phi = \frac{1}{2}(1 - \gamma_5)\Psi, \quad F = \frac{1}{2}(1 + \gamma_5)\Psi.$$

Эти выражения показывают, что умножение четырехкомпонентной функции на $1 \pm \gamma_5$ превращает ее в двухкомпонентную функцию.

В состояниях с определенной спиральностью каждому значению импульса соответствует только одно спиновое состояние. При положительной спиральности направление импульса и направление спина (для состояний, при которых $\varepsilon = cp$) параллельны. При отрицательной спиральности они антипараллельны. Образно говоря, положительная спиральность как бы соответствует правому винту (у винта вращение связано с направлением перемещения). Отрицательная спиральность соответствует левому винту. Такие состояния могут реализоваться только у частиц с нулевой массой покоя и двигающихся, следовательно, всегда со скоростью света. Если масса покоя частицы не равна нулю, то всегда можно перейти в систему координат, где частица покоится. В этой системе импульс был бы равен нулю и нарушалась бы связь между спином и импульсом. Поэтому наличие у частиц только продольной поляризации (в смысле направления спина), однозначно связанной с направлением их движения, возможно только в случае, когда $m = 0$. В конце 1956 г. Салам [44], Ландау [45], Ли и Янг [46] развили теорию свойств нейтрино на основе двухкомпонентной модели с определенной спиральностью. Эта теория базировалась на предположении, что свойства нейтрино описываются только одной из функций (66,4) или (66,5).

Нейтрино является частицей без электрического заряда, поэтому оно не взаимодействует с электромагнитным полем. Однако и для таких частиц решения уравнения Дирака допускают два типа состояний: положительные и отрицательные, которые можно рассматривать как «зарядово сопряженные состояния». Более правильно в этом случае говорить о состояниях, соответствующих частице и античастице. Если частица описывается функцией Ψ, то античастица должна описываться функцией (см. § 65)

$$\Psi_c = C^{-1}\Psi^*, \tag{66,6}$$

где $C^{-1} = \gamma_2$, если матрицы γ_μ выбраны в представлении (61.1). Различие свойств частиц и античастиц может проявляться

при исследовании их взаимодействий с другими частицами. Такие взаимодействия характеризуются величинами, играющими такую же роль, как электрический заряд во взаимодействиях с электромагнитным полем. Если частица тождественна античастице, т. е. $\Psi = \Psi_c$, то такая частица называется *истинно нейтральной*. Теория истинно нейтральных частиц рассматривалась Майорана [47] (см. также [48]), который исходил из предположения, что нейтрино и антинейтрино — одинаковые частицы.

В настоящее время установлено, что нейтрино и антинейтрино являются разными частицами. Нейтрино выделяются при позитронном распаде протона, а антинейтрино — при электронном распаде нейтрона. Нейтрино и антинейтрино различаются спиральностью. Опытами Гольдгабера, Гродзинс и Суньяра [49] показано, что у нейтрино спин направлен против импульса — отрицательная (или левая) спиральность. Следовательно, антинейтрино должно иметь положительную (или правую) спиральность.

В 1962 г. было обнаружено, что нейтрино, выделяющееся при распаде нейтрона вместе с электроном, отличаются от нейтрино, выделяющихся вместе с мюоном при распаде пионов. Первые были названы *электронными нейтрино*. Им сопоставляется электронный лептонный заряд. Вторые нейтрино были названы *мюонными*. Они имеют мюонный лептонный заряд. По-видимому, оба типа нейтрино являются двухкомпонентными.

Двухкомпонентные нейтрино не инвариантны относительно операции пространственного отражения, так как при этой операции импульс меняет знак, а момент количества движения (спин) остается неизменным. При пространственном отражении правый винт переходит в левый винт — антинейтрино должно переходить в нейтрино, и наоборот. Только при одновременном применении пространственного отражения и зарядового сопряжения нейтрино остается неизменным.

Произведение операций зарядового сопряжения и пространственного отражения было названо в работах Ландау *комбинированной инверсией*. Нейтрино инвариантно относительно операции комбинированной инверсии. Все явления, в которых участвуют нейтрино, инвариантны относительно комбинированной инверсии и не инвариантны относительно пространственного отражения и зарядового сопряжения в отдельности. Поэтому в этих явлениях нарушается закон сохранения четности, который является следствием инвариантности относительно пространственного отражения. Закон сохранения четности нарушается и в ряде других явлений, обусловленных слабыми взаимодействиями, приводящими к распаду мезонов и гиперонов. В настоящее время обнаружено слабое несохранение и комбинированной инверсии.

В заключение этого параграфа отметим, что понятие спиральности для собственного значения оператора $\sigma_p = \sigma p/p$, т. е. проекции матрицы σ на направление импульса, сохраняется и для частиц с массой покоя, отличной от нуля. При свободном движении таких частиц оператор σ_p коммутирует с оператором Гамильтона H_D, поэтому спиральность h является интегралом свободного движения. Однако связь между операторами σ_p и γ_5 имеет более сложный характер.

Умножая равенство $\gamma_5 = -\alpha_z\sigma_z$ на σ_z, имеем $\sigma_z\gamma_5 = -\alpha_z$, или $\gamma p\gamma_5 = -\alpha p$.

Подставляя это значение в H_D (60,2), находим, что в состояниях, относящихся к собственному значению ε оператора H_D,

$$\gamma_5 = -\frac{(\varepsilon - mc^2\beta)(\sigma p)}{cp^2}. \qquad (66{,}7)$$

При $m = 0$ $\frac{\varepsilon p}{cp^2} = n$, где $\varepsilon = \pm cp$. Следовательно, (66,7) переходит в (66,3а). При $m \neq 0$ $\varepsilon = \pm c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$, поэтому при значении спиральности $h = 1$ проекционный оператор

$$\frac{1}{2}(1 \pm \gamma_5) = \frac{1}{2}\left(1 \mp \frac{\varepsilon - mc^2\beta}{cp}\right).$$

При значении спиральности $h = -1$ проекционный оператор

$$\frac{1}{2}(1 \pm \gamma_5) = \frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{\varepsilon - mc^2\beta}{cp}\right).$$

§ 67. Атом водорода с учетом спина электрона

В §§ 38 и 39 было исследовано движение электрона в кулоновском поле ядра без учета спина электрона. Исследуем теперь это движение на основе уравнения Дирака с учетом релятивистских поправок порядка $(v/c)^2$. Сравнивая полученные результаты с решениями §§ 38 и 39, можно будет оценить роль спина электрона в атоме водорода.

Для определения стационарных состояний электрона в кулоновском поле ядра с потенциальной энергией $V(r) = -Ze^2/r$ (размерами ядра мы пренебрегаем) надо решить уравнение

$$(H_0 + W_1 + W_2 + W_3)\Psi = E\Psi, \qquad (67{,}1)$$

где

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}, \qquad (67{,}2)$$

W_1, W_2, W_3 — релятивистские поправки к оператору Гамильтона (67,2) нерелятивистского движения, рассмотренные в § 64

и имеющие вид

$$W_1 = \frac{\hbar^2 \nabla^2 V}{8m^2c^2} = \frac{\pi Z e^2 \hbar^2}{2m^2c^2}\delta(r), \tag{67,3}$$

$$W_2 = -\frac{(E + Ze^2/r)^2}{2mc^2}, \tag{67,4}$$

$$W_3 = (2m^2c^2r)^{-1}\frac{\partial V}{\partial r}(\hat{s}\hat{L}) = Ze^2(2m^2c^2r^3)^{-1}(\hat{s}\hat{L}). \tag{67,5}$$

Уравнение (67,1) выведено в § 64 в предположении, что $E + \frac{Ze^2}{r} \ll 2mc^2$. Поэтому для значений $r < \frac{Ze^2}{2mc^2} \approx 1{,}4Z \cdot 10^{-13}$см его использовать нельзя. Однако при приближенной оценке поправочных членов W_i в уравнении (67,1), которая проводится в этом параграфе, роль малых значений r ничтожно мала, несмотря на наличие в (67,3) и (67,5) особенности при $r = 0$.

Для упрощения решения уравнения (67,1) введем оператор полного момента электрона

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{s}.$$

Теперь скалярное произведение $\hat{s}\hat{L}$, входящее в (67,5), можно выразить через квадраты операторов моментов

$$2\hat{s}\hat{L} = \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{s}^2. \tag{67,6}$$

Учитывая (67,6) и переходя к сферической системе координат, преобразуем (67,2) и (67,5) к виду

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}, \tag{67,7}$$

$$W_3 = \frac{Ze^2}{4m^2c^2r^3}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{s}^2). \tag{67,8}$$

Учитывая (67,7) и (67,8), легко убедиться, что полный оператор Гамильтона уравнения (67,1) коммутирует с операторами $\hat{L}^2$, $\hat{s}^2$, $\hat{J}^2$. Поэтому возможны стационарные состояния, в которых все три величины, соответствующие этим операторам, имеют определенные значения. В этих состояниях зависимость волновых функций от угловых и спиновых переменных определяется функциями (62,11), а операторы угловых моментов можно заменить собственными значениями (62,12). Таким образом, уравнение для радиальной волновой функции стационарных состояний атома водорода сводится к виду

$$\left\{E + \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] + \frac{Ze^2}{r}\right\}\varphi_{nlj}(r) = \\ = [W_1 + W_2 + W_3]\varphi_{nlj}(r), \tag{67,9}$$

где W_1 и W_2 определены соответственно (67,3) и (67,4), а

$$W_3=\frac{Ze^2\hbar^2}{4m^2c^2r^3}\left[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right]. \qquad (67,10)$$

Поскольку операторы W_i имеют порядок величины $(v/c)^2$, то решение уравнения (67,9) можно провести методом последовательных приближений. В нулевом приближении имеем уравнение

$$\left\{E_n+\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]+\frac{Ze^2}{r}\right\}\varphi_{nl}(r)=0, \qquad (67,11)$$

которое в точности совпадает с уравнением нерелятивистской теории атома водорода без спина. В § 38 было показано, что каждому значению энергии

$$E_n=-\frac{Z^2me^4}{2\hbar^2n^2}, \qquad n=1, 2, \ldots,$$

соответствует n радиальных функций $\varphi_{nl}(r)$, различающихся значениями квантового числа $l=0, 1, \ldots, n-1$. Используя вид этих функций и заменяя в W_2 энергию E ее значением E_n в нулевом приближении, можно выразить поправку к энергии уровня E_n в первом приближении формулой

$$\Delta E_{nl}=E_{nl}-E_n=\int_0^\infty \varphi_{nl}^2(W_1+W_2+W_3)r^2\,dr. \qquad (67,12)$$

При вычислении (67,12) удобно перейти к атомным единицам. Вводя постоянную тонкой структуры

$$\alpha=\frac{e^2}{\hbar c}\approx\frac{1}{137} \qquad (67,13)$$

и $E_n=-\frac{Z^2}{2n^2}$, запишем (67,12) в виде суммы трех слагаемых

$$\langle nl|W_1|nl\rangle=$$

$$=\frac{Z\pi\alpha^2}{2}\int\varphi_{nl}^2\delta(\rho)\rho^2\,d\rho=\frac{Z\alpha^2\varphi_{nl}^2(0)}{8}=\begin{cases}0, & \text{если } l\neq 0,\\ \dfrac{\alpha^2Z^4}{2n^3}, & \text{если } l=0.\end{cases}$$

$$\langle nl|W_2|nl\rangle=-\frac{\alpha^2}{2}\int\varphi_{nl}^2\left(E_n+\frac{Z}{\rho}\right)^2\rho^2\,d\rho=\frac{\alpha^2Z^4}{2n^3}\left(\frac{3}{4n}-\frac{1}{l+{}^1/_2}\right),$$

$$\langle nl|W_3|nl\rangle=\frac{Z\alpha^2}{4}\left[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right]\int\varphi_{nl}^2\frac{1}{r^3}r^2\,dr=$$

$$=\frac{\alpha^2Z^4}{2n^3(2l+1)}\begin{cases}(l+1)^{-1}, & \text{если } j=l+{}^1/_2,\\ -l^{-1}, & \text{если } j=l-{}^1/_2.\end{cases}$$

При вычислении этих матричных элементов были использованы следующие значения интегралов от ρ^{-k} на волновых функциях атома водорода:

$$\int \varphi_{nl}^2 \frac{1}{\rho} \rho^2 d\rho = \frac{Z}{n^2}, \quad \int \varphi_{nl}^2 \frac{1}{\rho^2} \rho^2 d\rho = \frac{Z^2}{n^3 (l + 1/2)},$$

$$\int \varphi_{nl}^2 \frac{1}{\rho^3} \rho^2 d\rho = \frac{Z^3}{n^3 (l+1)(l+1/2) l} \quad \text{и} \quad \varphi_{nl}^2(0) = \frac{4Z^3}{n^3} \delta_{l0}.$$

Подставляя полученные значения матричных элементов в (67,12), находим окончательную формулу для поправки к энергетическим состояниям (в атомных единицах) атома водорода, обусловленной релятивистскими эффектами для частицы со спином $1/2$:

$$\Delta E_{nj} = -\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right). \qquad (67,14)$$

Из формулы (67,14) следует, что релятивистские эффекты при учете членов порядка $(v/c)^2$ приводят к расщеплению n^2-кратно вырожденного уровня нерелятивистской теории Шредингера для частицы без спина. Теперь, кроме главного квантового числа n, уровни энергии зависят от квантового числа $j = 1/2, 3/2, \ldots$, определяющего полный момент количества движения электрона в атоме. Энергия зависит только от квантового числа j и не зависит от l. Поэтому пары уровней, имеющие одинаковые n и j при $l = j \pm 1/2$, остаются вырожденными. Такое двукратное вырождение энергетических уровней сохраняется и при точном решении уравнения Дирака (см. § 68) в кулоновском поле. В связи с тем, что при учете спина электрона появляется новая степень свободы, общее число энергетических состояний, соответствующих одному главному квантовому числу n, равно $2n^2$, что в два раза превышает число состояний частицы без спина.

При учете спина электрона обозначение «nl» квантового состояния частицы в центрально-симметричном поле заменяется обозначением «nl_j», где квантовое число j, стоящее справа внизу у латинской буквы l, характеризует полный момент электрона в данном состоянии. Таким образом, в атоме водорода возможны состояния

$$1s_{1/2};\ \underline{2s_{1/2},\ 2p_{1/2}};\ 2p_{3/2};\ \underline{3s_{1/2},\ 3p_{1/2}};\ \underline{3p_{3/2},\ 3d_{3/2}},\ 3d_{5/2} \text{ и т. д.}$$

Состояния, обладающие одинаковой энергией, подчеркнуты.

Волновые функции стационарных состояний электрона в кулоновском поле могут быть записаны в виде

$$|nljm\rangle = \varphi_{nj}(r)\, \Phi_{l\frac{1}{2}jm}(\theta\varphi m_s), \qquad (67,15)$$

где радиальные функции $\varphi_{nj}(r)$ в нулевом приближении совпадают с функциями $\varphi_{nl}(r)$ нерелятивистского уравнения для частицы без спина. Функции $\Psi_{l\,1/2\,mj}$ $(\theta\varphi m_s)$ определены выражениями (62,11). Они зависят от угловых и спиновой переменных. Энергия стационарных состояний (67,15) зависит только от квантовых чисел n и j. Каждый из этих уровней $(2l+1)$ кратно вырожден по магнитному квантовому числу $m = \pm j, \pm(j-1), \ldots$, определяющему проекцию полного момента количества движения электрона.

Система уровней, соответствующая разным значениям ΔE_{nj} при одинаковом значении E_n, называется *тонкой структурой*. Из формулы (67,14) следует, что при данном n «полная ширина тонкой структуры», т. е. расстояние между уровнями $j_1 = n - 1/2$ и $j_2 = 1/2$, равна

$$D = \Delta E_{nj_1} - \Delta E_{nj_2} = \frac{\alpha^2 Z^4 (n-1)}{2n^4}.$$

Эта величина меньше, чем полная ширина тонкой структуры для частицы без спина (см. 58, 24а), где

$$D = \frac{2Z^4\alpha^2 (n-1)}{n^3 (2n-1)}.$$

Расстояние между отдельными компонентами тонкой структуры пропорционально квадрату постоянной тонкой структуры (67,13), т. е. порядка $5 \cdot 10^{-4}$ атомной единицы энергии. Для уровня $n = 2$ атома водорода $(Z = 1)$ энергетическая разность между состояниями $2p_{1/2}$ и $2s_{1/2}$ равна $\alpha^2/32$ $(\approx 0{,}365$ см$^{-1})$. Абсолютная величина тонкой структуры с ростом главного квантового числа быстро уменьшается. Поэтому расщепление спектральных линий, соответствующих переходам между состояниями с разными значениями n, обусловлено в основном расщеплением уровней нижайшего состояния. Так, например, каждая бальмеровская линия (соответствующая квантовым переходам в состояние $n = 2$) состоит из дублетных линий, расстояние между которыми порядка $\alpha^2/32$ атомных единиц энергии.

Многочисленные экспериментальные исследования, проводившиеся оптическими методами, подтверждали выводы теории Дирака о тонкой структуре энергетических состояний атома водорода. В некоторых экспериментах наблюдалось небольшое расщепление уровней $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$, но это расщепление было порядка вероятной ошибки измерения ($\sim 10^{-6}$ по отношению к энергии перехода). Применение радиочастотной техники к исследованию малых разностей между энергетическими уровнями повысило точность измерения на 3—4 порядка, что позволило в 1947 г. Лэмбу и Ризерфорду [50] с достоверностью установить, что уровни $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ смещены друг относительно друга

примерно на 10% от величины тонкой структуры. Объяснение относительного смещения уровней $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$, названного *лэмбовским смещением*, было дано квантовой электродинамикой. Оказалось, что это расщепление в основном обусловлено радиационными поправками (взаимодействие электрона с вакуумом). Небольшие дополнительные поправки вызываются конечными размерами и внутренней структурой ядра. Учет всех этих эффектов приводит к прекрасному согласию теории с экспериментом (см. [51]).

При вычислении релятивистских поправок, приводящих к тонкой структуре энергетического спектра электронов в атоме, мы считали поле атомного ядра центральным электрическим полем. Однако ядро атома водорода и многих других атомных ядер обладает магнитным моментом. Взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра приводит к расщеплению вырожденных (по проекции полного момента атома) энергетических уровней атома.

Поскольку ядерный магнитный момент примерно в 10^3 раз меньше орбитального магнитного момента электрона, то расщепление уровней, обусловленное магнитным моментом ядра, будет примерно в 10^3 раз меньше расщепления, вызываемого спин-орбитальным взаимодействием (тонкая структура). В связи с этим расщепление уровней энергии, обусловленное магнитным моментом ядра, называют *сверхтонким расщеплением*. Измерение сверхтонкого расщепления энергетических уровней атома является одним из методов измерения спинов и магнитных моментов атомных ядер.

Для оценки величины сверхтонкого расщепления энергетических уровней s-состояний электрона в атоме можно считать, что ядро атома является точечным магнитным диполем с моментом μ. Такой диполь создает потенциалы

$$A = \frac{[\mu \times r]}{4\pi r^3} = \left[\nabla \times \frac{\mu}{4\pi r}\right], \quad A_0 = 0,$$

которым соответствует магнитное поле

$$\mathcal{H} = [\nabla \times A] = \nabla\left(\nabla \frac{\mu}{4\pi r}\right) - \nabla^2\left(\frac{\mu}{4\pi r}\right). \tag{67.16}$$

Оператор

$$W = -\frac{e\hbar}{2mc}\sigma\mathcal{H} = -\frac{e\hbar}{2mc}\sigma_z\mathcal{H}$$

характеризует взаимодействие магнитного момента электрона с магнитным полем. Следовательно, в первом приближении теории возмущений смещение уровней в невозмущенном электронном состоянии Ψ равно $\Delta E = \langle\Psi|W|\Psi\rangle$. Пусть $\Psi = \varphi_s(r)u$, где $\varphi_s(r)$ — радиальная функция s-состояния; u — спиновая функция. Тогда

$$\Delta E = -\frac{e\hbar}{2mc}\langle u|\sigma_z|u\rangle\langle\varphi_s|\mathcal{H}|\varphi_s\rangle.$$

Двум возможным спиновым состояниям соответствует $\langle u|\sigma_z|u\rangle = \pm 1$. Если учесть, что $\varphi_s(r)$ не зависит от углов, то, подставляя (67,16), имеем

$$\langle \varphi_s | \mathcal{H} | \varphi_s \rangle = -\langle \varphi_s | \nabla^2 \frac{\mu}{4\pi r} | \varphi_s \rangle = \mu \langle \varphi_s | \delta(r) | \varphi_s \rangle = \mu \varphi_s^2(0).$$

Следовательно, в нерелятивистском приближении сверхтонкое смещение s-уровней атома выражается равенством

$$\Delta E = \mp \frac{e\hbar}{2mc} \mu \varphi_s^2(0),$$

где μ — магнитный момент ядра, m — масса электрона, $\varphi_s(0)$ — значение волновой функции электрона в центре атома.

§ 68*. Точное решение уравнения Дирака для кулоновского поля

В этом параграфе мы исследуем точное решение уравнения Дирака для движения электрона в кулоновском поле с потенциальной энергией $V = -Ze^2/r$. В этом случае оператор Гамильтона имеет вид

$$H = c\alpha\hat{p} + mc^2\beta + V(r). \tag{68,1}$$

Учитывая центральную симметрию потенциальной энергии, удобно записать (68,1) в сферической системе координат.

Пользуясь операторным тождеством (60,10), можно написать

$$(\sigma r)(\sigma \hat{L}) = (\sigma r)(\sigma [r \times \hat{p}]) = i\{(\sigma r)(r\hat{p}) - r^2(\sigma \hat{p})\},$$

следовательно,

$$(\sigma\hat{p}) = \frac{(\sigma r)}{r^2}[(r\hat{p}) + i(\sigma\hat{L})].$$

Поскольку

$$(\alpha p) = \begin{pmatrix} 0 & (\sigma p) \\ (\sigma p) & 0 \end{pmatrix},$$

то

$$(\alpha\hat{p}) = \alpha_r \left(\hat{p}_r + i\frac{(\sigma\hat{L}) + \hbar}{r}\right), \tag{68,2}$$

где

$$\alpha_r = \frac{(\alpha r)}{r} \tag{68,3}$$

— эрмитова матрица;

$$\hat{p}_r = \frac{r\hat{p} - i\hbar}{r} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right). \tag{68,4}$$

Введем новый оператор $\hat{K}$ с помощью соотношения

$$\hbar\hat{K} = \beta[(\sigma\hat{L}) + \hbar]. \tag{68,5}$$

Тогда оператор Гамильтона (68,1) приводится к виду

$$H = c\alpha_r \hat{p}_r + \frac{i\hbar c}{r}\alpha_r \beta \hat{K} + \beta mc^2 + V. \qquad (68,6)$$

Оператор $\hat{K}$ коммутирует с операторами β, α_r и $\hat{p}_r$, следовательно, он коммутирует и с полным гамильтонианом (68,6). Вычислим квадрат оператора (68,5). Используя (60,10) и операторное равенство $[\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{L}}] = i\hbar\hat{\boldsymbol{L}}$, находим

$$\hbar^2\hat{K}^2 = (\sigma\hat{\boldsymbol{L}})^2 + 2\hbar(\sigma\hat{\boldsymbol{L}}) + \hbar^2 = \left(\hat{\boldsymbol{L}} + \frac{1}{2}\hbar\sigma\right)^2 + \frac{\hbar^2}{4} = \hat{\boldsymbol{J}}^2 + \frac{\hbar^2}{4}, \qquad (68,7)$$

где

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \left(\hat{\boldsymbol{L}} + \frac{1}{2}\hbar\sigma\right)^2$$

— квадрат оператора полного момента электрона. Оператор $\hbar^2\hat{K}^2$ является интегралом движения и имеет собственные значения $\hbar^2k^2$, где

$$k^2 = j(j+1) + \frac{1}{4} = \left(j + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Следовательно,

$$k = \pm\left(j + \frac{1}{2}\right) = \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad (68,8)$$

Нас будут интересовать состояния с определенным значением полного момента электрона и, следовательно, с определенным значением k. Энергия таких состояний, согласно (68,6), вычисляется с помощью уравнения

$$\left(c\alpha_r\hat{p}_r + \frac{i\hbar c}{r}\alpha_r\beta k + \beta mc^2 + V - E\right)\Psi = 0, \qquad (68,9)$$

где k — число, определяемое (68,8).

Матрицы α_r и β антикоммутируют между собой. Можно выбрать представление, в котором

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \alpha_r = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Тогда, используя (68,4) и вводя функцию

$$\Psi(r) = \frac{1}{r}\begin{pmatrix} F(r) \\ G(r) \end{pmatrix}, \qquad (68,10)$$

получаем из уравнения (68,9) систему двух уравнений

$$\left.\begin{aligned} (\hbar c)^{-1}(E - mc^2 - V)F + \frac{dG}{dr} + \frac{k}{r}G = 0, \\ (\hbar c)^{-1}(E + mc^2 - V)G - \frac{dF}{dr} + \frac{k}{r}F = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (68,11)$$

Полагая $V = -Ze^2/r$ и вводя обозначения

$$A\hbar c = E + mc^2, \quad B\hbar c = mc^2 - E \tag{68,12}$$

и безразмерную длину (для случая $E \leqslant mc^2$)

$$\rho = rD, \quad D\hbar c = \sqrt{m^2c^4 - E^2} = \hbar c \sqrt{AB}, \tag{68,13}$$

преобразуем систему уравнений (68,11) к безразмерным переменным

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{B}{D} + \frac{Z\alpha}{\rho}\right) F - \left[\frac{d}{d\rho} + \frac{k}{\rho}\right] G = 0, \\ \left(\frac{A}{D} - \frac{Z\alpha}{\rho}\right) G - \left[\frac{d}{d\rho} - \frac{k}{\rho}\right] F = 0, \end{aligned}\right\} \tag{68,14}$$

где $\alpha = e^2/(\hbar c)$ — постоянная тонкой структуры.

Решение системы уравнений (68,14) можно искать в виде рядов

$$\left.\begin{aligned} F(\rho) = \exp(-\rho) \sum_{\nu=0}^{\infty} \rho^{s+\nu} a_\nu, \\ G(\rho) = \exp(-\rho) \sum_{\nu=0}^{\infty} \rho^{s+\nu} b_\nu. \end{aligned}\right\} \tag{68,15}$$

Подставляя (68,15) в уравнения (68,14) и приравнивая коэффициенты при $\rho^{s+\nu-1}$, находим

$$\left.\begin{aligned} (k + s)\, b_0 - Z\alpha a_0 = 0, \\ -Z\alpha b_0 + (k - s)\, a_0 = 0, \end{aligned}\right\} \tag{68,16}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{B}{D} a_{\nu-1} + Z\alpha a_\nu - (s + \nu + k)\, b_\nu + b_{\nu-1} = 0, \\ \frac{A}{D} b_{\nu-1} - Z\alpha b_\nu - (s + \nu - k)\, a_\nu + a_{\nu-1} = 0, \\ \text{если} \quad \nu \neq 0. \end{aligned}\right\} \tag{68,17}$$

Из системы уравнений (68,16) следует

$$k^2 - s^2 - Z^2\alpha^2 = 0 \quad \text{или} \quad s = (k^2 - Z^2\alpha^2)^{1/2}. \tag{68,18}$$

Решения, соответствующие отрицательному знаку перед корнем (71,18), отброшены, так как они приводят к волновым функциям, расходящимся в нуле.

Умножая первое уравнение (68,17) на D, а второе уравнение на B и вычитая одно из другого, находим связь между коэффициентами a_ν и b_ν:

$$a_\nu \left(\sqrt{\frac{A}{B}} Z\alpha + s + \nu - k\right) = b_\nu \left(\sqrt{\frac{A}{B}} (s + \nu + k) - Z\alpha\right). \tag{68,19}$$

Ряды (68,15) будут соответствовать регулярным на бесконечности решениям, если они будут обрываться при конечном значении $\nu = N$. Полагая в (68,17) $a_{N+1} = b_{N+1} = 0$, находим

$$\sqrt{B}\, a_N = -\sqrt{A}\, b_N, \qquad N = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \qquad (68,17а)$$

Подставляя далее (68,17а) в (68,19) при $\nu = N$, получаем уравнение

$$\frac{B-A}{D} Z\alpha = 2(s+N).$$

Подставляя в это равенство значения (68,12) и (68,13), находим

$$Z\alpha E = -(s+N)\sqrt{m^2c^4 - E^2}.$$

Из этого уравнения можно вычислить энергию. При учете (68,18) имеем

$$E' = E - mc^2 = mc^2\left\{\left[1 + \left(\frac{\alpha Z}{N + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}}\right)^2\right]^{-1/2} - 1\right\}, \qquad (68,20)$$

где

$$k = \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots, \qquad N = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

Если разложить (68,20) в ряд по степеням $Z^2\alpha^2$, то с точностью до членов $(Z\alpha)^4$ получаем

$$E' = -\frac{mc^2 Z^2\alpha^2}{2n^2}\left[1 + \frac{(\alpha Z)^2}{n}\left(\frac{1}{|k|} - \frac{3}{4n}\right)\right], \qquad (68,21)$$

где

$$n = N + |k| = 1,\ 2,\ \ldots$$

— главное квантовое число. Первый член правой части (68,21) совпадает с энергией, определяемой нерелятивистским уравнением Шредингера без спина. Второе слагаемое определяет релятивистские поправки для частицы со спином $1/2$. Учитывая, что $|k| = j + 1/2$, и переходя к атомным единицам, мы убедимся, что формула (68,21) совпадает с формулой (67,14), полученной методом теории возмущений.

Перейдем теперь к исследованию радиальных собственных функций точного решения уравнения Дирака. Эти функции выражаются формулой (68,10), в которой функции F и G определены рядами (68,15). Коэффициенты a_ν и b_ν выражаются через a_0 и b_0 с помощью уравнений (68,17) и (68,19) при $s = (k^2 - Z^2\alpha^2)^{1/2}$. На бесконечности эти функции обращаются в нуль по тому же закону, что и в теории Шредингера (§ 38). Убывание происходит тем быстрее, чем меньше главное квантовое число. Поведение волновых функций при малых ρ определяется асимптотическим выражением

$$\Psi \sim \begin{pmatrix} a_0\rho^{-1+\sqrt{k^2-Z^2\alpha^2}} \\ b_0\rho^{-1+\sqrt{k^2-Z^2\alpha^2}} \end{pmatrix}. \qquad (68,22)$$

Для всех устойчивых атомных ядер $Z\alpha < 1$, поэтому при $k = \pm 2$, ± 3, ..., что соответствует $j = {}^3/_2, {}^5/_2, \ldots$, функция Ψ обращается в нуль при $\rho \to 0$. При $k = \pm 1$ (т. е. для s- и p-состояний) дираковская функция (68,22) является сингулярной в начале координат для всех квантовых чисел n. Однако, если $Z\alpha$ мало, эта сингулярность очень слабая. В реальных атомах сингулярность функций (при $k = \pm 1$) в нуле отсутствует, так как вследствие конечных размеров ядер потенциальная энергия отлична от кулоновской и не стремится к бесконечности при $\rho \to 0$.

Более подробные сведения о волновых функциях Дирака для движения электрона в кулоновском поле ядра как в случае дискретного, так и непрерывного спектра можно найти в работах [52] и [53].

§ 69. Атом во внешнем магнитном поле

Если на атом действует внешнее магнитное поле, то его энергетические состояния изменяются. Смещение энергетических уровней атома под влиянием внешнего магнитного поля называют *эффектом Зеемана*. В этом параграфе мы рассмотрим элементарную квантовую теорию эффекта Зеемана.

Как было показано в §§ 63 и 67, в квазирелятивистском приближении гамильтониан электрона, движущегося в электромагнитном поле с потенциалами A и A_0, определяется выражением

$$H = \frac{\left(\hat{p} - \frac{e}{c}A\right)^2}{2M} + eA_0 - \frac{e\hbar}{2Mc}(\sigma\mathscr{H}) + W_s, \qquad (69,1)$$

где M — приведенная масса; e — заряд электрона; $W_s = a(\boldsymbol{Ls})$ — оператор спин-орбитального взаимодействия; $a = Ze^2[2M^2c^2r^3]^{-1}$.

Если атом находится во внешнем однородном поле напряженности $\mathscr{H}$, то

$$eA_0 = -\frac{Ze^2}{r}, \quad A = \frac{1}{2}[\mathscr{H} \times r]. \qquad (69,2)$$

При малых полях в (69,1) можно пренебречь A^2 и написать

$$H = H_0 + W,$$

где

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2M} - \frac{Ze^2}{r} \qquad (69,3)$$

— оператор Гамильтона для атома в отсутствие внешнего поля;

$$W = \frac{ie\hbar}{Mc}A\nabla - \frac{e\hbar}{2Mc}(\sigma\mathscr{H}). \qquad (69,4)$$

Подставляя (69,2) в (69,4) и вспоминая, что $\hat{\boldsymbol{L}} = [\boldsymbol{r} \times (-i\hbar\nabla)]$, можно преобразовать оператор (69,4) энергии взаимодействия электрона с однородным магнитным полем к виду

$$W = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathcal{H}, \tag{69,5}$$

где

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e}{2Mc}(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{s}) \tag{69,6}$$

— оператор магнитного момента электрона,

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{s}} \tag{69,7}$$

— оператор полного момента количества движения.

При отсутствии магнитного поля энергия стационарных состояний электрона определяется уравнением $(H_0 - E_{nj})\,|njlm\rangle = 0$ (см. § 67). Уровни энергии E_{nj} вырождены по квантовому числу m в соответствии с центральной симметрией поля (нет выделенных направлений). При наличии внешнего поля $\mathcal{H}$ суммарное поле, действующее на электрон, имеет аксиальную симметрию. Поэтому вырождение по m должно сниматься.

Перейдем к количественному вычислению эффекта расщепления. Изменение энергетических уровней атома под влиянием внешнего магнитного поля будем вычислять методами теории возмущений. Как было показано в § 47, изменение энергии под влиянием внешнего возмущения в первом приближении выражается через матричные элементы оператора возмущений на волновых функциях невозмущенной задачи. В операторе возмущения (69,5) магнитное поле не зависит от координат, поэтому вычисление сведется к вычислению матричных элементов типа (ось z направлена вдоль $\mathcal{H}$)

$$\langle njl'm'\,|\,\hat{\mu}_z\,|\,njlm\rangle. \tag{69,8}$$

Для упрощения вычислений выразим оператор магнитного момента (69,6) через оператор момента количества движения (69,7) с помощью соотношения

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \hat{G}\hat{\boldsymbol{J}} = \frac{e}{2Mc}(\hat{\boldsymbol{J}} + \hat{\boldsymbol{s}}), \tag{69,9}$$

где $\hat{G}$ — оператор, вид которого можно определить, умножив скалярно (69,9) на $\boldsymbol{J}$. Тогда получим

$$\hat{G} = \frac{e}{2Mc}\left[1 + \frac{(\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{s}})}{\hat{\boldsymbol{J}}^2}\right].$$

Возводя (69,7) в квадрат, можно выразить $\hat{\boldsymbol{J}}\hat{\boldsymbol{s}}$ через квадраты операторов моментов. Таким образом, находим

$$\hat{G} = \frac{e}{2Mc}\left(1 + \frac{\hat{\boldsymbol{J}}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}^2 - \hat{\boldsymbol{L}}^2}{2\hat{\boldsymbol{J}}^2}\right).$$

Следовательно,

$$\hat{\mu}_z = \hat{G}\hat{J}_z.$$

Подставляя это значение в (69,8) и учитывая, что функции $|njlm\rangle$ являются собственными функциями операторов $\hat{G}$ и $\hat{J}_z$, получаем

$$\langle njl'm' | \hat{\mu}_z \mathcal{H} | njlm\rangle = mg\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2Mc}\delta_{mm'}\delta_{ll'}, \qquad (69,10)$$

где

$$g = \left\{1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}\right\} \qquad (69,11)$$

— *множитель Ланде*. Для электронов $s = {}^1/_2$, $j = l \pm {}^1/_2$, $l = 0, 1, 2, \ldots$

Поскольку отличны от нуля только диагональные элементы оператора возмущения, то энергия атома в первом приближении теории возмущений определится выражением

$$E_{njlm} = E_{nj} - \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2Mc}gm, \qquad (69,12)$$

где $m = \pm j;\ \pm(j-1), \ldots$

Итак, в магнитном поле $(2j+1)$-кратное вырождение полностью снимается. Смещение уровней происходит симметрично относительно невозмущенного уровня E_{nj}. Расстояние между соседними расщепленными уровнями

$$\Delta E = \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2Mc}g \qquad (69,13)$$

пропорционально напряженности магнитного поля и множителю Ланде, зависящему от квантовых чисел j, l и s. В табл. 10 приведены значения множителя Ланде для нескольких атомных состояний ($s = {}^1/_2$).

Таблица 10

Значения множителя Ланде

Состояние	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$
g	2	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$

Расщепление уровней энергии, определяемое формулой (69,13), носит название *аномального эффекта Зеемана*.

Для частицы без спина ($s = 0$) множитель Ланде $g = 1$. В этом случае расстояние между соседними расщепленными уровнями одинаково независимо от характера состояния и равно

$$\Delta E = \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2Mc}.$$

Такое расщепление предсказывалось классической электронной теорией. Оно носит название *нормального эффекта Зеемана*.

Нормальный эффект Зеемана наблюдается для некоторых состояний сложных атомов. Как будет показано в § 78, состояние сложных атомов, содержащих несколько электронов, в некотором приближении можно характеризовать собственными значениями операторов суммарного спина всех электронов $\boldsymbol{S} = \Sigma \boldsymbol{s}_i$, суммарных орбитальных моментов количества движения $\boldsymbol{L} = \Sigma \boldsymbol{L}_i$ и полного момента $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$. Изменение энергетических состояний таких атомов в слабом однородном внешнем магнитном поле также определяется формулой

$$\Delta E = \frac{e\hbar\mathscr{H}}{2Mc} g,$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Из этого выражения следует, что для энергетических состояний с полным спином $S = 0$ (синглетные термы атомов с четным числом электронов) множитель $g = 1$. В этом случае $\Delta E = \frac{e\hbar\mathscr{H}}{2Mc}$, что соответствует нормальному эффекту Зеемана. Такое расщепление наблюдается у синглетных термов атомов цинка, кадмия и других.

Формула (69,12) получена методом теории возмущений, поэтому она справедлива только для таких напряженностей магнитного поля, при которых величина расщепления (69,12) будет меньше разности энергий соседних уровней в атоме без поля, т. е. при выполнении условия

$$\left|\frac{e\hbar\mathscr{H}}{2Mc}\right| \ll |E_{nJ} - E_{nJ'}|. \qquad (69,14)$$

Наименьшее расстояние между уровнями атома водорода соответствует тонкой структуре (расстояние между компонентами спинового дублета): $E_{2\frac{3}{2}} - E_{2\frac{1}{2}} = 0{,}365\ \text{см}^{-1} \approx 10^{-16}$ эрг.

Таким образом, аномальный эффект Зеемана должен наблюдаться в таких магнитных полях, когда величина расщепления, обусловленного внешним магнитным полем, меньше расстояния между компонентами дублета. Если учесть, что $e\hbar/(2Mc) \sim 9 \times 10^{-21}$ эрг/Э, то мы придем к заключению, что слабыми полями для первых возбужденных уровней атома водорода следует считать поля с напряженностью магнитного поля $\mathscr{H} < 1000$ Э.

Если величина расщепления ΔE, вызываемого магнитным полем, велика по сравнению с дублетным расщеплением уровней, то магнитное поле называют сильным. В таком магнитном поле разрывается связь спинового и орбитального моментов количества движения, и они взаимодействуют с магнитным полем независимо. Следовательно, в сильных магнитных полях оператор

взаимодействия электрона с магнитным полем можно записать в виде

$$W = -\hat{\mu}\mathcal{H} = -\frac{e\mathcal{H}}{2Mc}(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z). \qquad (69,15)$$

При расчете величины расщепления энергетических уровней в сильном магнитном поле можно в нулевом приближении пренебречь спинорбитальным взаимодействием и выбрать невозмущенные функции в виде

$$|nlm_l m_s\rangle, \qquad (69,16)$$

т. е. состояния электрона в атоме можно характеризовать главным числом n, орбитальным квантовым числом l и квантовыми числами m_l и m_s, определяющими соответственно проекции орбитального и спинового моментов. В этом случае изменение энергетических уровней под влиянием поля $\mathcal{H}$ будет определяться формулой

$$\Delta E_{m_l m_s} = -\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2Mc}(m_l + 2m_s), \qquad (69,17)$$

так как собственные значения операторов $\hat{L}_z$ и $\hat{s}_z$ равны соответственно $\hbar m_l$ и $\hbar m_s$.

Следовательно, каждый энергетический уровень E_{nl} расщепляется на $2l+3$ равноотстоящих (на величину $\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2Mc}$) компонент, соответствующих $2l+3$ возможным значениям суммы квантовых чисел $(m_l + 2m_s)$. Поскольку $m_s = \pm 1/2$, то при данном l такими числами будут $l+1$, l, $l-1$, ..., $-(l+1)$. Из этих компонент две высшие и две низшие не вырождены, все остальные вырождены двукратно в соответствии с двумя возможными способами получения определенного значения

$$m_l + 2m_s = \begin{cases} m_l + 1, & \text{если } m_s = \frac{1}{2}, \\ m_l + 2 - 1, & \text{если } m_s = -\frac{1}{2}. \end{cases}$$

Расщепление уровней (69,17) должно наблюдаться в сильных магнитных полях. Расщепление этого типа носит название *эффекта Пашена — Бака*. Оно действительно наблюдается для некоторых уровней атомов: Li, Na, O и др. в магнитных полях с напряженностью, превышающей соответственно 36 000, 40 000 и 90 000 Э.

При более строгих вычислениях следует учесть оператор спин-орбитального взаимодействия

$$\hat{W}_s = a(\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}}), \quad a = \frac{Ze^2}{2M^2c^2r^3} \qquad (69,18)$$

наряду с оператором (69,17) взаимодействия с внешним магнитным полем. В сильных магнитных полях оператор (69,18) будет приводить к дополнительному (мультиплетному) расщеплению энергетических уровней, накладывающемуся на расщепление (69,17).

Усредняя оператор спин-орбитального взаимодействия (69,18) в состояниях, определяемых функциями (69,16), получим дополнительное слагаемое (в атомных единицах энергии) к энергетическим уровням системы

$$\Delta E_s = A m_l m_s, \tag{69,19}$$

где

$$A = \langle nlm_l m_s \mid a \mid nlm_l m_s \rangle = \frac{Z^4\alpha^2}{2n^3 l\,(l+1)\,(l+1/2)}$$

— величина (в атомных единицах энергии), по порядку равная расстоянию между компонентами тонкой структуры (см. (67,14)).

Поправка к энергии ΔE_s (69,19) зависит от квантовых чисел m_l и m_s. Она приводит к расщеплению упомянутого выше вырождения и к малому смещению невырожденных уровней. Учет оператора (69,18) особенно существен в том случае, когда внешнее поле вызывает расщепление, сравнимое с расщеплением, обусловленным тонкой структурой.

В очень сильных полях следует учитывать члены второго порядка в теории возмущений для оператора (69,15) и член, пропорциональный $\boldsymbol{A}^2$ в (69,1). Изменение энергетических уровней, обусловленное этими поправками, будет пропорционально $\mathscr{H}^2$.

§ 70. Атом во внешнем электрическом поле

Изменение энергии стационарных состояний атома под влиянием внешнего электрического поля называется *эффектом Штарка*. При отсутствии поля стационарные состояния $|njm\rangle$ соответствуют одной энергии E_{nj} (вырождение по квантовому числу m). При включении однородного электрического поля напряженности $\mathscr{E}$ в операторе Гамильтона появляется дополнительное слагаемое

$$W = -\mathscr{E}\boldsymbol{d}, \tag{70,1}$$

где $\boldsymbol{d} = e\boldsymbol{r}$ — оператор дипольного электрического момента электрона. Если направить ось z координатной системы вдоль вектора напряженности электрического поля, то оператор Гамильтона для атома примет вид

$$H = H_0 + W = \frac{p^2}{2M} - \frac{Ze^2}{r} - ez\mathscr{E}. \tag{70,2}$$

Таким образом, при включении внешнего электрического поля, во-первых, изменяется симметрия системы — центральная сим-

метрия заменяется аксиальной, во-вторых, изменяется поведение потенциальной энергии при $z \to \pm\infty$. В связи с тем, что потенциальная энергия убывает при $z \to -\infty$ $(e < 0)$, появляется вероятность прохождения электрона через потенциальный барьер, т. е. может осуществиться спонтанная ионизация атома под влиянием внешнего электрического поля. Возможность прохождения электрона через потенциальный барьер проявится в расширении уровней (см. § 96). Это расширение тем больше, чем больше n. При достаточно больших n (большие возбуждения атома) вероятность ионизации приближается к 1. Для первых возбужденных уровней в не очень сильных полях этот эффект очень мал и в первом приближении его можно не учитывать.

Оператор (70,2) инвариантен относительно вращения на произвольный угол вокруг направления поля и отражения в любой плоскости, проходящей через эту ось. При таком отражении изменяется знак проекции момента количества движения: $m \to -m$. Вследствие этого в системе с оператором Гамильтона (70,2) энергетические уровни состояний с m и $-m$ совпадают, т. е. имеется двукратное вырождение. Отметим, что оператор Гамильтона (69,1) атома, находящегося в магнитном поле, инвариантен относительно поворотов вокруг направления поля и не инвариантен относительно отражения в плоскостях, проходящих через направление поля. Поэтому для атома в магнитном поле аналогичное вырождение (m и $-m$) отсутствует.

Количественные вычисления изменения энергетических уровней атома при включении электрического поля можно провести методом теории возмущений, если величина поля достаточно мала, т. е. в случае, когда изменение уровней мало по сравнению с расстоянием между соседними уровнями атома без поля.

В первом приближении теории возмущений поправка к энергии невозмущенной системы определяется средним значением оператора возмущения в этом состоянии. Изменение энергии в состоянии $|njm\rangle$ под влиянием возмущения (70,1) будет равно

$$\Delta E = \mathscr{E}\langle njm|\boldsymbol{d}|njm\rangle, \qquad (70,3)$$

где $\langle njm|\boldsymbol{d}|njm\rangle$ — среднее значение оператора электрического дипольного момента в состоянии $|njm\rangle$.

В связи с тем, что оператор дипольного момента изменяет знак при операции инверсии пространственных координат, его среднее значение равно нулю во всех состояниях, имеющих определенную четность. Действительно, если ψ_a имеет определенную четность, то $|\psi_a|^2$ не изменяется при операции инверсии, поэтому $\int |\psi_a|^2 z\, d\tau = 0$, так как подынтегральная функция меняет знак при операции инверсии. Невырожденные состояния квантовых систем имеют определенную четность, поэтому

среднее значение электрического момента в этих состояниях всегда равно нулю. Квантовые системы, находящиеся в вырожденном состоянии, вообще говоря, могут иметь отличный от нуля средний дипольный момент, если это состояние не имеет определенной четности. Примером такого состояния является первое возбужденное состояние атома водорода, которому соответствует волновая функция в виде линейной комбинации

$$\Psi = \alpha\psi_{2s_{1/2}} + \beta\psi_{2p_{1/2}}.$$

В этом состоянии среднее значение оператора дипольного момента равно

$$\langle d\rangle = \alpha^*\beta\,\langle 2s_{1/2}\,|\,d\,|\,2p_{1/2}\rangle + \text{компл. сопр.}$$

Отличный от нуля средний дипольный момент может быть и у квантовых систем, обладающих группой почти вырожденных состояний, если такая система не имеет вполне определенной энергии, так что величина неопределенности энергии больше расстояния между уровнями разной четности. Частным случаем таких систем являются некоторые молекулы, например гетерополярная молекула NaCl и др., которые обладают очень близко расположенными вращательными уровнями разной четности. Поэтому средние значения дипольных моментов таких молекул отличаются от нуля уже в слабых электрических полях, так как расстояние между соответствующими вращательными уровнями мало по сравнению с энергией молекул в электрическом поле и тепловой энергией.

Перейдем к исследованию эффекта Штарка для атома водорода. Электрическое поле в нерелятивистском приближении не действует на спин электрона, поэтому в первом приближении теории можно не учитывать спин электрона и тонкую структуру, обусловленную спин-орбитальной связью. Такое упрощение оправдывается при электрических полях, превышающих 10^3 В/см, когда расщепление, обусловленное электрическим полем, превышает расстояние между уровнями тонкой структуры спектра.

Основное состояние атома водорода $1s$ обладает положительной четностью и в первом приближении энергия этого состояния остается неизменной при включении поля, так как $\langle 1s\,|\,W\,|\,1s\rangle = 0$. При исследовании первого возбужденного состояния, соответствующего $n = 2$, следует учесть, что это состояние четырехкратно вырождено. Для определения смещения уровней в первом приближении теории возмущений надо рассмотреть линейную комбинацию вырожденных состояний

$$\Psi = \sum_{i=1}^{4} b_i\psi_i, \qquad (70{,}4)$$

где каждая из функций $\psi_1 = |2,0,0\rangle$, $\psi_2 = |2,1,0\rangle$, $\psi_3 = |2,1,1\rangle$, $\psi_4 = |2,1,-1\rangle$ удовлетворяет невозмущенному уравнению

$$\hat{H}_0\psi_i = E_2^0\psi_i.$$

Подставляя (70,4) в уравнение $(\hat{H}_0 + W)\Psi = E\Psi$, находим систему уравнений

$$\sum b_i [W_{ik} - \varepsilon\delta_{ik}] = 0, \tag{70,5}$$

где $\varepsilon = E - E_2^0$ и $W_{ik} = \langle i|W|k\rangle$.

Отличные от нуля матричные элементы

$$W_{12} = W_{21} = -e\mathscr{E}\langle 2,0,0|z|2,1,0\rangle = -3e\mathscr{E}a, \tag{70,6}$$

где $a = \hbar^2/(Me^2)$ — боровский радиус.

Поправки ε к уровням энергии определяются из условия разрешимости системы уравнений (73,5). Это условие сводится к равенству

$$(\varepsilon^2 - 9e^2\mathscr{E}^2a^2)\varepsilon^2 = 0. \tag{70,7}$$

Четыре корня (70,7) равны соответственно

$$\varepsilon_1 = 3ea\mathscr{E}, \quad \varepsilon_2 = -3ea\mathscr{E}, \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = 0.$$

Итак, при включении внешнего электрического поля четырехкратно вырожденный уровень атома водорода расщепляется на три уровня. Один из этих уровней является двукратно вырожденным (состояния с $m = \pm 1$), что находится в согласии с выводами, следующими из симметрии задачи. Величина расщепления уровней пропорциональна напряженности электрического поля. Такое расщепление носит название *линейного эффекта Штарка.*

Линейный эффект Штарка может наблюдаться только в системе с кулоновской потенциальной энергией (атом водорода), где имеется вырождение по квантовому числу l. Во всех других атомах поле, действующее на электрон, отличается от кулоновского, поэтому уровни, относящиеся к разным l (следовательно, разной четности), имеют разную энергию. Средний электрический момент в этих состояниях равен нулю. В этом случае влияние внешнего электрического поля будет сказываться на положении энергетических уровней только во втором приближении теории возмущений. Изменение энергии состояния $|nlm\rangle$ определяется формулой

$$E_{nlm} = E_{nl}^0 + e^2\mathscr{E}^2 \sum_{n'l'} \frac{\langle nlm|z|n'l'm\rangle\langle n'l'm|z|nlm\rangle}{E_{nl}^0 - E_{n'l'}^0}. \tag{70,8}$$

При вычислении матричных элементов в (70,8) следует учесть, что $z = r\cos\theta$, поэтому, используя равенство

$$\cos\theta Y_{lm} = AY_{l+1,m} + BY_{l-1,m},$$

мы убедимся, что неравные нулю матричные элементы в (70,8) относятся к состояниям, в которых l отличается на единицу.

Из (70,8) следует, что поправка к уровням энергии пропорциональна квадрату электрического поля (*квадратичный эффект Штарка*). Вследствие вырождения уровней m и $-m$ коэффициент пропорциональности может быть только четной функцией m, поэтому

$$E_{nlm} = E^0_{nl} + \mathscr{E}^2(\alpha + \beta m^2). \qquad (70,9)$$

ГЛАВА IX

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ОДИНАКОВЫХ ЧАСТИЦ

§ 71. Уравнение Шредингера для системы, состоящей из одинаковых частиц

Во всех предыдущих параграфах мы рассматривали движение одной частицы в заданном внешнем поле. Исследуем, как можно обобщить эти результаты на случай движения многих частиц. Если система состоит из N взаимодействующих частиц, то при учете конечной скорости взаимодействия уже классическая энергия взаимодействия зависит от всей истории движения частиц, а не определяется положением частиц в данный момент времени. Однако, если относительные скорости частиц в системе малы по сравнению со скоростью света, то конфигурация системы (т. е. распределение частиц в пространстве) мало изменяется за время, необходимое для передачи взаимодействия между частицами. В этом случае с точностью до величин порядка $(v/c)^2$ (см. [54] и § 63), можно определить классическую функцию Гамильтона как функцию только координат и импульсов всех частиц системы. Если же скорости частиц сравнимы со скоростью света, то необходимо рассматривать наряду с частицами и поле, которое передает взаимодействие, поэтому система будет обладать бесконечным числом степеней свободы.

Исследуем системы, допускающие использование нерелятивистского приближения. В этом случае оператор Гамильтона можно записать в виде

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i}+V(x_1, x_2, \ldots)+W, \qquad (71,1)$$

где V — оператор потенциальной энергии взаимодействия между частицами как функция пространственных координат всех частиц; W — оператор, характеризующий спин-орбитальное взаимодействие, взаимодействие между спинами частиц и часть потенциальной энергии, зависящей от импульсов частиц и частично учитывающей эффект запаздывания взаимодействия. Таким образом, оператор W является функцией операторов спинов и импульсов частиц. Взаимодействия, учитываемые оператором W,

имеют порядок величин $(v/c)^2$ и в нерелятивистской теории могут рассчитываться методом теории возмущений.

Волновая функция уравнения Шредингера

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H\right)\psi = 0 \qquad (71,2)$$

с оператором Гамильтона (71,1) в зависимости от выбора представления является функцией времени, спиновых и пространственных координат частиц, или функцией времени, спиновых координат и импульсов частиц и т. д.

Если все частицы системы одинаковы ($m = m_i$ и т. д.), т. е. неотличимы друг от друга, то оператор Гамильтона (71,1) не изменится при перестановке любой пары частиц. Обозначим оператор перестановки частиц номеров k и l через P_{kl}; тогда условие одинаковости частиц в системе выразится на математическом языке условием коммутации оператора Гамильтона (71,1) с оператором перестановки любой пары частиц системы, т. е.

$$P_{kl}H = HP_{kl}. \qquad (71,3)$$

Так как операторы P_{kl} и H коммутируют между собой, то собственные значения оператора P_{kl} будут интегралами движения.

Для определения собственных функций и собственных значений оператора перестановки двух частиц P_{12} рассмотрим систему, состоящую только из двух одинаковых частиц. В этом случае собственные функции оператора P_{12} должны удовлетворять уравнению

$$P_{12}\psi(1, 2) = \lambda\psi(1, 2), \qquad (71,4)$$

где λ — действительное собственное значение (оператор P_{12} эрмитов). Если на это уравнение подействовать еще раз оператором перестановки P_{12}, то находим

$$P_{12}^2\psi(1, 2) = \lambda^2\psi(1, 2). \qquad (71,5)$$

С другой стороны, из определения оператора перестановки следует

$$P_{12}\psi(1, 2) = \psi(2, 1),$$

поэтому $P_{12}^2\psi(1, 2) = \psi(1, 2)$. Учитывая этот результат, из (71,5) получаем

$$\lambda^2 = 1, \quad \text{или} \quad \lambda = \pm 1.$$

Итак, оператор перестановки имеет только два собственных значения ± 1. Собственная функция $\psi_s(1, 2)$, соответствующая собственному значению $\lambda = 1$, называется *симметричной функцией* и определяется уравнением

$$P_{12}\psi_s(1, 2) = \psi_s(1, 2). \qquad (71,6)$$

Собственная функция ψ_a (1, 2), соответствующая собственному значению $\lambda = -1$, называется *антисимметричной функцией*. Она определяется уравнением

$$P_{12}\psi_a(1, 2) = -\psi_a(1, 2).$$

Как показывает опыт, система, состоящая из двух электронов или двух протонов, или двух нейтронов во всех состояниях описывается только антисимметричными функциями. Система, состоящая из двух альфа-частиц, всегда описывается симметричной функцией. Таким образом, свойство симметрии по отношению к перестановкам пары частиц является интегралом движения (из-за коммутации P_{12} и H) и определяется типом частиц, входящих в состав системы.

Это утверждение непосредственно обобщается и на системы, состоящие из произвольного числа одинаковых частиц. В силу одинаковости частиц волновая функция системы должна обладать одинаковыми свойствами симметрии (быть симметричной либо антисимметричной) по отношению к перестановке любой пары частиц. Формально математически волновые функции систем, содержащих более двух частиц, могут иметь и более сложную симметрию, так как все эти функции являются решениями соответствующего уравнения Шредингера, но, как показывает опыт, в природе реализуются только симметричные или только антисимметричные состояния по отношению к перестановке каждой пары частиц.

Свойство симметрии волновых функций системы не может измениться и внешним возмущением, так как вследствие одинаковости частиц внешнее возмущение всегда симметрично по отношению к перестановкам пар частиц.

Итак, в квантовой механике состояния систем одинаковых частиц описываются в зависимости от рода частиц либо симметричными, либо антисимметричными волновыми функциями. Антисимметричные функции описывают состояния систем, состоящих из электронов, протонов, нейтронов и других частиц (сложных или простых) с полуцелым спином ($^1/_2\hbar$, $^3/_2\hbar$, $^5/_2\hbar$, ...). Системы, состоящие из частиц (сложных или простых), имеющих целый спин (0, $\hbar$, $2\hbar$, ...), описываются симметричными функциями. Эти правила являются обобщением опытных данных и образуют основной постулат — принцип *неразличимости одинаковых частиц*. Частицы, образующие системы, описываемые антисимметричными функциями, называются *фермионами*. Частицы, образующие системы, описываемые симметричными функциями, называются *бозонами*. По-видимому, все частицы, существующие в природе, являются либо фермионами, либо бозонами.

В связи с принципом неразличимости одинаковых частиц возникает необходимость уточнения принципа суперпозиции состояний, о котором говорилось в § 3. Не всякая линейная комбинация произвольных решений некоторого уравнения Шредингера для системы одинаковых частиц будет изображать возможные состояния этой системы. Возможные состояния системы определяются только такими линейными комбинациями функций, которые не меняют свойств симметрии по отношению к перестановкам пар частиц. Например, для систем, состоящих из электронов, в линейную комбинацию могут входить только антисимметричные волновые функции.

§ 72. Симметричные и антисимметричные волновые функции

Уравнение Шредингера (71,2) допускает решения общего типа, как обладающие, так и не обладающие определенным типом симметрии. Из всех этих решений для систем, состоящих из фермионов, надо взять только решения, соответствующие антисимметричным функциям, а для систем бозонов — симметричным функциям. Покажем, как можно получить решения с указанными свойствами симметрии. Пусть система состоит из двух частиц, и функция $\psi(1, 2)$ является одним из решений уравнения (71,2), тогда, в силу одинаковости частиц, функция $\psi(2, 1)$, образованная из $\psi(1, 2)$ путем перестановки частиц 1 и 2, также будет решением уравнения (71,2). Из этих двух решений легко составить функции, обладающие требуемой симметрией. С точностью до множителя нормировки антисимметричная ψ_a и симметричная ψ_s функции будут соответственно иметь вид

$$\psi_a = A[\psi(1, 2) - \psi(2, 1)],$$
$$\psi_s = B[\psi(1, 2) + \psi(2, 1)].$$

Этот процесс антисимметризации и симметризации волновых функций обобщается и на случай систем, состоящих из N одинаковых частиц. В такой системе возможны $N!$ различных перестановок частиц. Функция, соответствующая каждой перестановке, может быть получена из первоначальной функции $\psi(1, 2, \ldots, N)$ путем последовательной перестановки пар частиц. Пусть $P_\nu\psi(1, 2, \ldots, N)$ обозначает функцию, которая получается из $\psi(1, 2, \ldots, N)$ в результате ν последовательных перестановок пар частиц. Тогда с точностью до множителя нормировки симметричная и антисимметричная функции будут получаться по правилу

$$\psi_s = A\sum_\nu P_\nu\psi(1, 2, \ldots, N), \qquad (72,1)$$

$$\psi_a = B\sum_\nu (-1)^\nu P_\nu\psi(1, 2, \ldots, N), \qquad (72,2)$$

где суммирование проводится по всем $N!$ функциям, соответствующим различным возможным перестановкам N частиц системы.

Точное решение задачи многих частиц в квантовой механике наталкивается на непреодолимые математические трудности. Однако в ряде случаев основные особенности квантовых систем могут быть объяснены при использовании метода последовательных приближений, в котором в нулевом приближении частицы считаются независимыми, а в высших приближениях взаимодействие учитывается на основе теории возмущений. Итак, в нулевом приближении оператор Гамильтона системы частиц будет равен сумме операторов Гамильтона отдельных частиц:

$$H_0 = \sum_{l=1}^{N} H(l).$$

В этом случае собственная функция оператора H_0 представится в виде произведения или линейной комбинации произведений собственных функций операторов $H(l)$ отдельных частиц, а собственное значение H_0 будет равно сумме собственных значений операторов $H(l)$.

Пусть функция $\varphi_{n_l}(l)$ удовлетворяет уравнению

$$[H(l) - \varepsilon_{n_l}]\,\varphi_{n_l}(l) = 0,$$

где n_l — совокупность квантовых чисел, характеризующих квантовое состояние частицы l. Тогда собственные функции оператора H_0, соответствующие собственному значению $E = \sum_l \varepsilon_{n_l}$, будут линейными комбинациями функций $\varphi_{n_1}(1)\,\varphi_{n_2}(2) \ldots \varphi_{n_N}(N)$.

Для системы бозонов волновая функция должна иметь вид симметризованного произведения

$$\psi_s = A \sum_{\nu} P_\nu \varphi_{n_1}(1)\,\varphi_{n_2}(2) \ldots \varphi_{n_N}(N),$$

где A — множитель нормировки. Для систем фермионов функция в соответствии с (72,2) должна иметь вид

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu} (-1)^\nu P_\nu \varphi_{n_1}(1)\,\varphi_{n_2}(2) \ldots \varphi_{n_N}(N). \qquad (72,3)$$

Вместо записи (72,3) можно антисимметричную волновую функцию изобразить в виде детерминанта

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(1) & \varphi_{n_1}(2) & \ldots & \varphi_{n_1}(N) \\ \varphi_{n_2}(1) & \varphi_{n_2}(2) & \ldots & \varphi_{n_2}(N) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \varphi_{n_N}(1) & \varphi_{n_N}(2) & \ldots & \varphi_{n_N}(N) \end{vmatrix}. \qquad (72,4)$$

Изменение знака функции (72,4) при перестановке любой пары частиц непосредственно следует из изменения знака детерминанта при перестановке двух его столбцов.

Из (72,4) следует так называемый *принцип Паули*. Согласно принципу Паули, система одинаковых фермионов не может находиться в состояниях, которые описываются волновыми функциями (72,4), содержащими хотя бы два одинаковых одночастичных состояния.

В самом деле, если среди одночастичных состояний $n_1, n_2, \ldots, n_N$ имеется хотя бы два одинаковых, то детерминант тождественно обращается в нуль.

Итак, в системе, состоящей из одинаковых фермионов, две (или более) частицы не могут находиться в одинаковых состояниях. Конечно, в такой формулировке принцип Паули может применяться только к системам слабовзаимодействующих частиц, когда можно говорить (хотя бы приближенно) о состояниях отдельных частиц.

В общем случае можно сказать, что система частиц удовлетворяет принципу Паули, если она описывается только антисимметричными волновыми функциями относительно перестановки пар частиц. Следует, далее, отметить, что хотя функция (72,4) характеризует состояния системы, в которых отдельные частицы находятся в одночастичных состояниях $n_1, n_2, \ldots, n_N$, нельзя указать, какая именно частица находится в каждом из этих состояний.

В нерелятивистском приближении (и в отсутствие внешнего магнитного поля) оператор Гамильтона системы одинаковых частиц

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\hat{\boldsymbol{p}}_i^2 + V(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N)$$

не содержит операторов спина частиц. Поэтому волновая функция системы может быть записана в виде произведения функции Φ, зависящей только от пространственных координат (*координатная функция*), на функцию χ, зависящую только от спиновых переменных (*спиновая функция*):

$$\psi(\boldsymbol{x}_1 s_1, \boldsymbol{x}_2 s_2, \ldots) = \Phi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots)\chi(s_1, s_2, \ldots), \qquad (72,5)$$

или в виде линейной комбинации таких произведений. Волновая функция (72,5) в виде произведения координатной и спиновой функций часто используется как первое приближение и при исследовании систем с операторами Гамильтона, содержащими спин-орбитальное взаимодействие.

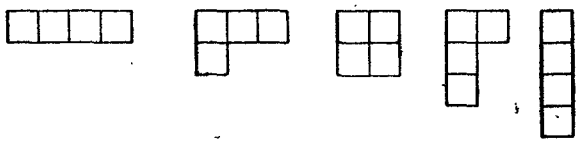
Рассмотренные выше требования симметрии волновых функций по отношению к перестановкам частиц относились к полной

функции, так как перестановке частиц соответствует перестановка как пространственных, так и спиновых переменных. Если функция ψ представляется в виде произведения спиновой и координатной функций (или линейных комбинаций таких произведений), то требуемая симметрия функции (72,5) может быть обеспечена несколькими парами функций Φ и χ, обладающих симметрией некоторых типов относительно перестановки соответствующих координат. Для выяснения таких возможностей удобно воспользоваться *схемами Юнга.*

Каждая схема Юнга относится к определенному типу симметрии относительно перестановки независимых переменных, соответствующей перестановке частиц. Схемы Юнга для координатной волновой функции Φ от N переменных $x_1, x_2, \ldots, x_N$ определяются разбиением числа N всеми возможными способами на сумму слагаемых $N_1 + N_2 + \ldots = N$. Такое разбиение наглядно изображается расположением N клеток строками, в каждой из которых содержатся в порядке убывания числа $N_1, N_2, \ldots$ Например, число $N = 4$ можно представить пятью способами

$$4 = 3 + 1 = 2 + 2 = 2 + 1 + 1 = 1 + 1 + 1 + 1,$$

следовательно, при $N = 4$ имеется 5 схем Юнга



(72,6)

Для краткого обозначения схем Юнга иногда используются квадратные скобки, внутри которых указываются числа клеток в каждой строке схемы Юнга. Так, приведенные выше схемы Юнга для $N = 4$ изображаются соответственно

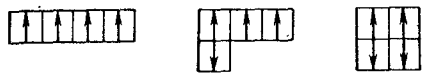
$$[4],\quad [3, 1],\quad [2, 2],\quad [2, 1, 1],\quad [1, 1, 1, 1].$$

Волновые функции, относящиеся к определенной схеме Юнга, получаются путем симметризации по переменным, входящим в состав каждой строки, и антисимметризации по переменным, входящим в состав каждого столбца, начиная с первого.

Схема Юнга [4] соответствует полностью симметричной функции. Схема Юнга [1, 1, 1, 1] соответствует полностью антисимметричной функции. Остальные схемы Юнга в (72,6) изображают волновые функции смешанной симметрии.

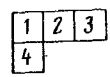
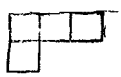
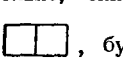
Так как переменные спиновой функции χ частиц со спином $1/2$ пробегают только два значения $s = \pm 1/2$, то функция χ может быть антисимметризована не более чем по двум переменным.

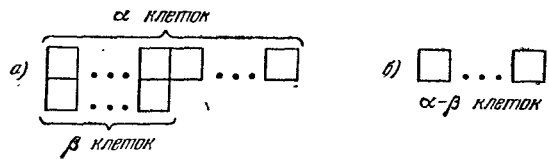
Другими словами, функции χ могут соответствовать только схемам Юнга, содержащим не более двух строк. Например, для системы из четырех частиц спиновые волновые функции могут соответствовать только схемам Юнга

 (72,7)

Здесь стрелками в клетках условно обозначены спиновые состояния.

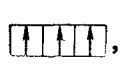
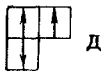
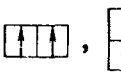
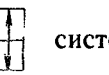
Можно показать*), что для систем, состоящих из частиц спина $1/2$, волновые функции, соответствующие каждой схеме Юнга, изображают состояния с определенным значением полного спина системы, значение которого в единицах $\hbar$ будет в дальнейшем обозначаться буквой S. Например, спиновые функции, соответствующие схемам Юнга (72,7), изображают, соот-

*) Спиновая функция, соответствующая схеме Юнга  , антисимметрична относительно спиновых переменных частиц 1 и 4. Поэтому зависимость этой функции от спиновых переменных частиц 1 и 4 можно изобразить определителем, который не меняется при вращениях системы координатных осей. Следовательно, спиновые функции, соответствующие схемам Юнга  и  , будут обладать одинаковыми свойствами преобразования при вращении системы координат, т. е. они относятся к одинаковым неприводимым представлениям группы вращения. В общем случае, при определении неприводимого представления, к которому относится спиновая функция, содержащая две строчки с α- и β-клетками, следует отбросить все заполненные столбцы, т. е. схемы Юнга



относятся к одному неприводимому представлению. Но функции б) полностью симметричны по отношению к $\alpha-\beta$-спинам. Такие функции можно построить, располагая все спины в одном направлении, поэтому они соответствуют состояниям с полным спином $S=\frac{1}{2}(\alpha-\beta)$. Следовательно, $2S+1$ спиновых функций χ_{sm}, соответствующих схемам Юнга а) и б) и различающихся $2S+1$ значениями проекции полного спина, при вращении координатных осей преобразуются друг через друга с помощью обобщенных сферических функций D^s, т. е.

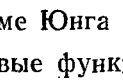
$$\chi'_{sm'}=\sum_m D^s_{m'm}\chi_{sm}.$$

ветственно, состояния с полным спином 2, 1 и 0. Схемы Юнга  ,  для спиновых волновых функций системы, состоящей из трех частиц спина $^1/_2$, изображают соответственно два возможных состояния со спинами $^3/_2$ и $^1/_2$. Схемы Юнга  ,  системы двух частиц со спином $^1/_2$ изображают состояния со спином 1 и 0.

Схемы Юнга для спиновых функций характеризуют только полный спин системы. Поэтому каждая схема Юнга, соответствующая полному спину S, изображает $2S+1$ различных спиновых состояний, которые отличаются друг от друга проекциями полного спина.

Если обозначить волновые функции двух возможных спиновых состояний частицы спина $^1/_2$ соответственно через α и β, то спиновая функция, соответствующая схеме Юнга . (суммарный спин равен 0), будет иметь вид

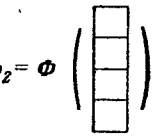
$$\chi_a(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\}. \qquad (72,8)$$

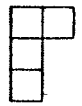
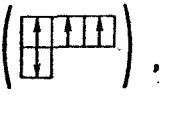
К схеме Юнга  (суммарный спин равен 1) относятся три спиновые функции

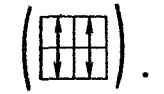
$$\left.\begin{aligned} \chi_{s1}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\}, \\ \chi_{s2}(1, 2) &= \alpha(1)\alpha(2), \\ \chi_{s3}(1, 2) &= \beta(1)\beta(2). \end{aligned}\right\} \qquad (72,9)$$

Каждому спиновому состоянию системы N частиц, т. е. каждой схеме Юнга для спиновой волновой функции χ, можно найти такую схему Юнга для координатной функции Φ, чтобы полная функция была антисимметрична относительно одновременной перестановки координатных и спиновых переменных любых двух частиц. Например, если в системе четырех частиц спиновая функция χ соответствует схеме Юнга [4], то эту функцию надо умножить на координатную функцию, соответствующую схеме Юнга [1, 1, 1, 1]. В общем случае можно показать, что полная волновая функция ψ будет антисимметричной, если спиновая волновая функция, соответствующая некоторой возможной схеме Юнга, умножается на координатную функцию, соответствующую

транспонированной схеме Юнга *). Например, для системы четырех частиц возможны три антисимметричные функции (индексы у функции ψ указывают значение полного спина состояния):

$\psi_2 = \Phi$  χ ,

$\psi_1 = \Phi$  χ  ,

$\psi_0 = \Phi$ χ  .

Если система состоит из частиц полуцелого спина $s > 1/2$, то спиновая волновая функция будет содержать не больше чем $(2s + 1)$ строк. В этом случае, вообще говоря, полный спин системы, состоящей более чем из двух частиц, не определяет однозначно схему Юнга спиновой функции.

Волновые функции систем частиц, обладающих целым спином, должны быть симметричны, поэтому они изображаются произведениями координатной и спиновой функций, относящихся к одной и той же схеме Юнга, или линейными комбинациями таких произведений. Некоторые вопросы симметрии волновой функции системы, состоящей из двух частиц произвольного спина, будут рассмотрены в теории рассеяния (§ 113).

§ 73. Элементарная теория основного состояния атомов с двумя электронами

Исследуем энергетические состояния системы, состоящей из двух электронов, движущихся в кулоновском поле ядра заряда Ze. К таким системам относится атом He, содержащий два электрона и ядро с $Z = 2$, однократно ионизированный атом Li, двукратно ионизированный атом Be и другие многократно ионизированные «гелиеподобные» ионы. Пренебрегая спин-орбиталь-

*) Каждой схеме Юнга можно сопоставить несколько волновых функций. Поэтому, в общем случае, антисимметризованные волновые функции представляют собой линейные комбинации произведений функций, относящихся к указанным схемам Юнга. Эти комбинации выбираются так, чтобы они были собственными функциями полного момента и других интегралов движения.

ным взаимодействием, можно записать оператор Гамильтона системы в виде

$$H = H_0(1, 2) + V_{1,2}, \tag{73,1}$$

где

$$H_0(1, 2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Ze^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{73,1а}$$

— оператор Гамильтона двух электронов в кулоновском поле ядра, $V_{1,2} = \frac{e^2}{r_{12}}$ — оператор взаимодействия между электронами.

В нулевом приближении (когда не учитывается взаимодействие между электронами) задача для обоих электронов сводится к рассмотренной в § 38 задаче о движении электрона в кулоновском поле $-Ze^2/r$. Энергия каждого электрона в этом случае определяется формулой

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2e^2}{2an^2},$$

где $a = \hbar^2/(\mu e^2)$ — боровский радиус, n — главное квантовое число. Уровню энергии ε_n соответствуют волновые функции $\varphi_{nlm} = f_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

Основное состояние системы в нулевом приближении соответствует состоянию, в котором оба электрона находятся в состоянии $1s$. Энергия этого состояния равна

$$E_0 = 2\varepsilon_1 = -\frac{Z^2e^2}{a}, \tag{73,2}$$

а волновая функция

$$\psi_0 = \varphi_{1s}(1)\,\varphi_{1s}(2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \exp\left[-\frac{Z}{a}(r_1 + r_2)\right]. \tag{73,3}$$

Волновая функция (73,3) симметрична относительно перестановки пространственных координат двух частиц. Чтобы получить антисимметричную полную функцию, надо умножить (73,3) на антисимметричную спиновую функцию двух частиц $\chi_a(1, 2)$. Функция $\chi_a(1, 2)$ соответствует схеме Юнга и изображает состояние с нулевым значением полного спина. В первом приближении теории возмущений энергия основного состояния системы равна

$$E = E_0 + Q, \tag{73,4}$$

где

$$Q = \int \varphi_{1s}^2(1)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\varphi_{1s}^2(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 \tag{73,5}$$

— среднее значение энергии кулоновского взаимодействия двух электронов в состоянии (73,3).

Для вычисления интеграла (73,5) удобно разложить $1/r_{12}$ по сферическим функциям:

$$\frac{1}{r_{12}}=\frac{1}{|r_1-r_2|}=\begin{cases}\dfrac{4\pi}{r_1}\displaystyle\sum_{l,\,m}\frac{1}{(2l+1)}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l Y_{lm}(\theta_1,\varphi_1)\,Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2), \\ \qquad\qquad \text{если}\quad r_1>r_2; \\ \dfrac{4\pi}{r_2}\displaystyle\sum_{lm}\frac{1}{(2l+1)}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l Y^*_{lm}(\theta_1,\varphi_1)\,Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2), \\ \qquad\qquad \text{если}\quad r_2>r_1,\end{cases}$$

где θ_1, φ_1 и θ_2, φ_2 — соответственно полярные углы радиусов-векторов r_1 и r_2. Если подставить это разложение и (73,3) в (73,5) и учесть, что функция (73,3) не зависит от угловых переменных, то при интегрировании по угловым переменным обратятся в нуль все члены, кроме тех, для которых $l=m=0$. Таким образом, интеграл (73,5) преобразуется к виду

$$Q=\left(\frac{4e^2}{\pi}\right)\left(\frac{Z}{a}\right)^6\int_0^\infty e^{-\frac{2Zr_1}{a}}\left[\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1} e^{-\frac{2Zr_2}{a}}r_2^2\,dr_2+\int_{r_1}^\infty e^{-\frac{2Zr_2}{a}}r_2\,dr_2\right]r_1^2\,dr_1.$$

Путем интегрирования по частям получим окончательное выражение для среднего значения энергии взаимодействия электронов

$$Q=\frac{5Ze^2}{8a}. \tag{73,6}$$

Подставляя (73,6) и (73,2) в (73,4), находим энергию основного состояния системы в первом приближении теории возмущений

$$E=-\frac{Ze^2}{a}\left(Z-\frac{5}{8}\right). \tag{73,7}$$

Вычислим энергию ионизации атома гелия и соответствующих гелиеподобных атомов. Энергия ионизации J, т. е. энергия, требуемая для отрыва одного электрона, равна разности энергии $-Z^2e^2/(2a)$ оставшегося электрона в поле заряда Ze и энергии (73,7). Таким образом,

$$J=\frac{Ze^2}{a}\left(Z-\frac{5}{8}\right)-\frac{Z^2e^2}{2a}=\frac{Ze^2}{2a}\left(Z-\frac{5}{4}\right). \tag{73,8}$$

Можно получить более точные значения энергии и волновой функции основного состояния системы двух электронов, используя прямой вариационный метод. В основном состоянии оба электрона находятся в состояниях с нулевым орбитальным моментом и с антипараллельными спинами. Поэтому нормирован-

ную пробную функцию можно выбрать в виде (73,3), заменив Z вариационным параметром β:

$$\psi_0 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\beta}{a}\right)^3 \exp\left[-\frac{\beta(r_1+r_2)}{a}\right]. \qquad (73,9)$$

Согласно § 51, задача определения энергии основного состояния сводится к вычислению интеграла

$$E(\beta) = \int \psi_0 H \psi_0 \, d\tau,$$

где H — оператор Гамильтона (73,1). Подставляя в $E(\beta)$ явное выражение H из (73,1) и учитывая, что $\hbar^2/\mu = ae^2$, представим $E(\beta)$ в виде суммы трех слагаемых

$$E(\beta) = E_1(\beta) + E_2(\beta) + E_3(\beta),$$

где

$$E_1(\beta) = -\frac{ae^2}{2}\int \psi_0(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi_0 \, d\tau_1 \, d\tau_2 = \beta^2 \frac{e^2}{a},$$

$$E_2(\beta) = -Ze^2 \int \psi_0^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) d\tau_1 \, d\tau_2 = -2Z\beta\frac{e^2}{a},$$

$$E_3(\beta) = e^2 \int \psi_0^2 \frac{1}{r_{12}} \, d\tau_1 \, d\tau_2 = \frac{5}{8}\beta\frac{e^2}{a}.$$

Таким образом, энергия системы как функция параметра β имеет вид

$$E(\beta) = \frac{e^2}{a}\left[\beta^2 - \left(2Z - \frac{5}{8}\right)\beta\right].$$

Теперь из условия минимума $\frac{dE}{d\beta} = 0$ находим

$$\beta_0 = Z - \frac{5}{16}. \qquad (73,10)$$

Следовательно, энергия основного состояния системы

$$E_0 = E(\beta_0) = -\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256}\right)\frac{e^2}{a}, \qquad (73,11)$$

а волновая функция

$$\psi_0 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z^*}{a}\right)^3 \exp\left\{-\frac{Z^*(r_1+r_2)}{a}\right\}, \qquad (73,12)$$

где

$$Z^* = Z - \frac{5}{16} \qquad (73,13)$$

— *эффективный заряд ядра.*

Волновая функция (73,12) отличается от водородоподобной функции (73,3) тем, что в (73,12) входит не заряд ядра, а эффективный заряд, учитывающий тот факт, что каждый электрон частично экранирует ядро от другого электрона.

Вычисляя с помощью (73,11) энергию ионизации, получаем

$$J = -E_0 - \frac{Z^2e^2}{2a} = \frac{e^2}{2a}\left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + \frac{25}{128}\right). \qquad (73,14)$$

В табл. 11 приведены экспериментальные значения энергии ионизации (в атомных единицах) и значения, полученные на основе формул (73,8) и (73,14).

Таблица 11

Энергия ионизации двухэлектронных систем

	Экспериментальное значение	Из формулы (73.8)	Из формулы (73.14)
He	0,9035	0,75	0,85
Li+	2,7798	2,62	2,72
Be++	5,6560	5,50	5,60
C+++	14,4070	14,25	14,35

Из табл. 11 следует, что уже простой вариационный метод дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Хиллераас [55] показал, что путем использования пробной волновой функции с несколькими вариационными параметрами можно получить энергию двухэлектронных систем со спектроскопической точностью, т. е. порядка 10^{-6}. При использовании функции с 8 параметрами Хиллераас получил для энергии ионизации атома гелия величину $J = 0{,}9037$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением.

§ 74. Возбужденные состояния атома гелия. Орто- и парагелий

В нулевом приближении в основном состоянии атома гелия два электрона находятся в водородоподобных состояниях $1s$. Это состояние кратко записывается в виде $(1s)^2$. В скобках указано электронное состояние, а показатель степени указывает число электронов в этом состоянии. Такое изображение состояний называется *электронной конфигурацией*. Первому возбужденному состоянию атома гелия будет соответствовать электронная конфигурация $(1s)^1(2s)^1$. Волновые функции этой конфигурации, относящиеся к двум схемам Юнга [2] и [1, 1], можно записать в виде

$$\left.\begin{aligned} \Phi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) + \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)], \\ \Phi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) - \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)]. \end{aligned}\right\} \qquad (74,1)$$

Полная волновая функция должна быть антисимметричной, по-

этому, в соответствии с § 72, можно сказать, что координатная волновая функция Φ_s должна соответствовать спиновому состоянию с антипараллельными спинами (общий спин равен 0), а волновая функция Φ_a — спиновому состоянию с параллельными спинами (общий спин равен 1). Состояния, имеющие антипараллельные спины, называются *парасостояниями*. Состояние, соответствующее функциям Φ_s (в частности, основное состояние атома гелия), относится к парасостояниям. Состояния, в которых электроны имеют параллельные спины, называются *ортосостояниями*.

В нулевом приближении пара- и ортосостояния Φ_s и Φ_a конфигурации $(1s)^1(2s)^1$ имеют одинаковую энергию. Однако, если учесть взаимодействие между электронами, то энергия этих состояний оказывается различной: энергия парасостояния Φ_s несколько выше энергии ортосостояния Φ_a. В этом можно легко убедиться на основе простых качественных соображений. Из вида функций (74,1) следует, что функция Φ_a равна нулю, а функция Φ_s имеет наибольшее значение, когда координаты обоих электронов совпадают. Таким образом, в состоянии Φ_a электроны находятся чаще далеко друг от друга, чем в состоянии Φ_s. Поэтому средняя энергия кулоновского отталкивания электронов в состоянии Φ_a меньше, чем в состоянии Φ_s. Следовательно, разница в энергии пара- и ортосостояний конфигурации $(1s)^1(2s)^1$ является следствием корреляции в движении электронов, возникающей из условий симметрии волновых функций по отношению к перестановке пространственных координат.

Для получения энергии орто- и парасостояний (74,1) в первом приближении теории возмущений достаточно вычислить среднее значение оператора Гамильтона (74,1) в этих состояниях. Таким образом, учитывая, что φ_{1s} и φ_{2s} являются водородоподобными функциями, соответствующими энергиям ε_{1s} и ε_{2s}, получим энергию парасостояния

$$E_s = \int \Phi_s H \Phi_s \, d\tau = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + Q + A, \tag{74,2}$$

и энергию ортосостояния

$$E_a = \int \Phi_a H \Phi_a \, d\tau = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + Q - A, \tag{74,3}$$

где

$$Q = \int \varphi_{1s}^2(1)\, \varphi_{2s}^2(2)\, \frac{e^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2, \tag{74,4}$$

$$A = \int \varphi_{1s}(1)\, \varphi_{2s}(2)\, \frac{e^2}{r_{12}}\, \varphi_{1s}(2)\, \varphi_{2s}(1)\, d\tau_1\, d\tau_2. \tag{74,5}$$

Интеграл Q обычно называют *кулоновским интегралом*. Он определяет среднее значение кулоновской энергии взаимодействия

электронов без учета корреляции движения электронов, обусловленной симметрией функций. Интеграл A обычно называют *обменным интегралом.* Он определяет часть кулоновского взаимодействия, существенно связанную с корреляцией движений обоих электронов. Добавку к энергии, обусловленную интегралом A, обычно называют *обменной энергией.* В некоторых книгах по квантовой механике (например, [53], стр. 211) отмечается, что обменный интеграл «определяет частоту, с которой оба электрона обмениваются своими квантовыми состояниями». Такая интерпретация основана на пренебрежении спиновыми состояниями электронов. Она не отражает никакого реального процесса *). Обменная энергия является частью кулоновской энергии взаимодействия электронов, возникающей из-за особой корреляции в движении электронов, обусловленной соответствующей симметрией (по отношению к перестановке пространственных координат, а не самих частиц) координатных волновых функций.

---

*) Эта интерпретация обычно базируется на следующем рассуждении: двум стационарным состояниям с энергиями E_s и E_a, определяемыми формулами (74,2) и (74,3), соответствуют две координатные волновые функции

$$\Psi_s = \Phi_s \exp\left(-iE_s\frac{t}{\hbar}\right) \text{ и } \Psi_a = \Phi_a \exp\left(-iE_a\frac{t}{\hbar}\right), \qquad \text{(А)}$$

где Φ_s и Φ_a определены (74,1). Рассмотрим далее нестационарное состояние, описываемое функцией $\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s + \Psi_a)$. Подставляя в это выражение значения (А) и учитывая (74,1) — (74,3), получим

$$\psi(t) = [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\cos\delta t + i\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)\sin\delta t]\, e^{-i\omega_0 t},$$

где

$$\omega_0 = \frac{1}{\hbar}(\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + Q), \quad \delta = \frac{A}{\hbar}.$$

При $t = 0$ функция $\psi(0) = \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)$. Функция $\psi(0)$ изображает состояние, в котором первый электрон находится в состоянии $1s$, а второй — в состоянии $2s$. При $t = \frac{\pi}{2\delta} = \frac{\pi\hbar}{2A}$ функция $\psi\left(\frac{\pi}{2\delta}\right) = i\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)\, e^{-\frac{i\omega_0\pi}{2\delta}}$.

Эта функция изображает состояние, в котором первый электрон находится в состоянии $2s$, а второй — в состоянии $1s$. Поэтому и говорят, что электроны меняются своими квантовыми состояниями. Легко, однако, видеть, что при учете спиновых состояний приведенные выше рассуждения оказываются неправильными. Действительно, с учетом спиновой переменной стационарные состояния с энергиями E_s и E_a определяются не функциями (А), а функциями

$$\Psi'_s = \Phi_s\chi_a \exp\left(-iE_s\frac{t}{\hbar}\right) \text{ и } \Psi'_a = \Phi_a\chi_s \exp\left(-iE_a\frac{t}{\hbar}\right), \qquad \text{(Б)}$$

где Φ_s и Φ_a определены (74,1), а спиновые функции χ_a и χ_s определяются выражениями (74,8) и (74,9). Функции (Б) относятся к двум различным спиновым состояниям атома и из них нельзя образовать линейные комбинации, допускающие приведенную выше интерпретацию.

Для вычисления интегралов Q и A надо подставить в (74,4) и (74,5) явный вид водородоподобных функций

$$\varphi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}e^{-\frac{Zr}{a}},\quad \varphi_{2s}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a}\right)e^{-\frac{Zr}{2a}}.$$

Экспериментальные значения энергий пара- и ортосостояний атома гелия в конфигурации $(1s)^1(2s)^1$ соответственно равны

$$E_s=-2{,}146\frac{e^2}{a},\quad E_a=-2{,}175\frac{e^2}{a}.$$

Возбужденные состояния атома гелия, соответствующие конфигурации $(1s)^1(2p)^1$, также разделяются на пара- и ортосостояния, которым соответствуют координатные функции

$$\left.\begin{aligned}\Phi'_s&=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(1)\varphi_{2p}(2)+\varphi_{1s}(2)\varphi_{2p}(1)],\\ \Phi'_a&=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(1)\varphi_{2p}(2)-\varphi_{1s}(2)\varphi_{2p}(1)].\end{aligned}\right\}\qquad(74,6)$$

Экспериментальные значения энергии этих возбужденных состояний соответственно равны

$$E'_s=-2{,}124\frac{e^2}{a},\quad E'_a=-2{,}133\frac{e^2}{a}.$$

Чтобы получить полные волновые функции орто- и парасостояний, соответствующих конфигурации $(1s)^1(2s)^1$, надо умножить функции (74,1) на соответствующие спиновые функции. Таким образом,

$$\psi^{(1)}_{\text{пара}}=\Phi_s(1,2)\chi_a(1,2),$$

где функция $\chi_a(1,2)$ определена (72,8).

В соответствии с (72,9) ортосостояние определяется тремя функциями

$$\psi^{(1)}_{\text{орто}}=\Phi_a(1,2)\chi_{s1}(1,2);$$
$$\psi^{(2)}_{\text{орто}}=\Phi_a(1,2)\chi_{s2}(1,2);$$
$$\psi^{(3)}_{\text{орто}}=\Phi_a(1,2)\chi_{s3}(1,2),$$

которые соответствуют трем возможным спиновым состояниям, отличающимся ориентацией суммарного спина $S=1$.

Возбужденные состояния, соответствующие другим электронным конфигурациям (в которые входят два разных одноэлектронных состояния), также разделяются на пара- и ортосостояния.

Итак, энергетические уровни атома гелия (и гелиеподобных ионов) разбиваются на две системы уровней: парасостояния,

соответствующие симметричным координатным функциям, и ортосостояния, соответствующие антисимметричным координатным функциям. Каждому уровню парасостояния соответствует одна спиновая функция (общий спин 0, спины электронов антипараллельны). Каждому уровню ортосостояния соответствуют три спиновые функции (общий спин равен 1, проекции спина 0, ± 1). Уровни энергий парасостояний называют *синглетными уровнями*, уровни энергий ортосостояний называют *триплетными уровнями*.

Оба интеграла Q и A положительны. Поэтому триплетное состояние лежит ниже синглетного. Это частный случай правила, известного как правило Хунда, согласно которому в одной электронной конфигурации состояния большего спина имеют меньшую энергию.

Если не учитывать спин-орбитальное взаимодействие, то $E1$-переходы с испусканием или поглощением света между триплетными и синглетными состояниями запрещены (из-за ортогональности спиновых функций). В связи с этим синглетные и триплетные состояния атома гелия являются в этом приближении независимыми. Попав в нижайшее возбужденное триплетное состояние $\psi_a[(1s)^1(2s)^1]$, атом гелия длительное время будет находиться в этом состоянии (месяцы), так как изменение ориентации спина одного из электронов трудно осуществимо. Из-за большого времени жизни этого состояния его называют *метастабильным состоянием*. Таким образом, атомы гелия, находящиеся в синглетных и триплетных состояниях, можно рассматривать как два разных типа атомов. Атом гелия, находящийся в синглетном состоянии, называют *парагелием*. Атом гелия, находящийся в триплетном состоянии, называют *ортогелием*. Атомы парагелия не имеют магнитного момента и образуют диамагнитный газ. Атомы ортогелия обладают магнитным моментом и образуют парамагнитный газ. Спектральные линии атомов парагелия одиночны. Спектральные линии ортогелия состоят из трех близких линий (триплетов), соответствующих трем спиновым состояниям, энергии которых при учете релятивистских поправок отличаются на малую величину.

Расщепление уровней в триплетных состояниях вызывается взаимодействием между спиновым и орбитальным магнитными моментами (спин-орбитальное взаимодействие) и магнитным взаимодействием спинов обоих электронов. В триплетных состояниях $(1s)^1(2s)^1$ и других состояниях без орбитального момента расщепление отсутствует, так как нет выделенных направлений в атоме. В состоянии $(1s)^1(2p)^1$ и других состояниях с орбитальным моментом появляется выделенное направление (направление углового момента), поэтому спиновые состояния, отличающиеся проекцией спина на это направление, будут отличаться

и энергией. Если ядро обладает спином и магнитным моментом, то появляется дальнейшее (сверхтонкое) расщепление энергетических уровней, зависящее от квантового числа, определяющего полный момент количества движения всего атома. Количественное исследование тонкого и сверхтонкого расщепления уровней атома гелия можно найти в [53].

§ 75. Метод самосогласованного поля Хартри — Фока

Перейдем к исследованию приближенных методов вычисления энергетических состояний атомов, содержащих более двух электронов. Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, оператор Гамильтона атома в системе координат, связанной с ядром атома, можно записать в виде

$$H=\sum H_l+\frac{1}{2}\sum{}' V_{kl}, \qquad l,\ k=1,\ 2,\ \ldots,\ Z, \tag{75,1}$$

где H_l — оператор Гамильтона l-го электрона в поле ядра заряда Ze, $V_{kl}=\frac{e^2}{r_{kl}}$ — оператор взаимодействия двух электронов; знак штрих над суммой указывает, что суммирование по k и l ведется при условии, что $k\neq l$.

Для вычисления энергии основного состояния атома удобно использовать вариационный метод (см. § 51). В этом случае волновая функция атома определяется из равенства

$$\delta J=\delta\int\psi^* H\psi\, d\tau=0, \tag{75,2}$$

при условии $\int\psi^*\psi\, d\tau=1$.

Успех вариационного метода зависит от выбора пробной функции ψ. Построим пробную функцию из волновых функций отдельных электронов в виде простого произведения

$$\psi(r_1 r_2\ldots r_Z)=\varphi_1(r_1)\,\varphi_2(r_2)\ldots\varphi_Z(r_Z). \tag{75,3}$$

Выбор функции ψ в виде простого произведения координатных функций отдельных электронов соответствует предположению, что электроны движутся в атоме независимо друг от друга. Функция (75,3) не удовлетворяет требованиям симметрии относительно перестановки пар частиц, следовательно, мы не учитываем корреляций в движении электронов, обусловленных эффектом симметрии. Ниже будет рассмотрена и волновая функция с правильной симметрией.

Подставляя (75,3) в интеграл $J=\int\psi^* H\psi\, d\tau$ и учитывая, что H_l действует только на координаты l-го электрона, а V_{kl} — на

координаты k-го и l-го электронов, преобразуем его к виду

$$J = \sum \int \varphi_l^* H_l \varphi_l \, d\tau_l + \frac{1}{2} \sum{}' \int \varphi_l^* \varphi_k^* V_{kl} \varphi_l \varphi_k \, d\tau_k \, d\tau_l. \quad (75,4)$$

Теперь равенство (75,2) при дополнительном условии нормировки $\int \varphi_l^* \varphi_l \, d\tau_l = 1$ преобразуется к виду

$$\delta J = \sum_l \int \delta\varphi_l^* \left\{ H_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \, d\tau_k \right\} \varphi_l \, d\tau_l = 0, \quad (75,5)$$

где вариации $\delta\varphi_l^*$ удовлетворяют условиям

$$\int \delta\varphi_l^* \varphi_l \, d\tau_l = 0. \quad (75,5а)$$

Умножая каждое из равенств (75,5а) на неопределенный множитель Лагранжа $-\varepsilon_l$ и складывая с равенством (75,5), получим

$$\delta J = \sum_l \int \delta\varphi_l^* \left\{ H_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \, d\tau_k - \varepsilon_l \right\} \varphi_l \, d\tau_l = 0. \quad (75,6)$$

В интегралах (75,6) вариации $\delta\varphi_l^*$ независимы, поэтому равенство (75,6) будет выполняться только при условии

$$\left[H_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \, d\tau_k - \varepsilon_l \right] \varphi_l = 0, \qquad l = 1, 2, \ldots, Z. \quad (75,7)$$

Система уравнений (75,7) является нелинейной системой интегродифференциальных уравнений относительно неизвестных одноэлектронных функций $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_Z$.

Система уравнений (75,7) для определения одноэлектронных функций и энергий ε_l была предложена впервые Хартри [56] на основе физических представлений о среднем поле, создаваемом электронами. Фок [57] получил систему уравнений (75,7) путем использования вариационного принципа. Для решения системы уравнений (75,7) Хартри применил метод последовательных приближений. В качестве нулевого приближения используются водородоподобные функции φ_l^0; с помощью этих функций вычисляется сумма

$$\mathscr{V}_l^0(r_l) = \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^{*0} V_{kl} \varphi_k^0 \, d\tau_k,$$

которая представляет собой среднюю энергию взаимодействия l-го электрона со всеми остальными электронами, находящимися в состояниях, описываемых функциями φ_k^0. Подставляя это зна-

чение вместо суммы, стоящей в (75,7), получаем систему (уже независимых) уравнений для определения функций φ_l^1 в первом приближении

$$[H_l + \mathscr{V}_l^0 - \varepsilon_l^0]\varphi_l^1 = 0.$$

Решив эту систему уравнений, вычисляем новую потенциальную энергию

$$\mathscr{V}_l^1(r_l) = \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^{*1} V_{kl} \varphi_k^1 \, d\tau_k,$$

с помощью которой находятся функции $\varphi_k^{(2)}$ второго приближения:

$$[H_l + \mathscr{V}_l^1 - \varepsilon_l^1]\varphi_l^{(2)} = 0.$$

Если этот процесс сходится, то можно продолжить его до тех пор, пока не получится потенциальная энергия

$$\mathscr{V}_l(r_l) = \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \, d\tau_k, \tag{75,8}$$

которая в системе уравнений

$$[H_l + \mathscr{V}_l(r_l) - \varepsilon_l]\varphi_l(r_l) = 0 \tag{75,9}$$

будет приводить к почти тем же волновым функциям φ_l, с помощью которых она вычисляется в (75,8). Полученная таким способом потенциальная энергия (75,8) называется *самосогласованным полем Хартри.*

Путем введения самосогласованного поля в (75,9) многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной задаче, т. е. к решению уравнения Шредингера (75,9), содержащего координаты только одного электрона. В этом случае состояние атома приближенно рассматривается как совокупность одноэлектронных состояний. Такое приближение основано на использовании волновых функций атома в виде произведения (75,3) одноэлектронных функций. Строго говоря, полную волновую функцию атома нельзя представить в виде произведения (75,3), поэтому метод самосогласованного поля учитывает только основную часть взаимодействия между электронами, а не полное взаимодействие (см. § 78).

При практических вычислениях самосогласованное поле Хартри усредняется по направлениям радиуса-вектора r_l; тогда потенциальная энергия делается сферически симметричной, что позволяет искать решения $\varphi_l(r)$ в виде произведений сферических функций на функции, зависящие только от $|r|$.

Значения ε_k в уравнении (75,9) определяют энергетические состояния отдельных электронов в атоме. Основное состояние

атома соответствует размещению Z электронов в согласии с принципом Паули (по одному электрону на состояние) по состояниям с наименьшей энергией. Возбужденные состояния атома получаются при переходе электрона с занятого состояния в одно из свободных состояний с большей энергией. При таком переходе несколько изменяется и самосогласованное поле $\mathscr{V}$, однако при малых изменениях состояния движения одного электрона изменение $\mathscr{V}$ будет очень малым (так как $\mathscr{V}$ определяется состоянием движения всех электронов атома), и его можно не учитывать при приближенных вычислениях.

Суммарная энергия E всех электронов в атоме определяется выражением (75,4), если в интегралы подставить волновые функции, соответствующие решениям системы уравнений (75,7). Легко, однако, видеть, что эта энергия не равна сумме энергий одночастичных состояний ε_l. Действительно, из (75,7) следует

$$\varepsilon_l = \int \varphi_l^* H_l \varphi_l \, d\tau_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_l^* \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \varphi_l \, d\tau_l \, d\tau_k.$$

В сумме $\sum_{l=1}^{Z} \varepsilon_l$ энергия электростатического взаимодействия учитывается дважды, поэтому в согласии с (75,4) имеем

$$E = \sum_{l=1}^{Z} \varepsilon_l - \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \int \varphi_l^* \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \varphi_l \, d\tau_l \, d\tau_k.$$

Как уже отмечалось выше, выбор пробной волновой функции в виде простого произведения не позволяет учесть корреляцию в движении электронов, обусловленную антисимметрией полной функции. Самосогласованное поле, учитывающее корреляции в движении электронов, было получено Фоком [57] на основе использования пробной волновой функции, правильно учитывающей симметрию относительно перестановки частиц. В методе Фока пробная функция строится с помощью волновых функций отдельных электронов, зависящих как от пространственных, так и от спиновых переменных. Если ξ_l — совокупность пространственных и спиновых координат и $\psi_l(\xi)$ — ортонормированная система функций, то нормированная антисимметричная пробная функция может быть выбрана в виде

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \ldots & \psi_1(\xi_Z) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \ldots & \psi_2(\xi_Z) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_Z(\xi_1) & \psi_Z(\xi_2) & \ldots & \psi_Z(\xi_Z) \end{vmatrix}. \quad (75,10)$$

Волновая функция (75,10) характеризует состояние электронов в атоме набором собственных функций $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_Z$, од-

нако, в отличие от функции (75,3), она не указывает, в каком состоянии находится каждый электрон системы.

Хотя эта функция правильно учитывает одинаковость электронов, она тоже не является наиболее общим видом пробной функции, которую следовало бы использовать в вариационном методе.

Выбор одноэлектронных функций $\psi_i(\xi)$, входящих в (75,10), основан на предположении, что отдельные электроны движутся в эффективном центрально-симметричном поле, образованном ядром и остальными электронами. Поэтому состояния электронов характеризуются квантовыми числами l, m, s_z.

Условимся записывать нормированную антисимметризованную функцию (75,10) в сокращенном виде

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_Z) = \mathrm{Det}\{\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_Z\}. \qquad (75,11)$$

Основному состоянию атомов с замкнутой электронной оболочкой соответствует только одна функция типа (75,10). Например, волновая функция основного состояния атома бериллия, соответствующая $J = L = S = 0$, может быть записана в виде

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_4) = \mathrm{Det}\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s+}, \psi_{2s-}\}.$$

Знаки $+$ и $-$ указывают спиновое состояние электрона.

У атомов с незамкнутой оболочкой антисимметричные функции, используемые в качестве пробных функций в (75,2), надо выбирать в виде линейных комбинаций функций типа (75,10). Эти линейные комбинации составляются так, чтобы они соответствовали определенным значениям полного, орбитального и спинового моментов всего атома. Например, возбужденным состояниям атома бериллия, относящимся к электронной конфигурации $(1s)^2(2s)^1(2p)^1$, могут соответствовать значения $S=0$, $J = L=1$ и $S = 1$, $L = 1$, $J = 0, 1, 2$. Функции этих состояний получаются путем линейной комбинации, по правилам сложения (§ 42) трех моментов (два спина и $L = 1$), двенадцати детерминантов

$$\mathrm{Det}\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s+}, \psi_{2pm-}\}, \quad \mathrm{Det}\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s-}, \psi_{2pm+}\},$$
$$\mathrm{Det}\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s+}, \psi_{2pm+}\}, \quad \mathrm{Det}\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s-}, \psi_{2pm-}\},$$

где $m = 0, \pm 1$.

Корреляции в движении электронов определяются типом симметрии координатной части волновой функции. Как показано в § 72, симметрия координатной функции зависит от полного спина системы. Поэтому состояниям с разными значениями полного спина системы в методе Фока будут соответствовать разные самосогласованные поля. Покажем это на примере системы, состоящей из двух частиц спина $1/2$.

Пусть оператор Гамильтона имеет вид

$$H = H_1^0 + H_2^0 + V_{12}, \qquad (75,12)$$

где H_1^0 и H_2^0 — операторы Гамильтона, действующие только на координаты каждого электрона. Найдем уравнения, определяющие парасостояния системы (суммарный спин равен 0), когда одноэлектронные состояния относятся к двум разным ортогональным и нормированным функциям φ_a и φ_b, например для конфигурации $(1s)^1(2s)^1$. В парасостояниях координатные волновые функции симметричны, следовательно, в интеграле (75,2) надо брать пробные функции в виде

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\,\varphi_b(1)\}. \qquad (75,13)$$

Используя (75,12) и (75,13), вычисляем интеграл

$$J = \int \Psi^* H \Psi\, d\tau_1\, d\tau_2 = \int \varphi_a^* H^0 \varphi_a\, d\tau + \int \varphi_b^* H^0 \varphi_b\, d\tau +$$
$$+ \int \varphi_a^*(1)\,\varphi_b^*(2)\, V_{12}\varphi_b(2)\,\varphi_a(1)\, d\tau_1\, d\tau_2 +$$
$$+ \int \varphi_a^*(1)\,\varphi_b^*(2)\, V_{12}\varphi_b(1)\,\varphi_a(2)\, d\tau_1\, d\tau_2. \qquad (75,14)$$

Варьирование (75,14) по функциям φ_a^* и φ_b^* при условиях

$$\int \varphi_l^* \varphi_k\, d\tau = \delta_{i,k}; \qquad i,\ k = a,\ b,$$

сводится к варьированию выражения

$$\delta\left(J - E_a \int \varphi_a^* \varphi_a\, d\tau - E_b \int \varphi_b^* \varphi_b\, d\tau\right) = 0.$$

Таким путем находим систему двух уравнений

$$\left.\begin{aligned}(H^0 + \mathscr{Y}_{bb} - E_a)\,\varphi_a + \mathscr{Y}_{ba}\varphi_b = 0,\\ (H^0 + \mathscr{Y}_{aa} - E_b)\,\varphi_b + \mathscr{Y}_{ab}\varphi_a = 0,\end{aligned}\right\} \qquad (75,15)$$

где

$$\mathscr{Y}_{bb} = \int \varphi_b^*(1)\, V_{12}\varphi_b(1)\, d\tau_1$$

— интеграл, учитывающий кулоновское взаимодействие электрона, находящегося в состоянии φ_b, с электроном, находящимся в состоянии φ_a, без учета корреляции движения электронов. Аналогичным образом определяется интеграл $\mathscr{Y}_{aa}$;

$$\mathscr{Y}_{ba} = \int \varphi_b^*(1)\, V_{12}\varphi_a(1)\, d\tau_1$$

— обменный интеграл, учитывающий корреляцию в движении электронов, обусловленную симметризацией координатных функций.

В ортосостоянии ($S = 1$) координатная волновая функция антисимметрична

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\,\varphi_b(1)\};$$

поэтому система уравнений Фока будет иметь вид

$$\left.\begin{aligned}(H^0 + \mathscr{V}_{bb} - E_a)\,\varphi_a - \mathscr{V}_{ba}\varphi_b = 0,\\ (H^0 + \mathscr{V}_{aa} - E_b)\,\varphi_b - \mathscr{V}_{ab}\varphi_a = 0.\end{aligned}\right\} \qquad (75{,}16)$$

Система уравнений (75,16) отличается от системы уравнений (75,15) знаками обменных интегралов. Если не учитывать правильной симметрии волновых функций, то обменные интегралы в (75,15) и (75,16) будут отсутствовать. В этом случае обе системы уравнений совпадают и переходят в менее точные уравнения Хартри, в которых уровни энергии пара- и ортосостояний одинаковы.

Для атомов, состоящих из многих электронов, системы интегродифференциальных уравнений, определяющих одноэлектронные состояния, очень сложны. Явный вид уравнений можно найти в работе Фока [57] и в [58]. Решение уравнений Фока для случая атомов Li и Na было найдено в работе Фока и Петрашень [59]. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

Метод самосогласованного поля Хартри — Фока нашел широкое применение для расчета собственных функций и энергий сложных атомов. Практическое применение этого метода сталкивается с большими вычислительными трудностями численного решения системы интегродифференциальных уравнений. Такие вычисления требуют использования счетных машин.

§ 76. Статистический метод Томаса — Ферми

Математические трудности численного решения систем интегродифференциальных уравнений метода Хартри — Фока, рассмотренных в предыдущем параграфе, значительно возрастают по мере увеличения числа электронов в атоме. Поэтому для сложных атомов этот метод редко применяется.

Для определения основных особенностей распределения электронов и поля в сложных атомах используется статистический метод, предложенный Томасом [60] и Ферми [61]. При статистическом рассмотрении нельзя объяснить индивидуальные свойства каждого атома, однако этот метод позволяет объяснить общие свойства атомов (радиус, энергия ионизации, поляризуемость атома и др.) и их изменение при изменении заряда ядра.

Статистический метод Томаса — Ферми первоначально был введен для вычисления распределения плотности электронов

в тяжелых атомах. В настоящее время этот метод с успехом применяется и к другим системам, содержащим много частиц (молекулы, кристаллы, атомные ядра). Подробное изложение статистического метода можно найти в монографии [62] и статье [63], в этом параграфе мы приведем краткое изложение метода для случая атомов.

В тяжелых атомах основная часть электронов находится в состояниях с большими квантовыми числами, или, другими словами, в состояниях, при которых длина волны электрона значительно меньше размеров атома. В этих условиях применимо квазиклассическое приближение, т. е. приближенно можно говорить об импульсе электрона как функции координат. Пусть $-e\varphi(r)$ — потенциальная энергия электрона в точке r (здесь $e>0$). В стационарном состоянии атома максимальная полная энергия должна иметь одинаковое значение во всех точках атома (иначе электроны переходили бы из одних мест атома в другие). Обозначим это постоянное значение через $-eA$. Тогда, если $p_m(r)$ — максимальное значение импульса в точке r, то указанное выше условие стационарности примет вид

$$\frac{1}{2\mu}p_m^2(r)-e\varphi(r)=-eA. \tag{76,1}$$

С другой стороны, в основном состоянии максимальный импульс электронов в некотором малом объеме v определяется плотностью $n(r)$ электронов в этом объеме. Связь между максимальным импульсом и плотностью находится из условия равенства (принцип Паули) числа электронов $n(r)v$ числу возможных состояний $2\frac{4\pi}{3}\frac{p_m^3(r)v}{(2\pi\hbar)^3}$ электронов в фазовом объеме $\frac{4}{3}\pi p_m^3(r)v$. Следовательно,

$$n(r)=\frac{p_m^3(r)}{3\pi^2\hbar^3}. \tag{76,2}$$

Подставляя в (76,2) значение p_m из (76,1), находим

$$n(r)=\frac{[2\mu e(\varphi-A)]^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}. \tag{76,3}$$

Будем предполагать, что атом обладает сферической симметрией. Граница атома $r=R$ определяется условием $n(R)=0$, поэтому на границе атома

$$\varphi(R)=A. \tag{76,4}$$

Если атом нейтральный, то вне атома поле ядра заряда Ze полностью экранировано электронами, следовательно, для нейтрального атома

$$\varphi(R)=A=0.$$

Если число электронов в атоме $N \neq Z$, то на границе атома должно выполняться условие

$$\varphi(R) = A = \frac{e(Z-N)}{R}. \qquad (76,4а)$$

При $r \to 0$ потенциал должен совпадать с потенциалом ядра, т. е. $\varphi(r) \to Ze/r$, если $r \to 0$, или, учитывая, что A постоянно, это условие можно написать в виде

$$\lim [r(\varphi(r) - A)] = Ze, \quad \text{если} \quad r \to 0. \qquad (76,5)$$

Электростатический потенциал $\varphi(r)$ связан с плотностью электронов уравнением Пуассона

$$\nabla^2\varphi = -4\pi\rho, \quad \rho = -en(r). \qquad (76,6)$$

Исключая $n(r)$ из уравнений (76,3) и (76,6) и учитывая, что для сферического поля $\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)$, получаем уравнение Томаса — Ферми

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)(\varphi - A) = \frac{4e[2\mu e(\varphi - A)]^{3/2}}{3\pi\hbar^3}. \qquad (76,7)$$

Это уравнение удобно записать в безразмерной форме.

Положим

$$e(\varphi - A) = \frac{Ze^2}{r}\Phi, \quad r = bxZ^{-1/3}, \qquad (76,8)$$

где

$$b = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} a \approx 0{,}8853a, \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}.$$

Тогда получим уравнение

$$\sqrt{x}\,\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \Phi^{3/2}. \qquad (76,9)$$

Кроме граничных условий (76,4а) и (76,5), надо еще потребовать, чтобы на границе атома напряженность электрического поля $-\frac{d\varphi}{dr}$ непрерывно переходила в выражение $\frac{(Z-N)e}{r^2}$, т. е. должно выполняться условие

$$-\left[\frac{\partial}{\partial r}(\varphi - A)\right]_{r=R} = \frac{e(Z-N)}{R^2}. \qquad (76,10)$$

Если обозначить $x_0 = RZ^{1/3}/b$, то в безразмерных переменных граничные условия (76,4а), (76,5) и (76,10) принимают вид

$$\Phi(x_0) = \Phi(0) = 1, \quad x_0\left[\frac{d\Phi}{dx}\right]_{x=x_0} = -\frac{Z-N}{Z}. \qquad (76,11)$$

Рассмотрим случай нейтрального атома ($N = Z$), тогда функция Φ должна удовлетворять уравнению (76,9) и граничным условиям

$$\Phi(0) = 1, \quad \Phi(x_0) = \Phi'(x_0) = 0, \tag{76,11а}$$

где штрихом указана производная по x. Из (76,11а) и уравнения (76,9) следует, что все производные функции Φ по x в точке $x = x_0$ обращаются в нуль. Поэтому $\Phi(x)$ тождественно равна нулю для всех конечных значений x_0. Следовательно, радиус нейтрального атома, согласно уравнению Томаса — Ферми, бесконечно велик, т. е. $x_0 = \infty$. Решение уравнения (76,9) с граничными условиями (76,11а) при $x_0 = \infty$ были найдены Ферми [61] и другими авторами численным путем. Наиболее точные решения найдены Бушем и Колдуэллом [64]. В случае малых значений x функция $\Phi(x)$ может быть представлена рядом

$$\Phi(x) = 1 - 1{,}588x + \frac{4}{3}x^{3/2} + \ldots$$

Как показал Зоммерфельд [65], при больших значениях x ($x > 10$) функция Φ выражается формулой

$$\Phi(x) \approx \left[1 + \left(\frac{x}{144}\right)^{\lambda/3}\right]^{3/\lambda}, \quad \lambda = 0{,}772.$$

Из (76,4) следует, что для нейтрального атома $A = 0$, поэтому из (76,8) имеем

$$\varphi = \frac{eZ^{4/3}\Phi(x)}{xb} = \frac{eZ}{r}\Phi\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right).$$

Подставляя это значение в (76,3), находим распределение плотности электронов в атоме

$$n(r) = BZ^2\left[\frac{1}{x}\Phi(x)\right]^{3/2}, \tag{76,12}$$

где

$$x = \frac{rZ^{1/3}}{b} \approx \frac{rZ^{1/3}}{0{,}885a}, \quad B = \left(\frac{2\mu e^2}{b}\right)^{3/2}(3\pi^2\hbar^3)^{-1}.$$

Из (76,12) следует, что распределение плотности электрического заряда в различных тяжелых атомах подобно. Роль характеристического параметра длины играет величина

$$bZ^{-1/3} = 0{,}885aZ^{-1/3}.$$

Плотность электронов резко уменьшается при $x \geqslant 1$, поэтому значение $x = 1$ можно считать характеристическим радиусом атома. В обычных единицах $R = 0{,}885aZ^{-1/3}$. На рис. 11 указано распределение радиальной электронной плотности $D(r) = 4\pi n(r)r^2$ для атома ртути, вычисленное на основании теории

Томаса — Ферми (сплошная кривая). Для сравнения на том же рисунке изображено штриховой кривой распределение электронов, вычисленное по методу Хартри [66]. (На рисунке расстояние r выражено в атомных единицах длины $a = \hbar^2/\mu e^2$.)

Статистический метод, естественно, не учитывает индивидуальных свойств отдельных атомов и не передает строения электронных оболочек и распределения плотности сравнительно

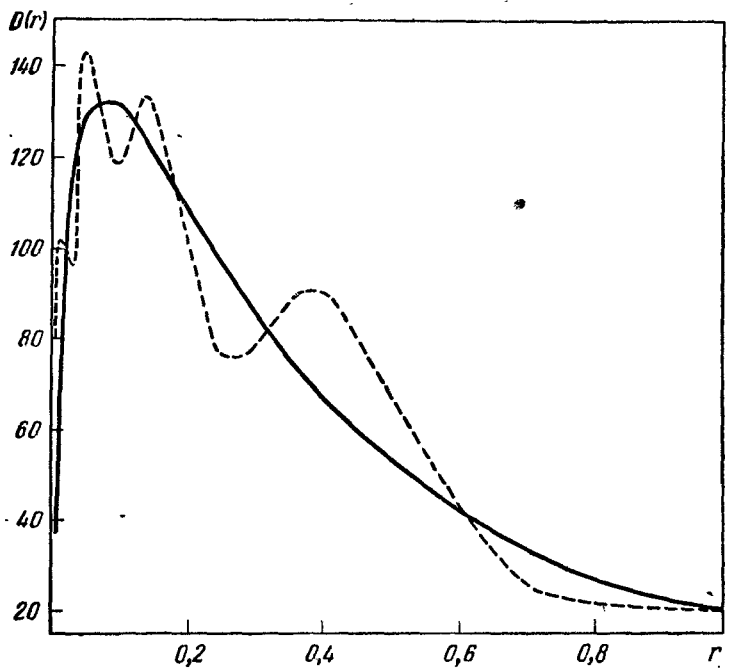


Рис. 11. Радиальное распределение $D(r)$ (в атомных единицах длины) плотности электронов в атоме ртути.

слабо связанных валентных электронов. Чтобы устранить существенный недостаток теории Томаса — Ферми, приводящий к медленному спаданию плотности электронов на больших расстояниях, рядом авторов вводились различные поправки: исключение электростатической собственной энергии электронов (Ферми и Амальди [67]), учет обменной энергии (Дирак [68], Иенсен [69] и др.). Введение этих поправок значительно улучшило согласие теории с экспериментом.

Для ионов решение уравнения Томаса — Ферми (76,9) зависит от величины $\frac{Z-N}{Z}$, входящей в третье граничное условие

(76,11). Притом для положительных ионов теория приводит к конечным радиусам иона даже без введения поправок. В последнее время метод Томаса — Ферми был с успехом применен к вычислению возбужденных состояний атомов щелочных металлов (см. [70]).

§ 77. Периодическая система Менделеева

В двух предыдущих параграфах были рассмотрены приближенные методы вычисления волновых функций и энергетических состояний атомов периодической системы элементов Менделеева. Основным результатом этих методов расчета было доказательство того, что в атомах можно приближенно говорить о движении отдельных электронов, на которые действует поле ядра и самосогласованное поле остальных электронов. Этот результат позволяет исследовать качественные закономерности строения атомов на основе простых и элементарных рассуждений. В частности, удается объяснить природу периодичности изменения свойств, обнаруживаемую в ряду элементов, расположенных в порядке увеличения атомного номера.

Суммарное электрическое поле, действующее на электрон в атоме, отличается от кулоновского поля ядра, однако в некотором приближении его можно считать сферически симметричным. Состояние электрона в таком поле будет характеризоваться четырьмя квантовыми числами n, l, m, m_s. Сохраняя терминологию, введенную для атома водорода, будем называть эти квантовые числа соответственно: главным квантовым числом, орбитальным квантовым числом, магнитным квантовым числом и спиновым квантовым числом. Три последние квантовые числа определяют: орбитальный момент количества движения, его проекцию на ось z и проекцию спина электрона на ось z. Главное квантовое число n в кулоновском поле однозначно определяет энергию состояния. В сложных атомах, без учета спин-орбитального взаимодействия, энергия электрона зависит от двух квантовых чисел n и l; эти числа используются для обозначения соответствующих энергетических состояний nl. Обычно вместо численных значений $l = 0, 1, 2, \ldots$ пишутся соответственно малые латинские буквы s, p, d, f, g, ...

Наблюдаемая обычно последовательность энергетических состояний электронов в атомах в порядке возрастания энергии указана в табл. 12. В каждой строчке таблицы приведены состояния, мало отличающиеся по энергии. Разности энергий состояний, соответствующих разным строчкам таблицы, сравнительно велики. Совокупность состояний, входящих в каждую строчку таблицы, образует *«электронную оболочку»*. Как видно из таблицы, энергии состояний в сложных атомах отличаются от энер-

гии состояний атома водорода. Например, в атоме водорода состояния $3s$, $3p$, $3d$ имеют одинаковую энергию, а в сложных атомах энергии этих состояний различны. Наименьшее значение энергии имеет состояние $3s$, наибольшее значение энергии — состояние $3d$. Эта разница в энергии может быть понята на основе простых качественных рассуждений, если учесть самосогласованное поле, действующее на данный электрон со стороны других электронов. Для учета этого эффекта можно в первом приближении использовать волновые функции водородоподобных атомов. Как показано в § 38, в состояниях с орбитальным моментом, соответствующим квантовому числу l, радиальная часть волновой функции из-за наличия эффективного потенциала отталкивания $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ убывает, как r^l при $r \to 0$. Следовательно, электроны в s-состояниях могут подходить ближе к ядру, чем электроны d- или f-состояний, поэтому электроны s-состояний испытывают полное притяжение ядра в большей степени, чем электроны d- и f-состояний. В связи с этим энергия состояния $4s$ оказывается меньшей, чем у состояния $3d$. Особенно существенно экранировка сказывается в f-состояниях, например уровень $4f$ оказывается выше уровня $6s$.

Таблица 12

Электронные оболочки в атомах

Номер оболочки	Электронные состояния	Полное число состояний в оболочке
1	$1s$	2
2	$2s$, $2p$	8
3	$3s$, $3p$	8
4	$4s$, $3d$, $4p$	18
5	$5s$, $4d$, $5p$	18
6	$6s$, $4f$, $5d$, $6p$	32
7	$7s$, $6d$, $5f$, . . .	

В основном состоянии атомов электроны заполняют, в согласии с принципом Паули, нижние энергетические состояния. В каждом s-состоянии может быть не более двух электронов, в p-состоянии — не более 6, в d-состоянии — не более 10, в f-состоянии не более 14. В атоме гелия (He_2) два электрона заполняют первую оболочку $(1s)^2$. В атоме неона (Ne_{10}) полностью заполнены две оболочки — конфигурация $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$. Три оболочки заполнены у атома аргона (Ar_{18}). Четыре — у атома криптона (Kr_{36}); пять — у ксенона (Xe_{54}) и шесть оболочек заполнено у атома радона (Rn_{86}). У перечисленных атомов с заполненными оболочками суммарный орбитальный момент и суммарный спин равны нулю. Эти атомы очень устойчивы, с большим трудом вступают в химические соединения с другими атомами и слабо взаимодействуют между собой (инертные газы).

Начало каждой новой оболочки заполняется электроном в s-состоянии. Все атомы с одним электроном сверх заполненных

оболочек имеют близкие химические свойства и относятся к щелочным металлам: Li_3, Na_{11}, K_{19}, Rb_{37}, Cs_{55}, Fr_{87}.

В табл. 13 указаны электронные конфигурации атомов первых 18 элементов периодической системы Менделеева.

Таблица 13

Электронные конфигурации атомов

Номер оболочки	Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p
I	1	H	1				
	2	He	2				
II	3	Li	2	1			
	4	Be	2	2			
	5	B	2	2	1		
	6	C	2	2	2		
	7	N	2	2	3		
	8	O	2	2	4		
	9	F	2	2	5		
	10	Ne	2	2	6		
III	11	Na	2	2	6	1	
	12	Mg	2	2	6	2	
	13	Al	2	2	6	2	1
	14	Si	2	2	6	2	2
	15	P	2	2	6	2	3
	16	S	2	2	6	2	4
	17	Cl	2	2	6	2	5
	18	Ar	2	2	6	2	6

В четвертой и пятой электронных оболочках имеется по 18 состояний. В шестой электронной оболочке имеется 32 различных состояния. Среди этих состояний 14 состояний относятся к типу $4f$. Как уже отмечалось выше, радиальные функции f-состояний быстро убывают при $r \to 0$. На рис. 12 указано радиальное распределение электрического заряда в водородоподобных атомах для состояний типа $4s$, $4p$ и $4f$. Мы видим, что в состоянии $4f$ электрон хотя и не подходит близко к ядру, однако находится в областях атома более глубоких, чем внешние области, куда простираются состояния $4p$ и особенно $4s$. Еще более внешние области атома занимаются электронами в состояниях $5s$ и $6s$. Состояния $4f$ начинают заполняться после элемента лантана (La_{57}), у которого 54 электрона заполняют первые пять оболочек, а состояние трех остальных электронов определяется конфигурацией $(5d)^1(6s)^2$. В атомах следующих 14 элементов: Ce_{58},

Pr_{59}, Nd_{60}, Pm_{61}, Sm_{62}, Eu_{63}, Gd_{64}, Tb_{65}, Dy_{66}, Ho_{67}, Er_{68}, Tu_{69}, Yb_{70}, Lu_{71}, которые называются *элементами редких земель* или *лантанидами*, заполняются состояния $4f$. Поскольку электроны состояний $4f$ располагаются во внутренних областях атома, то внешний слой у лантана и атомов редких земель остается почти неизменным (конфигурация $(6s)^2$); в связи с этим химические свойства этих элементов очень близки и их относят к одной клетке периодической системы элементов, занимаемой лантаном.

В другой группе элементов: Th_{90}, Pa_{91}, U_{92}, Np_{93}, Pu_{94}, Am_{95}, Cm_{96}, Bk_{97}, Cf_{98}, Es_{99}, Fm_{100}, Mv_{101}, последовательное увеличение числа электронов в атоме соответствует заполнению оболочки $5f$ без изменения конфигурации внешних электронов. Конфигурация внешних электронов $(7s)^2$ одинакова у всех этих элементов и совпадает с конфигурацией атомов актиния Ac_{89}, поэтому такие элементы называют *актинидами* и относят к одной клетке периодической системы элементов, занимаемой элементом актинием.

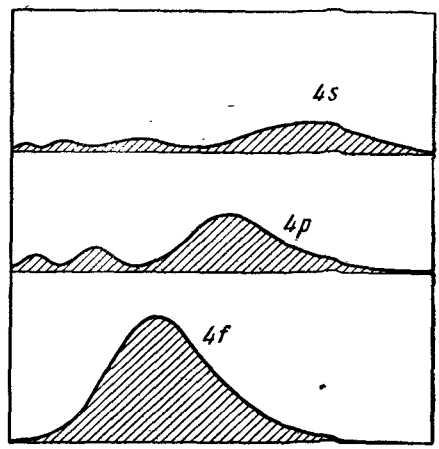


Рис. 12. Радиальное распределение электрического заряда в водородоподобных атомах для состояний $4s$, $4p$, $4f$.

Оболочечная структура электронных состояний атомов, следующая из законов движения электронов, объясненных квантовой механикой, была в некоторой степени предугадана замечательным русским химиком Менделеевым в 1868 г., т. е. задолго до появления квантовой механики. Менделеев открыл периодический закон химических элементов, который он выразил в виде таблицы «*периодической системы элементов по группам и рядам*». Периодическая система элементов Менделеева состоит из десяти горизонтальных рядов, которые составляют семь периодов, и девяти групп (вертикальных столбцов), в которых один под другим расположены сходные между собой элементы. Первоначальная таблица Менделеева содержала только восемь групп, так как инертные газы в то время не были еще известны. Произведенное Менделеевым размещение элементов в периодической системе оказалось полностью отражающим строение атомов, найденное современной квантовой механикой. Каждому периоду системы элементов Менделеева соответствует одна электронная оболочка в атоме.

§ 78. Спектральные и рентгеновские термы

В предыдущем параграфе состояние электронов в атомах характеризовалось электронной конфигурацией, т. е. указанием одноэлектронных состояний. Например, конфигурация основного состояния атома лития — $(1s)^2(2s)^1$, конфигурация основного состояния атома неона — $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ и т. д. В основном состоянии атомов инертных газов He, Ne, Ar и др., когда электроны заполняют одну, две и т. д. электронных оболочек, суммарный орбитальный момент и суммарный спиновый момент всех электронов равны нулю. Следовательно, равен нулю и полный момент количества движения всех электронов. У атомов щелочных металлов Li, Na и т. д. с одним электроном сверх заполненных оболочек последний находится в состоянии с нулевым орбитальным моментом (состояние ns), поэтому полный момент электронов атома равен спину электрона, т. е. $1/2$.

Для обозначения квантовых чисел оператора суммарного орбитального момента всех электронов атома $\hat{\boldsymbol{L}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{l}}_i$, принимающего значения 0, 1, 2, 3, 4, ..., используются соответственно большие буквы латинского алфавита S, P, D, F, G... Квантовое число оператора суммарного спина всех электронов $\hat{\boldsymbol{S}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{s}}_i$ может принимать значения $0, 1/2, 1, 3/2, \ldots$ Число $2S + 1$ называют *мультиплетностью состояния* (или терма). Это число ставится слева вверху от большой латинской буквы, характеризующей полный орбитальный момент всех электронов. Наконец, квантовое число оператора полного момента атома $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$ может принимать значения $0, 1/2, 1, 3/2, \ldots$ Эти числа указываются справа внизу от большой латинской буквы, характеризующей квантовое число L. Так, основное состояние атомов инертных газов можно изобразить — $^1S_0$. Основное состояние атомов щелочных металлов — $^2S_{1/2}$. Например, такую характеристику имеет основное состояние атома лития, соответствующее конфигурации $(1s)^2(2s)^1$. Возбужденные состояния атома лития будут соответствовать конфигурациям $(1s)^2(2p)^1$, $(1s)^2(3s)^1$, $(1s)^2(3p)^1$, $(1s)^2(3d)^1$. Каждой конфигурации типа $(1s)^2(np)^1$ $(n \geqslant 2)$ соответствуют два состояния $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$, различающиеся полным моментом количества движения. При учете спин-орбитального взаимодействия энергия уровней $^2P_{3/2}$ будет немного выше энергии уровней $^2P_{1/2}$, соответствующих той же конфигурации электронов. Конфигурациям $(1s)^2(nd)^1$, где $n \geqslant 3$, будут принадлежать состояния $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$.

Итак, основное состояние атомов, имеющих больше одного электрона вне заполненных оболочек, определяется указанием электронной конфигурации неоднозначно. Каждой электронной конфигурации соответствует несколько состояний, различаю-

щихся значениями полного момента электронов. В приближении самосогласованного поля, т. е. когда предполагается, что на каждый электрон действует центрально-симметричное поле $\mathscr{V}(i)$, соответствующее усредненному взаимодействию остальных электронов и ядра, состояния атома, различающиеся полным моментом электронов, имеют одинаковую энергию. Это вырождение частично снимается двумя типами взаимодействий:

а) частью кулоновского взаимодействия, не сводящегося к центрально-симметричному самосогласованному полю. Это взаимодействие, характеризующееся оператором

$$V_{\text{ост}}(i) = \sum_k \frac{e^2}{r_{ik}} - \mathscr{V}(i), \tag{78,1}$$

будем называть *остаточным взаимодействием*;

б) спин-орбитальным взаимодействием. Оператор спин-орбитального взаимодействия для одного электрона можно записать в виде

$$V_{\text{со}}(i) = a(r_i)\hat{l}_i\hat{s}_i, \tag{78,2}$$

где $\hat{l}_i$ и $\hat{s}_i$ — операторы орбитального и спинового момента электрона.

Как было показано в § 64, спин-орбитальное взаимодействие является одним из трех операторов, которые надо вводить при исследовании релятивистских поправок к движению электрона в центральном поле. При качественном исследовании достаточно учитывать только (78,2).

Величина и характер расщепления зависят от относительной роли указанных взаимодействий. Обычно в атомах остаточное взаимодействие больше спин-орбитального. В этом случае в операторе Гамильтона в первом приближении можно не учитывать спин-орбитальное взаимодействие. Такое приближение называется *случаем Расселя — Саундерса*. В случае Расселя — Саундерса интегралами движения, кроме полного момента J всех электронов, являются суммарный орбитальный момент всех электронов, оператор которого

$$\hat{L} = \sum_i \hat{l}_i, \tag{78,3}$$

и суммарный спин всех электронов, оператор которого

$$\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i. \tag{78,4}$$

Суммы в (78,3) и (78,4) следует понимать в смысле векторного сложения.

Состояние атома теперь можно характеризовать четырьмя квантовыми числами L, S, M_L, M_S, определяющими

соответственно квадраты орбитального и спинового моментов и их проекции. Вместо четырех квантовых чисел L, S, M_L, M_S часто используют четыре других L, S, J, M, где J и M — квантовые числа, определяющие квадрат полного момента количества движения электронов и его проекцию. Энергия состояний зависит только от квантовых чисел L и S. В случае использования квантовых чисел L, S, M_L, M_S это следует непосредственно из факта независимости энергии от магнитных квантовых чисел M_L и M_S (в атоме нет выделенных направлений). Поскольку состояние L, S, J, M представляет собой линейную комбинацию состояний LSM_LM_S с различными M_L и M_S, но одинаковыми L, S, то энергия состояний $LSJM$ не зависит от J и M.

Приближение Расселя — Саундерса, в котором $\boldsymbol{L}^2$ и $\boldsymbol{S}^2$ являются интегралами движения, носит название схемы *LS-связи*. Эта схема связи является основой качественного описания состояний атома, получившего название *векторной модели атома*. В этой модели орбитальные моменты отдельных электронов рассматриваются независимо от спиновых моментов. Полный момент атома образуется путем векторного сложения суммарного орбитального $\boldsymbol{L}$ и суммарного спинового $\boldsymbol{S}$ моментов.

Система $(2L+1)(2S+1)$-состояний, принадлежащих определенной электронной конфигурации с заданными значениями L и S, называется *спектральным термом* или просто *термом*. Величина $(2S+1)$ называется *мультиплетностью терма*. Если $L \geqslant S$, то мультиплетность терма определяет число различных значений J, т. е. число уровней, на которое расщепится терм при учете спин-орбитальной связи. Если $L < S$, то число различных значений J будет равно $2L+1$, т. е. число уровней будет меньше мультиплетности терма. При $S = 0$ $2S+1 = 1$ и термы называются *синглетными*; при $S = 1/2$ $2S+1 = 2$ и термы называются *дублетными*; при $S = 1$ — *триплетными*, при $S = 3/2$ — *квартетными*; при $S = 2$ — *квинтетными* и т. д.

Поясним сказанное примерами. В атоме гелия конфигурации $(1s)^1(2s)^1$ может соответствовать синглетный терм парагелия $^1S_0$, соответствующий спину, равному 0, и триплетный терм ортогелия $^3S_1$, соответствующий суммарному спину, равному 1. Как показано в § 74, энергия триплетного терма меньше энергии синглетного терма. Поскольку в состоянии $^3S_1$ суммарный спин равен 1, а орбитальный момент равен 0, то полный момент равен только одному значению (1), и энергия трех возможных состояний остается вырожденной и при учете спин-орбитального взаимодействия. Конфигурации электронов $(1s)^1(2p)^1$ в атоме гелия соответствует один терм парагелия $^1P_1$ и три терма ортогелия $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, различающиеся значениями полного момента (0, 1 и 2). При учете спин-орбитального взаимодействия энергия этих термов становится разной.

Так же как в атоме гелия, энергетические термы всех других атомов с двумя электронами сверх заполненных оболочек (Be_4 с конфигурацией $(1s)^2(2s)^2$; Mg_{12} с конфигурацией $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2$; Ca_{20}; Sr_{38}; Ba_{56}; Ra_{88}) могут быть двух типов: синглетные и триплетные. Основное состояние этих атомов соответствует терму $^1S_0$.

Электронной конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ атома углерода в схеме LS-связи соответствуют термы в порядке возрастания энергии

$$^3P_0,\ ^3P_1,\ ^3P_2,\ ^1D_2 \text{ и } ^1S_0.$$

Без учета спин-орбитального взаимодействия первые три терма имеют одинаковую энергию.

Расположение термов, соответствующих одной электронной конфигурации, в схеме LS-связи подчиняется правилам Гунда [71]: а) наименьшей энергией обладают состояния с наибольшим значением S; б) в группе состояний с данным S наименьшую энергию имеют состояния с наибольшим значением L.

Как уже отмечалось, схема LS-связи соответствует приближению Расселя — Саундерса, при котором предполагается, что энергия остаточного взаимодействия значительно больше спин-орбитального взаимодействия. В некоторых тяжелых атомах и атомах, содержащих почти заполненные электронные оболочки, возможны случаи, когда спин-орбитальное взаимодействие превышает остаточное взаимодействие.

Рассмотрим предельный случай, когда остаточным взаимодействием можно пренебречь по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием (78,2). В этом случае состояние отдельных электронов можно характеризовать квантовыми числами $nljm$, так как квадраты орбитального и полного моментов количества движения каждого электрона будут интегралами движения. Полный момент количества движения всех электронов атома будет складываться из полных моментов отдельных электронов, т. е. для соответствующих операторов имеет место равенство $\hat{\boldsymbol{J}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{j}}_i$. При этом $\hat{\boldsymbol{j}}_i = \hat{\boldsymbol{l}}_i + \hat{\boldsymbol{s}}_i$. Таким образом, состояние электронной оболочки будет характеризоваться набором квантовых чисел $n_i l_i j_i$ для каждого электрона и квантовыми числами J и M для всех электронов. В этом случае говорят, что осуществляется схема *jj-связи*. Без учета остаточного взаимодействия, состояния, различающиеся значениями J и M, при данном наборе квантовых чисел $n_i l_i j_i$ вырождены. Под действием слабого остаточного взаимодействия состояния, соответствующие разным значениям J, расщепляются.

В атомах случай jj-связи в чистом виде не реализуется. Наиболее часто реализуется промежуточная связь, так как

остаточное и спин-орбитальное взаимодействия сравнимы по порядку величины.

Возбужденные состояния атомов являются квазистационарными, так как всегда имеется некоторая вероятность возвращения атома в основное состояние с испусканием одного или нескольких фотонов. Наименьшие возбуждения атома соответствуют квантовым переходам в более высокие возбужденные состояния наиболее слабо связанных *«оптических» электронов*, т. е. электронов, которые в основном состоянии заполняют оболочку, соответствующую наибольшей энергии. Например, в атоме натрия с конфигурацией $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ и калия с конфигурацией $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1$ оптическими электронами будут соответственно электроны состояний $3s$ и $4s$. В атомах редких земель оптическими электронами будут электроны $4f$ и т. д. Следует, конечно, помнить об условности такого названия. В атоме все электроны эквивалентны и нельзя указать, какой из электронов находится в данном состоянии.

Малое значение энергии возбуждения при квантовых переходах оптических электронов обусловлено тем, что эти электроны имеют возможность переходить в соседние, близко лежащие незаполненные состояния. Возбуждение внутренних электронов средних и тяжелых атомов, например электронов первой оболочки $1s$ возможно лишь в том случае, когда электрону будет сообщена большая энергия, достаточная для перевода его в незанятое состояние внешних оболочек. Обычно эта энергия соответствует энергии квантов рентгеновских лучей.

В средних и тяжелых атомах при удалении электрона $1s$ во внешнюю оболочку (какую именно в первом приближении несущественно) получается конфигурация с одним свободным местом (одной «дыркой») в оболочке $1s$. Энергия образующейся конфигурации будет очень велика. Такое состояние называется *рентгеновским K-термом*. Таким образом, K-терм соответствует возбужденному состоянию атома, при котором в электронной оболочке $1s$ имеется одно свободное место. При перестройке электронной оболочки, сопровождающейся заполнением этого пустого места электроном, переходящим из других оболочек, испускаются кванты рентгеновских лучей. Например, переход электрона с состояния $2p$ сопровождается испусканием фотонов с длиной волны $\sim 0{,}12$ Å в атоме урана и $\sim 1{,}9$ Å в атоме железа.

Образование «дырки» в других местах заполненных электронных оболочек приводит к другим возбужденным состояниям — *рентгеновским термам*, которые классифицируют указанием квантовых чисел nlj свободного состояния с помощью символов: $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ или специальными символами L_{I}, L_{II}, ... Соответствие между этими символами указано в табл. 14. В тяжелых атомах состояния, соответствующие малым квантовым числам n, мало

отличаются от водородоподобных из-за незначительного влияния экранировки поля ядра другими электронами, поэтому состояния, соответствующие одному значению n, имеют близкие энергии. Отклонение самосогласованного поля от кулоновского приводит к небольшому расщеплению уровней, соответствующих разным значениям l, а релятивистские поправки (спин-орбитальное взаимодействие и др.) приводят к расщеплению уровней, соответствующих разным значениям j (правильные, или релятивистские дублеты).

Таблица 14

Обозначения рентгеновских термов

Состояние дырки	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4s_{1/2}$
Рентгеновский терм	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}	N_{I}

При более точном рассмотрении надо учесть зависимость рентгеновских термов от структуры внешних электронных оболочек.

Квантовые переходы, сопровождающиеся испусканием рентгеновских лучей, соответствуют переходам электронов с внешних оболочек в незанятые состояния. Иногда говорят, что такие переходы соответствуют перемещению «дырки». Так, например, переход электрона из состояния $2p_{1/2}$ в свободное состояние $1s_{1/2}$ соответствует перемещению «дырки» из K-оболочки в L_{II}-оболочку. При такой интерпретации нормальное состояние атома соответствует положению «дырки» в наружной незанятой оболочке.

§ 79. Оболочечная модель атомного ядра

Атомные ядра представляют собой образования из протонов и нейтронов, имеющих спин $^1/_2$ и массу, примерно в 1840 раз превышающую массу электрона. Между этими частицами действуют ядерные силы малого радиуса действия (порядка 10^{-13} см); между протонами также действуют обычные кулоновские силы отталкивания.

Протоны и нейтроны принято называть *нуклонами*. Вследствие сильного взаимодействия между нуклонами можно говорить о состояниях всего ядра в целом, а не о состояниях отдельных нуклонов. Однако при приближенном рассмотрении для объяснения многих свойств ядер оказалась очень полезной так называемая *оболочечная модель ядра*, в которой допускается

возможность описаиия состояния ядра через состояния отдельных нуклонов.

Оболочечная модель ядра исходит из допущения, что в атомном ядре каждый нуклон движется до некоторой степени независимо в усредненном поле, образованном другими нуклонами. Такое поле напоминает самосогласованное поле, действующее на электрон в атоме, однако эта аналогия далеко не полная. В атоме основной вклад в среднее поле вносит атомное ядро. Из-за большой массы ядра по сравнению с массой электронов положение ядра можно считать фиксированным, а самосогласованное поле относительно устойчивым. В ядрах атома нет такого стабилизирующего центра, кроме того, ядерные силы обладают радиусом действия, лишь немногим превышающим среднее расстояние между нуклонами в ядре. В связи с этим роль остаточного взаимодействия в ядре сравнительно велика. Возможность введения однонуклонных состояний для описания свойств ядер облегчается принципом Паули: изменение состояния движения отдельного нуклона происходит лишь в том случае, когда ему сообщается энергия, достаточная для перевода его в состояние, не занятое другими нуклонами. Поэтому средняя длина свободного пробега нуклона малой энергии в ядерном веществе равна приблизительно $20 \cdot 10^{-13}$ см, т. е. значительно превышает диаметр ядра.

Для многих ядер среднее ядерное поле обладает сферической симметрией. Поэтому состояния отдельного нуклона в ядре можно характеризовать значениями квантового числа l, определяющего орбитальный момент нуклона. В отличие от атомов, в ядре спин-орбитальное взаимодействие играет значительно бо́льшую роль. Для средних и тяжелых ядер спин-орбитальное взаимодействие столь велико, что полный момент количества движения ядра образуется по схеме jj-связи.

Последовательность энергетических уровней нуклонов в ядре определяется явным видом зависимости потенциальной энергии от расстояния до центра ядра. В настоящее время установлено, что эта зависимость может быть приближенно выражена функцией

$$\mathscr{V}(r) = \mathscr{V}_0 \left[1 + \exp\left(\frac{r - R}{a}\right)\right]^{-1}, \qquad (79,1)$$

где $a = 0{,}5 \cdot 10^{-13}$ см, $R = 1{,}33 \cdot A^{1/3} 10^{-13}$ см (A — массовое число ядра), $\mathscr{V}_0 \sim 50$—60 Мэв. Для тяжелых ядер форма потенциальной кривой близка к прямоугольной потенциальной яме. Положение энергетических уровней в такой идеализированной яме исследовалось в § 36. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению уровня с данным значением $l \neq 0$ на два уровня, соответствующие значениям $j = l \pm 1/2$.

Оператор спин-орбитального взаимодействия для ядерного потенциала был найден в § 64. Для центрального потенциала $\operatorname{grad} V = \frac{\boldsymbol{r}}{r}\frac{\partial V}{\partial r}$, поэтому (64,20) принимает вид

$$W_{\text{яд}} = -\frac{\hbar}{(2mc)^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}(\sigma\hat{\boldsymbol{L}}), \tag{79,2}$$

где $\hat{\boldsymbol{L}} = [\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}]$, V — потенциальная энергия взаимодействия данного нуклона со всеми остальными нуклонами. Следует иметь в виду, что в формулу (79,2) входит истинная потенциальная энергия взаимодействия данного нуклона со всеми остальными нуклонами, а потенциальная энергия (79,1) является усредненным взаимодействием, которое плавно зависит от r. Если $\boldsymbol{s} = \frac{\hbar}{2}\sigma$ и $\hat{\boldsymbol{J}} = \boldsymbol{L} + \hat{\boldsymbol{s}}$, то $2\hat{\boldsymbol{s}}\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{J}}^2 - \hat{\boldsymbol{L}}^2 - \boldsymbol{s}^2$. Собственные значения $\boldsymbol{J}^2 = \hbar^2 j(j+1)$ и $\boldsymbol{L}^2 = \hbar^2 l(l+1)$, поэтому среднее значение $W_{\text{яд}}$ в состоянии с определенными значениями l и j будут равны

$$\langle W_{\text{яд}}\rangle = \begin{cases} -Al, & \text{если } j = l + 1/2, \\ A(l+1), & \text{если } j = l - 1/2, \end{cases} \tag{79,3}$$

где

$$A = \frac{\hbar^2}{(2mc)^2}\left\langle \frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}\right\rangle.$$

Явный вид $V(r)$ неизвестен, поэтому величину A приходится подбирать из экспериментальных данных.

Из (79,3) следует, что вследствие спин-орбитального взаимодействия уровень энергии с определенным значением l расщепляется на два уровня. Величина расщепления пропорциональна квантовому числу l; уровень с бо́льшим значением полного момента $j = l + 1/2$ лежит ниже, чем уровень с $j = l - 1/2$. (Напомним, что для электронов в атомах расположение было обратным.)

На рис. 13 приведено относительное положение энергий состояний нуклонов в ядре с учетом спин-орбитального взаимодействия. В соответствии с принципом Паули число нуклонов определенного типа на каждом энергетическом уровне не может превышать числа состояний $2j + 1$ с данной энергией.

Группы состояний, мало отличающихся по энергии, называются *нуклонными оболочками*. Первая оболочка для нейтронов образуется состоянием $1s_{1/2}$. На этой оболочке могут находиться два нейтрона. Вторая оболочка соответствует состояниям $1p_{3/2}$, $1p_{1/2}$. На этой оболочке могут находиться 6 нейтронов. Третья оболочка образуется состояниями $1d_{5/2}$, $2s_{1/2}$, $1d_{3/2}$ и т. д. Протонные оболочки соответствуют таким же квантовым числам. У легких ядер протонные и нейтронные оболочки мало отличаются по энергии. В этом случае у устойчивых ядер число

протонов и нейтронов почти одинаково. Если, например, число нейтронов превышает число протонов, то нейтроны будут занимать более высокие энергетические уровни. Такое ядро будет неустойчивым. Нейтрон, испуская электрон и антинейтрино, превратится в протон и займет более низкое энергетическое состояние. Если число протонов превышает число нейтронов, то происходит превращение протона в нейтрон с испусканием нейтрино и позитрона.

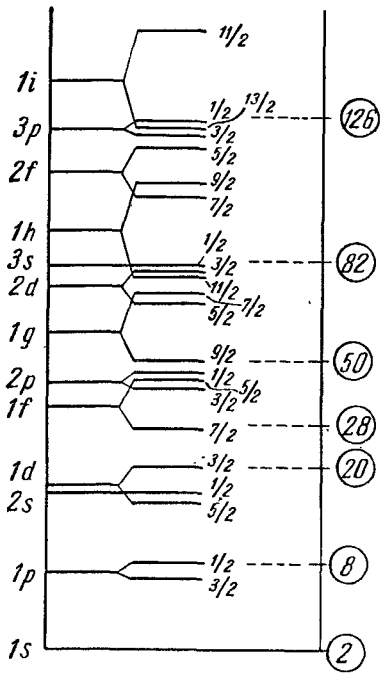


Рис. 13. Схема энергетических уровней нуклонов в атомном ядре. Слева указаны значения l, посередине — значения j.
Цифры в кружках справа указывают число нейтронов (протонов), которыми заполняются все уровни с меньшей энергией.

В тяжелых ядрах кулоновское отталкивание между протонами (оно возрастает пропорционально квадрату числа протонов) делается значительным. Поэтому уровни энергии протонов будут выше соответствующих уровней энергии нейтронов. В этом случае устойчивые ядра содержат больше нейтронов, чем протонов.

Когда число протонов и число нейтронов достигает значений, указанных на рис. 13 числами в кружках, то полностью заполняются соответствующие нижние оболочки. Эти числа: 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126 называют *магическими числами*. К таким ядрам относятся He_2^4, O_8^{16}, Ca_{20}^{40}, Pb_{82}^{208}. Эти ядра в некотором смысле соответствуют атомам инертных газов, у которых заполнены электронные оболочки. Они являются наиболее устойчивыми ядрами и менее охотно вступают в ядерные реакции.

Большая устойчивость ядер с заполненными протонными и нейтронными оболочками связана еще с *«эффектом спаривания нуклонов»*. Оказывается, что взаимодействие пары нейтронов (протонов), имеющих проекции полного момента, отличающиеся только знаком, значительно сильнее, чем взаимодействие других пар нуклонов. Эффект спаривания обусловлен остаточным взаимодействием нуклонов в ядре. В ядрах с четным числом протонов и четным числом нейтронов (четно-четные ядра) все нуклоны спарены. Поэтому суммарный момент количества движения четно-четного ядра, находящегося в основном состоянии,

всегда равен нулю. Образование возбужденного состояния в таком ядре требует около 1—2 МэВ энергии для «разрыва пары». У ядер с заполненными нейтронными и протонными оболочками возбуждение ядра соответствует энергии 6—8 МэВ, так как у таких ядер «разрыв пары» нуклонов возможен только при переводе одного из нуклонов пары в более высокую незаполненную оболочку.

В наиболее простом и примитивном варианте оболочечной модели нечетных атомных ядер (*одночастичная модель ядра*) предполагается, что все нуклоны ядра, за исключением последнего, нечетного, соединяясь парами, образуют «инертный остов». Момент количества движения ядра (*спин ядра*), магнитный момент и первые возбужденные состояния ядра определяются состоянием движения этого нечетного нуклона в поле «инертного остова». В более совершенной модели оболочек ядро рассматривается как определенное число нуклонов, образующих заполненные оболочки плюс внешние нейтроны и протоны незаполненных оболочек. Используя далее приближение jj-связи для средних и тяжелых ядер и LS-связи для легких ядер, рассматривают состояния ядра, соответствующие различным значениям полного спина с учетом остаточного взаимодействия между нуклонами. Более детально с методами теории оболочек можно познакомиться в обзоре Эллиота и Лейна ([72], ч. IV) и в курсах теории ядра [73].

ГЛАВА X

ВТОРИЧНОЕ КВАНТОВАНИЕ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ОДИНАКОВЫХ БОЗОНОВ

§ 80. Вторичное квантование электромагнитного поля без зарядов

В системах тождественных частиц описание состояния не должно зависеть от нумерации частиц. Это свойство отражается в симметрии функций относительно перестановки любой пары частиц. В § 71 было указано, что состояния систем бозонов — частиц с целым спином — описываются только симметричными функциями относительно этой перестановки. Исследование таких систем удобнее всего производить в представлении квантовых чисел заполнения или, как часто говорят, в представлении вторичного квантования, которое автоматически выбирает функции нужной симметрии.

В обычном координатном представлении волновые функции системы N частиц с σ степенями свободы зависят от $N\sigma$ переменных. В представлении вторичного квантования все операторы выражаются через операторы рождения и уничтожения частиц в одночастичных состояниях с числом степеней свободы только одной частицы, а состояние всей системы описывается функциями, зависящими от чисел, указывающих число частиц в каждом одночастичном состоянии. В связи с этим метод вторичного квантования значительно облегчает исследование систем с большим числом частиц. Этот метод практически незаменим при исследовании систем с переменным числом частиц, т. е. систем, в которых происходят взаимопревращения частиц. В последнем случае используется полевое описание, а именно частицы рассматриваются как кванты некоторого поля. Взаимодействие между частицами осуществляется через другие поля, квантами которых являются другие частицы. Поля соответствующих частиц рассматриваются как динамические переменные. Они являются функциями координат и времени. Однако эти координаты характеризуют точки пространства и не являются координатами частиц.

В этом параграфе мы исследуем методом вторичного квантования систему фотонов, т. е. квантов электромагнитного поля. Электромагнитное поле в вакууме в классической электроди-

намике [74] описывается с помощью плотности функции Лагранжа

$$L = \frac{1}{8\pi}\left\{\frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}\right)^2 - (\operatorname{rot} \boldsymbol{A})^2\right\}, \tag{80,1}$$

где $\boldsymbol{A}$ — векторный потенциал, через который при условии $\operatorname{div} \boldsymbol{A} = 0$ выражаются напряженности электрического $\boldsymbol{E}$ и магнитного $\boldsymbol{B}$ полей

$$\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}, \quad \boldsymbol{B} = \operatorname{rot} \boldsymbol{A}. \tag{80,2}$$

Учитывая, что $\frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{A}} = -\frac{1}{4\pi}\operatorname{rot}\operatorname{rot} \boldsymbol{A}$, и решая уравнение Лагранжа

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial\left(\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}\right)}\right) - \frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{A}} = 0,$$

получаем из (80,1) первое уравнение Максвелла

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} \boldsymbol{B}. \tag{80,3}$$

Три других уравнения

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \boldsymbol{E}, \quad \operatorname{div} \boldsymbol{B} = \operatorname{div} \boldsymbol{E} = 0$$

следуют автоматически из (80,2). Из (80,2) и (80,3) получим также уравнение движения для векторного потенциала

$$\frac{\partial^2 \boldsymbol{A}}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \boldsymbol{A} = 0. \tag{80,4}$$

Согласно (80,1), обобщенный импульс $\boldsymbol{P}$, сопряженный векторному потенциалу, определяется выражением

$$\boldsymbol{P} = \frac{\partial L}{\partial\left(\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}\right)} = \frac{1}{4\pi c^2}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}. \tag{80,5}$$

Следовательно, функция Гамильтона, выраженная через векторный потенциал и обобщенный импульс, принимает вид

$$H = \int\left\{2\pi c^2 \boldsymbol{B}^2 + \frac{1}{8\pi}(\operatorname{rot} \boldsymbol{A})^2\right\} d^3r. \tag{80,6}$$

Предположим, что электромагнитное поле заключено в большой объем V, имеющий форму куба с ребром $V^{1/3}$, и удовлетворяет циклическим граничным условиям с периодом $V^{1/3}$. Тогда можно

провести фурье-преобразования

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{Q},\,\alpha}\boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{Q})\,A_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)\,e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}},\quad \boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}\alpha}=\boldsymbol{A}^*_{-\boldsymbol{Q},\,\alpha}, \tag{80,7}$$

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\boldsymbol{Q},\,\alpha}\boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{Q})\,\boldsymbol{P}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)\,e^{-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}},\quad \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{Q}\alpha}=\boldsymbol{P}^*_{-\boldsymbol{Q},\,\alpha}, \tag{80,8}$$

где компоненты волнового вектора $\boldsymbol{Q}$ пробегают бесконечный ряд дискретных значений

$$Q_l=2\pi V^{-1/3}\nu_l,\qquad l=1,\ 2,\ 3;\ \nu_l=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots;$$

$\boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{Q})$ — единичные вещественные векторы поляризации, удовлетворяющие условиям *)

$$\boldsymbol{Q}\boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{Q})=0,\quad \boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{Q})\,\boldsymbol{e}_\beta(\boldsymbol{Q})=\delta_{\alpha\beta},\qquad \alpha,\ \beta=1,\ 2,\ 3. \tag{80,9}$$

Векторный потенциал (80,7) удовлетворяет уравнению (80,4), если $\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)$ изменяется со временем по гармоническому закону

$$\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)=\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(0)\,e^{-i\omega_{\boldsymbol{Q}}t},\quad \omega^2_{\boldsymbol{Q}}=c^2\boldsymbol{Q}^2. \tag{80,10}$$

Переход от классического к квантовому описанию состоит в замене $\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}\alpha}$, $\boldsymbol{P}_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t),\ \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{Q}'\alpha'}(t)]=i\hbar\delta_{\boldsymbol{Q}\boldsymbol{Q}'}\delta_{\alpha\alpha'}. \tag{80,11}$$

В представлении чисел заполнения эти операторы выражаются через бозе-операторы рождения $a^\dagger_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ и уничтожения $a_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ элементарных возбуждений поля — фотонов с волновым вектором $\boldsymbol{Q}$ и поляризацией $\boldsymbol{e}_\alpha$

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{A}}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)&=\left(\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\boldsymbol{Q}}}\right)^{1/2}\left(a_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)+a^\dagger_{-\boldsymbol{Q},\,\alpha}(t)\right),\\ \hat{\boldsymbol{P}}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)&=i\left(\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}}{8\pi c^2}\right)^{1/2}\left(a^\dagger_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)-a_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)\right),\end{aligned} \tag{80,12}$$

при этом

$$[a_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t),\ a^\dagger_{\boldsymbol{Q}'\alpha'}(t)]=\delta_{\boldsymbol{Q}\boldsymbol{Q}'}\delta_{\alpha\alpha'},\quad [a_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t),\ a_{\boldsymbol{Q}'\alpha'}(t)]=0. \tag{80,13}$$

Проведя соответствующие преобразования в (80,7) и (80,8), получим операторы векторного потенциала и сопряженного

*) Вещественные векторы $\boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{Q})$ определены условиями (80,9) неоднозначно. Можно ввести другую пару единичных векторов, повернутую по отношению к первой в плоскости, перпендикулярной $\boldsymbol{Q}$. Вместо вещественных векторов, определяющих линейную поляризацию фотонов, можно ввести комплексные векторы

$$\boldsymbol{e}_+(\boldsymbol{Q})=-2^{-1/2}[\boldsymbol{e}_1(\boldsymbol{Q})+i\boldsymbol{e}_2(\boldsymbol{Q})],\qquad \boldsymbol{e}_-(\boldsymbol{Q})=2^{-1/2}[\boldsymbol{e}_1(\boldsymbol{Q})-i\boldsymbol{e}_2(\boldsymbol{Q})],$$

характеризующие левую и правую круговые поляризации.

к нему обобщенного импульса, выраженные через операторы рождения и уничтожения фотонов:

$$\hat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}, t)=\sum_{\boldsymbol{Q}, \alpha}\left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\boldsymbol{Q}}}\right)^{1/2} e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}\boldsymbol{e}_{\alpha}(\boldsymbol{Q})\left(a_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)+a^{\dagger}_{-\boldsymbol{Q}, \alpha}(t)\right),$$
$$\hat{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{r}, t)=i\sum_{\boldsymbol{Q}, \alpha}\left(\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}}{8\pi c^2 V}\right)^{1/2} e^{-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}\boldsymbol{e}_{\alpha}(\boldsymbol{Q})\left(a^{\dagger}_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)-a_{-\boldsymbol{Q}, \alpha}(t)\right). \tag{80,14}$$

Переходя в (80,6) к операторам (80,7) (80,8), (80,12), интегрируя по объему V и учитывая равенства

$$\int e^{i(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{Q}')\boldsymbol{r}}d^3r=V\delta_{\boldsymbol{Q}\boldsymbol{Q}'},\quad [\boldsymbol{Q}\times\boldsymbol{e}_{\alpha}(\boldsymbol{Q})][\boldsymbol{Q}\times\boldsymbol{e}_{\beta}(\boldsymbol{Q})]=\boldsymbol{Q}^2\delta_{\alpha\beta},$$

найдем гамильтониан электромагнитного поля в представлении вторичного квантования

$$H=\sum_{\boldsymbol{Q}, \alpha}\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}\left(a^{\dagger}_{\boldsymbol{Q}\alpha}a_{\boldsymbol{Q}\alpha}+\frac{1}{2}\right). \tag{80,15}$$

Из (80,15) следует, что операторы $a_{\boldsymbol{Q}\alpha}$ в гайзенберговском представлении зависят от времени

$$i\hbar\frac{da_{\boldsymbol{Q}\alpha}}{dt}=[a_{\boldsymbol{Q}\alpha}, H]=\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}a_{\boldsymbol{Q}\alpha},$$

или

$$a_{\boldsymbol{Q}\alpha}(t)=a_{\boldsymbol{Q}\alpha}(0)\,e^{-i\omega_{\boldsymbol{Q}}t}.$$

Переходя в (80,2) к операторам (80,14), получим операторы напряженностей электрического и магнитных полей

$$\hat{\boldsymbol{E}}=i\sum_{\boldsymbol{Q}, \alpha}\left(\frac{2\pi\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}}{V}\right)^{1/2}\boldsymbol{e}_{\alpha}(\boldsymbol{Q})\,e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}\left(a_{\boldsymbol{Q}\alpha}-a^{\dagger}_{-\boldsymbol{Q}, \alpha}\right),$$
$$\hat{\boldsymbol{B}}=i\sum_{\boldsymbol{Q}, \alpha}\left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\boldsymbol{Q}}}\right)^{1/2}[\boldsymbol{Q}\times\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{Q}\alpha}]\,e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}\left(a_{\boldsymbol{Q}\alpha}-a^{\dagger}_{-\boldsymbol{Q}, \alpha}\right). \tag{80,16}$$

Вычислим оператор полного импульса поля. Согласно классической электродинамике, плотность импульса равна вектору Пойнтинга, деленному на c^2. В связи с этим полный импульс в единице объема равен

$$\mathscr{P}=(4\pi c^2V)^{-1}\int[\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{B}]\,d^3r.$$

Переходя к операторам (80,16), получаем

$$\hat{\mathscr{P}}=\sum_{\boldsymbol{Q}, \alpha}\hbar\boldsymbol{Q}\left(a^{\dagger}_{\boldsymbol{Q}\alpha}a_{\boldsymbol{Q}\alpha}+\frac{1}{2}\right).$$

Поскольку при суммировании по всем значениям $\boldsymbol{Q}$ каждому вектору $\boldsymbol{Q}$ соответствует и вектор $-\boldsymbol{Q}$, то

$$\mathscr{P} = \sum_{\boldsymbol{Q},\,\alpha} \hbar \boldsymbol{Q} a^{\dagger}_{\boldsymbol{Q}\alpha} a_{\boldsymbol{Q}\alpha}. \tag{80,17}$$

Операторы энергии (80,15) и импульса (80,17) диагональны в представлении квантовых чисел заполнения, так как они содержат только операторы квантовых чисел $a^{\dagger}_{\boldsymbol{Q}\alpha} a_{\boldsymbol{Q}\alpha}$. Следовательно, в состояниях с определенным числом частиц $|n_{\boldsymbol{Q}\alpha}\rangle$ энергия и импульс поля определяются выражениями

$$E = \sum_{\boldsymbol{Q},\,\alpha} \hbar\omega_{\boldsymbol{Q}} \left(n_{\boldsymbol{Q}\alpha} + \frac{1}{2}\right), \quad \mathscr{P} = \sum_{\boldsymbol{Q},\,\alpha} \hbar \boldsymbol{Q} n_{\boldsymbol{Q}\alpha}.$$

Таким образом, квантование электромагнитного поля соответствует введению элементарных возбуждений фотонов, имеющих энергию $\hbar\omega_{\boldsymbol{Q}}$, импульс $\hbar\boldsymbol{Q}$ и поляризацию $\boldsymbol{e}_{\alpha}(\boldsymbol{Q})$. Энергия вакуумного состояния (состояние без фотонов) $E_0 = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{Q}} \hbar\omega_{\boldsymbol{Q}} = \infty$, так как число возможных состояний бесконечно велико. В физических явлениях проявляются только разности энергий, поэтому энергию поля можно отсчитывать от ее вакуумного значения.

Переход от классических величин $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{B}$, описывающих электромагнитное поле, к операторам называется *квантованием поля*. Обычно такое квантование называется *вторичным квантованием*. Это название используется очень часто, хотя оно не оправдано. Переход от классических величин к квантовым операторам происходит только один раз. Координаты, от которых зависят $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{B}$, играют роль параметров, а не координат частиц.

Фотоны, соответствующие определенному квантовому состоянию, совершенно тождественны. Волновая функция, изображающая состояние с n фотонами одного типа, имеет вид

$$|n\rangle = (n!)^{-1/2} (a^{\dagger})^n |0\rangle.$$

Эта функция симметрична относительно перестановки фотонов, следовательно, фотоны являются частицами Бозе. Фотоны всегда движутся со скоростью света, поэтому их масса покоя равна нулю. С помощью (80,13) и (80,14) можно вычислить перестановочные соотношения для компонент операторов векторного потенциала, относящихся к разным точкам пространства в один момент времени. Таким образом, получаем

$$[\hat{A}_l(\boldsymbol{r}, t), \hat{A}_k(\boldsymbol{r}', t)] = 0, \qquad l, k = x, y, z,$$

$$\left[\hat{A}_l(\boldsymbol{r}, t), \frac{\partial \hat{A}_k(\boldsymbol{r}', t)}{\partial t}\right] = i4\pi\hbar c^2 \delta_{lk} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}').$$

Легко вычислить и перестановочные соотношения для компонент напряженностей полей:

$$[\hat{E}_l(\boldsymbol{r}, t), \hat{E}_j(\boldsymbol{r}', t)] = [\hat{B}_l(\boldsymbol{r}, t), \hat{B}_j(\boldsymbol{r}', t)] = 0.$$

Коммутируют также параллельные составляющие $\hat{\boldsymbol{E}}$ и $\hat{\boldsymbol{B}}$, например,

$$[\hat{E}_x(\boldsymbol{r}, t), \hat{B}_x(\boldsymbol{r}', t)] = 0.$$

Однако перпендикулярные составляющие операторов $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{B}$ не коммутируют, например,

$$[\hat{E}_x(\boldsymbol{r}, t), \hat{B}_y(\boldsymbol{r}', t)] = i4\pi c\hbar \frac{\partial}{\partial z'} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}').$$

Перестановочные соотношения для других компонент получаются при циклической перестановке x, y, z. Из перестановочных соотношений следует, что перпендикулярные составляющие $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{B}$ не могут одновременно иметь определенное значение в одной точке пространства.

§ 81. Фотоны с определенным моментом и четностью

В предыдущем параграфе было показано, что элементарные возбуждения электромагнитного поля — фотоны — могут характеризоваться энергией $\hbar\omega$, импульсом $\hbar\boldsymbol{Q}$ и состоянием поляризации, т. е. двумя векторами $\boldsymbol{e}_1$, $\boldsymbol{e}_2$, перпендикулярными друг другу и вектору $\boldsymbol{Q}$. Такие состояния фотонов не являются единственно возможными. Возможны также состояния, в которых фотоны имеют определенное значение энергии, углового момента и четности. Напомним, что и свободное движение бесспиновой частицы в некоторых состояниях характеризуется определенным значением момента и четности (см. § 35). Фотоны с определенным моментом и четностью испускаются и поглощаются системами (атомами, молекулами, атомными ядрами и др.), состояния которых также характеризуются определенными моментами и четностью.

Фотоны являются квантами электромагнитного поля. Чтобы исследовать фотоны с определенными угловыми моментами и четностью, надо представить потенциалы электромагнитного поля в виде суперпозиции состояний, соответствующих определенным моментам и четности. Затем методом вторичного квантования перейти к операторам чисел заполнения.

Определим вначале полную систему функций, соответствующих определенному значению углового момента и четности фотона. Угловой момент любой частицы складывается из ее орбитального и спинового моментов. Поскольку масса покоя фотона равна нулю, то обычное определение спина как момента

покоящейся частицы к фотону неприменимо. Тем не менее весьма удобно ввести понятие спинового момента фотона как наименьшего из возможных значений его момента количества движения. Как показывает опыт, наименьшее изменение момента системы, испускающей или поглощающей один фотон, равно 1 (в единицах $\hbar$, которыми мы будем пользоваться далее в этом параграфе). Поэтому можно считать, что спин фотона равен 1.

Если обозначить оператор спина фотона через $\hat{S}$, а оператор орбитального момента $\hat{L}$, то оператор полного момента

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}. \tag{81,1}$$

Собственные функции Y_{JLm} операторов $\hat{J}^2$ и J_z называются *векторными сферическими функциями*. Векторные сферические функции, следовательно, удовлетворяют уравнениям

$$\left.\begin{aligned} \hat{J}^2 Y_{JLm} &= J(J+1) Y_{JLm}, \\ \hat{J}_z Y_{JLm} &= m Y_{JLm}. \end{aligned}\right\} \tag{81,2}$$

Проекции оператора спинового момента частицы со спином $S = 1$ можно записать в виде трех матриц

$$\hat{S}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix},$$
$$\hat{S}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{81,3}$$

Они удовлетворяют обычным перестановочным соотношениям для компонент оператора момента. Собственные функции $\chi_{1\mu}$ операторов

$$\hat{S}_z \text{ и } \hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + S_z^2 = 2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

удовлетворяют уравнениям

$$\hat{S}^2 \chi_{1\mu} = 2\chi_{1\mu}, \quad S_z \chi_{1\mu} = \mu \chi_{1\mu}, \quad \mu = 1, \ 0, \ -1.$$

Если вместо трех взаимно ортогональных единичных векторов e_x, e_y, e_z, направленных вдоль осей декартовой системы координат, ввести три вектора

$$e_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(e_x + ie_y); \quad e_0 = e_z, \quad e_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(e_x - ie_y), \tag{81,4}$$

то спиновые волновые функции фотона $\chi_{1,\mu}$ можно записать в виде

$$\chi_{1,1}=e_1,\quad \chi_{1,0}=e_0,\quad \chi_{1,-1}=e_{-1}. \tag{81,5}$$

В базисной системе векторов e_1, e_2, e_3, в которой определены операторы (81,3), функции (81,5) выражаются соответственно с помощью матриц

$$\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix},\quad \begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix},\quad \begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}.$$

Векторы e_μ и спиновые функции $\chi_{1\mu}$ удовлетворяют условиям ортонормируемости в виде

$$e_\mu e^*_{\mu'}=\delta_{\mu\mu'},\quad \chi_{1\mu}\chi^\dagger_{1\mu'}=\delta_{\mu\mu'}, \tag{81,6}$$

где

$$e^*_\mu=(-1)^\mu e_{-\mu}.$$

Любой вектор $\boldsymbol{A}$ можно представить в виде

$$\boldsymbol{A}=\sum_\mu A_\mu e^*_\mu=\sum_\mu (-1)^\mu e_{-\mu}A_\mu, \tag{81,7}$$

тогда, используя (81,6), имеем

$$A_\mu=\boldsymbol{A}e_\mu. \tag{81,8}$$

Компоненты A_μ можно назвать *сферическими компонентами вектора*. Подставляя (81,4) в (81,8), легко найти связь между сферическими и декартовыми компонентами вектора

$$A_{\pm1}=\mp\frac{1}{\sqrt{2}}(A_x\pm iA_y),\quad A_0=A_z. \tag{81,9}$$

Такое представление вектора удобно при исследовании изменения его при повороте системы координат и в ряде других приложений. Пользуясь (81,6) и (81,7), можно показать, что скалярное произведение двух векторов выражается через их сферические компоненты с помощью равенства

$$\boldsymbol{AB}=\sum_\mu (-1)^\mu A_\mu B_{-\mu}.$$

Оператор орбитального момента L коммутирует с операторами спина (81,3), поэтому, согласно правилу векторного сложения моментов (§ 41), векторные сферические функции можно образовать из линейных комбинаций спиновых функций $\chi_{1\mu}$ и сферических функций $Y_{L,\,m-\mu}(\boldsymbol{n})$, являющихся функциями

единичного вектора $n = Q/Q$, определяющего направление движения фотона. Таким образом,

$$Y_{JLm} = \sum_{\mu} (1L\mu,\ m-\mu \,|\, Jm)\, \chi_{1\mu} Y_{L,\, m-\mu}(n), \qquad (81,10)$$

где $(1L\mu,\ m-\mu|Jm)$ — коэффициенты векторного сложения. Из (81,10) следует

$$J = L+1,\ L,\ |L-1|;\quad m = \pm J,\ \pm(J-1),\ \ldots, \qquad (81,11$$

так как только при выполнении этих условий коэффициенты векторного сложения отличны от нуля. При операции инверсии функция $\chi_{1\mu}$ меняет знак, а функция $Y_{L,\, m-\mu}$ умножается на $(-1)^L$, поэтому векторная сферическая функция (81,10) соответствует состояниям с определенной четностью, равной $(-1)^{L+1}$.

Векторные сферические функции (81,10) образуют полную ортонормированную систему функций

$$\int Y^*_{JLm} Y_{J'L'm'}\, d\Omega = \delta_{mm'}\delta_{LL'}\delta_{JJ'}. \qquad (81,12)$$

Каждому значению J соответствуют три векторные сферические функции, отличающиеся, согласно (81,11), значениями L:

$$Y_{JJm}(n),\quad Y_{J,\,J+1,\,m}(n),\quad Y_{J,\,J-1,\,m}(n).$$

Вспоминая правило, определяющее четность сферических волновых функций, можно показать, что четность Y_{JJm} равна $(-1)^{J+1}$; четности $Y_{J,\,J+1,\,m}$ и $Y_{J,\,J-1,\,m}$ равны $(-1)^J$. Векторная сферическая функция Y_{JJm} перпендикулярна вектору распространения n. Она соответствует полному моменту J и четности $(-1)^{J+1}$ и обычно называется *поперечной векторной сферической функцией магнитного типа*. Введем для нее обозначение

$$Y^M_{Jm}(n) \equiv Y_{JJm}(n).$$

Векторные сферические функции магнитного типа выражаются через обычные сферические функции равенством

$$Y^M_{Jm}(n) \equiv Y_{JJm}(n) = \frac{\hat{L}}{\sqrt{J(J+1)}} Y_{Jm}(n), \qquad (81,13)$$

где

$$\hat{L} = -i[Q \times \nabla_Q] = -iQ\,[n \times \nabla_Q].$$

Рассмотрим далее вторую векторную сферическую функцию, перпендикулярную (81,13) и вектору распространения n. Такую функцию можно образовать следующим образом:

$$Y^E_{Jm}(n) = -i[n \times Y^M_{Jm}(n)].$$

Подставляя в это выражение (81,13), мы убедимся, что функция $\boldsymbol{Y}^E_{Jm}$ выражается через производные от обычной сферической функции

$$\boldsymbol{Y}^E_{Jm}(\boldsymbol{n}) = \frac{Q}{\sqrt{J(J+1)}}\nabla_Q Y_{Jm}(\boldsymbol{n}). \qquad (81,14)$$

Функция (81,14) определяет состояние фотона с моментом J и четностью $(-1)^J$. Эту функцию называют *поперечной векторной сферической функцией электрического типа.* Учитывая равенство

$$Q\nabla_Q \boldsymbol{Y}_{Jm} = (2J+1)^{-1/2}\{J\sqrt{J+1}\,\boldsymbol{Y}_{J,\,J+1,\,m} + (J+1)\sqrt{J}\,\boldsymbol{Y}_{J,\,J-1,\,m}\},$$

мы убедимся, что векторная сферическая функция электрического типа является линейной комбинацией двух векторных сферических функций, соответствующих орбитальным моментам $J+1$ и $J-1$:

$$\boldsymbol{Y}^E_{Jm}(\boldsymbol{n}) = (2J+1)^{-1/2}\{\sqrt{J}\,\boldsymbol{Y}_{J,\,J+1,\,m}(\boldsymbol{n}) + \sqrt{J+1}\,\boldsymbol{Y}_{J,\,J-1,\,m}(\boldsymbol{n})\}. \qquad (81,15)$$

Таким образом, в состояниях, описываемых векторной сферической функцией электрического типа, орбитальный момент фотона не имеет определенного значения. Другими словами, в этих состояниях нельзя разделять полный момент на орбитальную и спиновую части.

Из двух векторных сферических функций, соответствующих орбитальным моментам $J+1$, $J-1$, можно образовать также продольную векторную сферическую функцию, направление которой совпадает с вектором распространения. Очевидно, что такой функцией будет

$$\boldsymbol{Y}^L_{Jm}(\boldsymbol{n}) = \boldsymbol{n}Y_{Jm}(\boldsymbol{n}). \qquad (81,15а)$$

Таким образом, в состояниях, соответствующих продольным векторным функциям, орбитальный момент также не имеет определенного значения.

При $J=0$ отлична от нуля только одна функция $\boldsymbol{Y}^L_{00}(\boldsymbol{n}) = -\boldsymbol{Y}_{010} = \boldsymbol{n}Y_{00}$, поэтому функция $\boldsymbol{Y}^L_{00}$ может описывать только сферически симметричное продольное векторное поле. Каждому значению $J \geqslant 1$ соответствуют три независимые векторные сферические функции, из которых две являются поперечными и одна — продольной. Все они,

$$\boldsymbol{Y}^M_{Jm}(\boldsymbol{n}),\quad \boldsymbol{Y}^E_{Jm}(\boldsymbol{n}),\quad \boldsymbol{Y}^L_{Jm}(\boldsymbol{n}), \qquad (81,16)$$

взаимно ортогональны при различных J и m; при одинаковых значениях J и m они взаимно перпендикулярны для каждого значения вектора распространения $\boldsymbol{n}$, следовательно,

$$\int (\boldsymbol{Y}^{\lambda}_{Jm})^{\dagger}\boldsymbol{Y}^{\lambda'}_{J'm'}\,d\Omega = \delta_{JJ'}\delta_{mm'}\delta_{\lambda\lambda'}.$$

где

$$\lambda,\ \lambda' = M,\ E,\ L.$$

Векторные сферические функции (81,16) являются функциями единичного вектора n, определяющего направление волнового вектора $\boldsymbol{Q}$. При вращении координатной системы они преобразуются по неприводимому представлению трехмерной группы вращения, т. е. по представлению D^J_{mk}, и, следовательно, являются не векторами, а неприводимыми тензорами ранга J.

Поперечный векторный потенциал $\boldsymbol{A}$ ($\operatorname{div}\boldsymbol{A} = 0$) электромагнитного поля в объеме V, ограниченном идеально проводящей сферой очень большого радиуса R, можно представить в виде разложения

$$\boldsymbol{A} = \sum_{Q,\ J,\ m,\ \lambda} \{a_\lambda(QJm)\,\boldsymbol{A}_\lambda(QJm) + a^*_\lambda(QJm)\,\boldsymbol{A}_\lambda(QJm)\}, \quad (81,17)$$

где $\lambda = M,\ E$;

$$\boldsymbol{A}_M(QJm) \equiv \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_Q}\right)^{1/2} f_J(Qr)\,\boldsymbol{Y}^M_{Jm}\left(\frac{\boldsymbol{r}}{r}\right) e^{-i\omega_Q t} \quad (81,18)$$

— потенциал магнитного излучения мультипольности J;

$$\boldsymbol{A}_E(QJm) \equiv \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{(2J+1)\,\omega_Q V}\right)^{1/2} \left\{\sqrt{J}\, f_{J+1}(Qr)\,\boldsymbol{Y}_{J,\,J+1,\,m}\left(\frac{\boldsymbol{r}}{r}\right) - \right.$$
$$\left. - \sqrt{J+1}\, f_{J-1}(Qr)\,\boldsymbol{Y}_{J,\,J-1,\,m}\left(\frac{\boldsymbol{r}}{r}\right)\right\} e^{-i\omega_Q t} \quad (81,19)$$

— потенциал электрического излучения мультипольности J; $f_L(Qr)$ — функция, пропорциональная сферической функции Бесселя, нормированная условием

$$\int_0^R f_L(Qr)\, f_L(Q'r)\, r^2\, dr = V\delta_{QQ'};$$

Q — волновое число, имеющее размерность обратной длины и пробегающее для каждого J дискретные значения, определяемые из условия

$$f_J(QR) = 0.$$

Потенциалу (81,18) соответствует магнитное излучение мультипольности J, напряженности электрического и магнитного полей которого равны

$$\boldsymbol{E}_M(QJm) = iQ\boldsymbol{A}_M(QJm), \qquad \boldsymbol{B}_M(QJm) = \operatorname{rot}\boldsymbol{A}_M.$$

Следовательно, напряженность электрического поля в электромагнитной волне, соответствующей магнитному излучению, всегда перпендикулярна радиусу-вектору, в направлении которого она распространяется, т. е. $(\boldsymbol{r}\boldsymbol{E}_M) = 0$.

Потенциалу (81,19) соответствует электрическое излучение мультипольности J, напряженности электрического и магнитного полей которого определяются равенствами

$$\boldsymbol{E}_E(QJm) = iQ\boldsymbol{A}_E(QJm), \qquad \boldsymbol{B}_E(QJm) = \operatorname{rot}\boldsymbol{A}_E(QJm).$$

При этом $(\boldsymbol{r}\boldsymbol{B}_E) = 0$. В общем случае выполняются равенства

$$\boldsymbol{E}_E(QJm) = \boldsymbol{B}_M(QJm) = \operatorname{rot}\boldsymbol{A}_M(QJm) = iQ\boldsymbol{A}_E(QJm),$$
$$\boldsymbol{E}_M(QJm) = -\boldsymbol{B}_E(QJm) = iQ\boldsymbol{A}_M(QJm).$$

Переход к квантовомеханическому описанию в представлении чисел заполнения соответствует замене в выражениях (81,17) и классической энергии поля

$$H_{\text{кл}} = \frac{1}{8\pi}\int\left\{\left(\frac{1}{c^2}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}\right)^2 + (\operatorname{rot}\boldsymbol{A})^2\right\}d^3r$$

амплитуд a_λ, a_λ^* операторами $\hat{a}_\lambda$, $\hat{a}_\lambda^\dagger$, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\hat{a}_\lambda(QJm),\ \hat{a}_{\lambda'}^\dagger(Q'J'm')] = \delta_{QQ'}\delta_{JJ'}\delta_{mm'}, \quad [\hat{a}_\lambda,\ \hat{a}_{\lambda'}] = 0.$$

После такой замены получим гамильтониан

$$H = \sum_{QJm\lambda}\hbar\omega_Q\left[\hat{a}_\lambda^\dagger(QJm)\,\hat{a}_\lambda(QJm) + \frac{1}{2}\right] \tag{81,20}$$

и оператор векторного потенциала

$$\boldsymbol{A} = \sum_{QJ\lambda}\{\hat{a}_\lambda(QJm)\,\boldsymbol{A}_\lambda(QJm) + \hat{a}_\lambda^\dagger(QJm)\,\boldsymbol{A}_\lambda^*(QJm)\}. \tag{81,21}$$

Оператор $\hat{n}_\lambda = \hat{a}_\lambda^\dagger\hat{a}_\lambda$ является оператором числа фотонов соответствующего мультипольного излучения. В состояниях с определенным числом фотонов $|n_\lambda\rangle$ энергия поля также имеет определенное значение. Каждый фотон в состоянии λQJm имеет волновое число Q, квадрат момента $J(J+1)$, проекцию момента m и четность $(-1)^{J+1}$ при $\lambda = M$ и $(-1)^J$ при $\lambda = E$.

§ 82. Фононы в трехмерном кристалле

Для простоты рассмотрим моноатомные кристаллы. Пусть масса атомов m и $r_{n\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3$, — три компоненты смещений атома из узла ячейки, определяемой вектором решетки

$$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{a}_1n_1 + \boldsymbol{a}_2n_2 + \boldsymbol{a}_3n_3, \tag{81,22}$$

где $n_i = 0, \pm1, \pm2, \ldots$; $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ — векторы основных трансляций. Кристалл представляет собой очень большой параллелепипед с ребрами $\boldsymbol{a}_iN_i$, $N_i \gg 1$. Число различных значений $\boldsymbol{n}$

равно числу атомов $N = N_1N_2N_3$ в кристалле. В качестве граничных условий принимаются циклические условия Борна — Кармана, согласно которым

$$r_n = r_{n+N_i a_i}, \qquad i = 1, 2, 3. \tag{82,2}$$

Потенциальная энергия смещений атомов в гармоническом приближении имеет вид

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n\alpha,\ m\beta} V_{\alpha\beta}(n-m)\, r_{n\alpha} r_{m\beta}, \tag{82,3}$$

где компоненты тензора второго ранга $V_{\alpha\beta}$ удовлетворяют условиям

$$V_{\alpha\beta}(n-m) = V_{\beta\alpha}(n-m), \quad \sum_n V_{\alpha\beta}(n-m) = 0. \tag{82,4}$$

Кинетическая энергия выражается через скорости смещений $\dot{r}_n$:

$$K = \frac{m}{2} \sum_{n,\ \alpha} \dot{r}^2_{n\alpha}. \tag{82,5}$$

Проведем в (82,3) и (82,5) каноническое преобразование к коллективным комплексным переменным A_q с помощью равенств

$$r_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{mN}} \sum_q e_\alpha(q)\, A_q e^{iqn}, \quad A_q = A^*_{-q}, \tag{82,6}$$

где $e_\alpha(q) = e_\alpha(-q)$ — вещественные числа, которые будут определены ниже; волновой вектор q пробегает N значений

$$q = \sum_{i=1}^{3} \frac{2\pi \nu_i g_i}{N_i}, \qquad \nu_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \frac{N}{2};$$

g_i — векторы обратной решетки, определяемые равенствами $a_i g_i = \delta_{ij}$. Унитарность преобразования (82,6) обеспечивается равенствами

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')n} = \delta_{qq'}, \quad \frac{1}{N} \sum_q e^{iq(n-n')} = \delta_{nn'}.$$

После преобразования (82,6) получаем

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2} \sum_{q,\ \alpha} e^2_\alpha(q)\, \dot{A}_q \dot{A}_{-q}, \\ U &= \frac{1}{2} \sum_{q,\ \alpha,\ \beta} D_{\alpha\beta}(q)\, e_\alpha(q)\, e_\beta(q)\, A_q A_{-q}, \end{aligned} \tag{82,7}$$

где

$$D_{\alpha\beta}(q) = D^*_{\beta\alpha}(q) = D^*_{\alpha\beta}(-q) = \frac{1}{m}\sum_n V_{\alpha\beta}(n)\, e^{iqn} \qquad (82,8)$$

— матричные элементы силовой матрицы.

Введем функцию Лагранжа $L = K - U$, тогда уравнения Лагранжа

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

при $q = e_{q\alpha}A_q$ примут вид

$$e_\alpha(q)\,\ddot{A}_q + \sum_\beta D_{\alpha\beta}(q)\, e_\beta(q)\, A_q = 0.$$

С помощью подстановки $\ddot{A}_q = -\Omega^2(q)A_q$ эти дифференциальные уравнения преобразуются к алгебраической системе трех уравнений (при фиксированном q) относительно неизвестных коэффициентов $e_\alpha(q)$:

$$\Omega^2(q)\, e_\alpha(q) - \sum_\beta D_{\alpha\beta}(q)\, e_\beta(q) = 0. \qquad (82,9)$$

Из условия нетривиальной разрешимости уравнений находим дисперсионное уравнение

$$\| \Omega^2(q)\,\delta_{\alpha\beta} - D_{\alpha\beta}(q) \| = 0,$$

определяющее частоты $\Omega^2(q)$. Уравнение (82,9) имеет, вообще говоря, три корня $\Omega^2_s(q)$, $s = 1, 2, 3$. Соответствующие им три решения (82,9) определяют три вектора $e_s(q)$ с компонентами $e_{s\alpha}(q)$. Они ортогональны и определяются уравнениями (82,9) только с точностью до постоянной, поэтому их можно выбрать ортонормированными

$$e_s(q)\, e_{s'}(q) = \delta_{ss'}.$$

При $q \to 0$ матричные элементы $D_{\alpha\beta}(q)$, согласно (82,4) и (82,8), стремятся к нулю. Поэтому предельные значения всех трех частот $\Omega_s(q)$ также стремятся к нулю. В связи с этим соответствующие движения атомов в кристалле называются тремя ветвями *акустических колебаний*. В кристалле кубической сингонии один из векторов $e_s(q)$ направлен вдоль вектора q. Он характеризует продольные смещения атомов. Соответствующие колебания называются *продольными*. Два других вектора e_s взаимно перпендикулярны и перпендикулярны q. Они определяют ветви поперечных колебаний. В анизотропных кристаллах три вектора $e_s(q)$ взаимно ортогональны, однако только для некоторых выделенных направлений в кристалле один из них совпадает с q.

В соответствии с тремя решениями системы уравнений (82,9) компоненты смещений атомов (82,6) определяются через три коллективные переменные A_{qs} для каждого вектора q с помощью выражения

$$r_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q,\, s}' e_{s\alpha}(q)\, A_{qs} e^{iqn}, \quad s = 1,\ 2,\ 3. \tag{82,10}$$

Подставив (82,10) в (82,3) и (82,5), получаем

$$K = \frac{1}{2} \sum_{q,\, s} \dot{A}_{qs} \dot{A}_{-q,\, s}, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{q,\, s} \Omega_s^2(q)\, A_{qs} A_{-q,\, s}. \tag{82,11}$$

Обобщенные импульсы, сопряженные обобщенным координатам A_{qs}, определяются равенствами

$$P_{qs} = \frac{\partial (K - U)}{\partial \dot{A}_{qs}} = \dot{A}_{-q,\, s}. \tag{82,12}$$

Выражая в (82,11) скорости $\dot{A}_{qs}$ через обобщенные импульсы, находим классическую функцию Гамильтона

$$H_{\text{кл}} = K + U = \frac{1}{2} \sum_{q,\, s} \left\{ P_{qs} P_{-q,\, s} + \Omega_s^2(q)\, A_{qs} A_{-q,\, s} \right\}. \tag{82,13}$$

Переход к квантовому оператору Гамильтона осуществляется заменой обобщенных координат и импульсов операторами

$$\begin{aligned} A_{qs} \to \hat{A}_{qs} &= \left(\frac{\hbar}{2\Omega_s(q)} \right)^{1/2} \left(b_{qs} + b_{-q,\, s}^{\dagger} \right), \\ P_{qs} \to \hat{P}_{qs} &= i \left(\frac{\hbar \Omega_s(q)}{2} \right)^{1/2} \left(b_{qs}^{\dagger} - b_{-q,\, s} \right), \end{aligned} \tag{82,14}$$

где $b_{qs}^{\dagger}$ и b_{qs} — соответственно операторы рождения и уничтожения фононов в состояниях $|\, \nu_{qs} \rangle$, характеризующих число фононов ν_{qs} каждой ветви колебаний. Они удовлетворяют обычным перестановочным соотношениям для операторов Бозе

$$[b_{qs},\ b_{q's'}^{\dagger}] = \delta_{qq'} \delta_{ss'}, \quad [b_{qs},\ b_{q's'}] = 0.$$

Проведя преобразования (82,14) в выражениях (82,13) и (82,10), получим операторы Гамильтона и векторы смещений атомов из равновесных положений

$$H = \sum_{q,\, s} \hbar \Omega_s(q) \left[b_{qs}^{\dagger} b_{qs} + \frac{1}{2} \right], \tag{82,15}$$

$$\hat{r}_n = \sum_{q,\, s} \left(\frac{\hbar}{2mN\Omega_s(q)} \right)^{1/2} e_s(q) \left[b_{qs} + b_{-q,\, s}^{\dagger} \right] e^{iqn}. \tag{82,16}$$

Собственные функции оператора (82,15) и оператора числа частиц $b_{qs}^{\dagger} b_{qs}$, соответствующие числу фононов $n' = n_{qs}$ в состоя-

нии с волновым вектором q, поляризацией $e_s(q)$ и энергией $\hbar\Omega_s(q)$, получаются из функций вакуумного состояния (без фононов) по общему правилу

$$|n\rangle = (n!)^{-1/2}(b_{qs}^{+})^n|0\rangle.$$

Эти функции симметричны относительно перестановки фононов, так как операторы b_{qs}^{+} удовлетворяют перестановочным соотношениям $[b_{qs}^{+}, b_{qs}^{+}] = 0$.

Симметричные относительно перестановки одинаковых частиц функции описывают состояния бозе-частиц, следовательно, элементарные квантовые возбуждения колебаний атомов в твердом теле — фононы — являются бозе-частицами — *бозонами*. Фононы должны удовлетворять статистике Бозе — Эйнштейна. В каждом квантовом состоянии может находиться произвольное число фононов.

§ 83. Вторичное квантование мезонного поля

Как показывает опыт, в природе имеются заряженные и нейтральные π-мезоны — пионы. Заряженные пионы имеют два знака электрического заряда и массу, в 273 раза превышающую массу электрона. Нейтральные пионы в 264 раза тяжелее электрона. Спин пионов равен нулю, внутренняя четность отрицательна.

В главе VIII отмечалось, что в релятивистской теории нельзя последовательно сохранить представление о движении одной частицы. Чтобы описать состояние систем с несохраняющимся числом частиц, надо перейти к полевому описанию, при котором частицы появляются как кванты поля.

Заряженным пионам сопоставляется комплексное поле $\psi(\boldsymbol{r})$, нейтральным — вещественное поле. Динамическая координата поля $\psi(\boldsymbol{r})$ является псевдоскалярной функцией от пространственных координат $\boldsymbol{r}$ и времени. При полевом описании координата $\boldsymbol{r}$ играет роль координаты пространства, а не координаты частицы. Поэтому при полевом описании отсутствует обсуждавшаяся в §§ 53 и 57 трудность введения понятия координаты релятивистской частицы.

Рассмотрим комплексное скалярное поле частицы с массой M. Согласно (54,5), функция $\psi(\boldsymbol{r})$ должна удовлетворять уравнению Клейна — Гордона

$$\left(\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 + \frac{M^2c^4}{\hbar^2}\right)\psi(\boldsymbol{r}) = 0. \qquad (83,1)$$

Это уравнение описывает свободное движение. Оно будет соответствовать пионам, не взаимодействующим между собой. Чтобы описать их взаимодействие, надо ввести еще другое поле, переносящее взаимодействие.

Плотности электрического заряда и тока

$$\rho = \frac{ie}{2\hbar}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right), \quad j = \frac{ec}{2\hbar i}(\psi^* \nabla\psi - \psi \nabla\psi^*) \qquad (83,2)$$

образуют четырехмерный вектор, удовлетворяющий уравнению непрерывности (54,7). Комплексному полю ψ, удовлетворяющему (83,1), соответствует плотность функции Лагранжа

$$\mathscr{L} = \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\frac{\partial \psi}{\partial t} - c^2 (\nabla\psi^*)(\nabla\psi) - \frac{M^2c^4}{\hbar^2}\psi^*\psi.$$

Координатам поля ψ и ψ^* соответствуют канонически сопряженные импульсы

$$\pi = \frac{\partial \mathscr{L}}{\partial\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)} = \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \quad \text{и} \quad \pi^* = \frac{\partial \psi}{\partial t}. \qquad (83,3)$$

Следовательно, плотность гамильтониана

$$\mathscr{H} = c^2 (\nabla\psi^*)(\nabla\psi) + \frac{M^2c^4}{\hbar^2}\psi^*\psi + \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\frac{\partial \psi}{\partial t}. \qquad (83,4)$$

Квантование поля состоит в замене динамической переменной ψ и сопряженного импульса $\pi = \frac{\partial \psi^*}{\partial t}$ соответствующими операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$\left[\hat{\psi}(\boldsymbol{r}', t), \frac{\widehat{\partial \psi^\dagger}(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t}\right] = i\hbar\delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}). \qquad (83,5)$$

Другие комбинации $\psi(\boldsymbol{r}, t)$, $\frac{\partial \psi(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t}$ коммутируют.

Проведя соответствующую замену в (83,4) и интегрируя по всему пространству, получим эрмитовый оператор Гамильтона поля

$$H = \int \left\{\frac{\widehat{\partial \psi^+}}{\partial t}\frac{\widehat{\partial \psi}}{\partial t} + c^2 (\widehat{\nabla\psi^+})(\widehat{\nabla\psi}) + \frac{M^2c^4}{\hbar^2}\hat{\psi}^+\hat{\psi}\right\} d^3r. \qquad (83,6)$$

Чтобы перейти к представлению чисел заполнения, введем ортонормированную систему функций, являющихся решениями уравнения (83,1). В качестве такой системы функций можно взять решения, соответствующие определенному значению импульса $\hbar\boldsymbol{k}$. Согласно § 55, каждому значению $\boldsymbol{k}$ будет соответствовать два независимых решения

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp\{i(\boldsymbol{kr} - \omega_k t)\}, \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp\{i(\boldsymbol{kr} + \omega_k t)\}, \qquad (83,7)$$

где

$$\omega_k = c\sqrt{k^2 + \frac{M^2c^2}{\hbar^2}},$$

$V = L^3$ — основной объем пространства. Для упрощения записи мы здесь пользуемся циклическими граничными условиями с большим периодом L, при которых $k_i = \frac{2\pi}{L} n_i$, $i = 1, 2, 3$; $n_i = 0, \pm 1, \ldots$ Разложим операторы поля $\hat{\psi}$ и $\widehat{\frac{\partial\psi}{\partial t}}$ по полной системе функций (83,7), тогда

$$\left.\begin{aligned} \hat{\psi} &= \sum_k \left(\frac{\hbar}{2V\omega_k}\right)^{1/2} \left(a_k e^{-i\omega_k t} + b_k^\dagger e^{i\omega_k t}\right) e^{ikr}, \\ \frac{\partial\hat{\psi}}{\partial t} &= -i \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2V}\right)^{1/2} \left(a_k e^{-i\omega_k t} - b_k^\dagger e^{i\omega_k t}\right) e^{ikr}. \end{aligned}\right\} \quad (83,8)$$

Подставляя полученные выражения в перестановочные соотношения (83,5), мы убедимся, что они удовлетворяются, если новые операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям для бозе-частиц

$$\left.\begin{aligned} [a_k, a_{k'}^\dagger] = [b_k, b_{k'}^\dagger] &= \delta_{kk'}, \\ [a_k, a_{k'}] = [b_k, b_{k'}] = [a_k, b_{k'}] &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (83,9)$$

Подставляя (83,8) в (83,6) и используя (83,9), находим оператор Гамильтона поля в представлении чисел заполнения

$$H = \sum_k \hbar\omega_k \{a_k^\dagger a_k + b_k^\dagger b_k + 1\}. \quad (83,10)$$

Заменив в (83,2) функции операторами (83,8) и интегрируя по объему V, находим оператор полного электрического заряда поля

$$\hat{Q} = \int \hat{\rho} d^3r = e \sum_k (a_k^\dagger a_k - b_k^\dagger b_k). \quad (83,11)$$

Введем операторы числа частиц

$$n_k^{(+)} = a_k^\dagger a_k, \quad n_k^{(-)} = b_k^\dagger b_k.$$

Они коммутируют с оператором Гамильтона (83,10) и оператором заряда поля, поэтому волновые функции

$$|\ldots n_k^{(+)} \ldots n_k^{(-)} \ldots\rangle = \ldots \frac{(a_k^\dagger)^{n_k^{(+)}}}{\sqrt{n_k^{(+)}!}} \ldots \frac{(b_k^\dagger)^{n_k^{(-)}}}{\sqrt{n_k^{(-)}!}} \ldots |0\rangle \quad (83,12)$$

изображают стационарные состояния. Из (83,10) и (83,11) следует, что волновая функция $|n_k^{(+)}\rangle$ соответствует состоянию, в котором $n_k^{(+)}$ частиц имеют импульс $\hbar k$, заряд $Q = en_k^{(+)}$ и

энергию $n_k^{(+)}\hbar\omega_k$; волновая функция $|n_k^{(-)}\rangle$ определяет состояние, в котором $n_k^{(-)}$ частиц имеют импульс $\hbar k$, заряд $Q=-en_k^{(-)}$ и энергию $n_k^{(-)}\hbar\omega_k$. Таким образом, квантованные состояния заряженного мезонного поля приводят к квантам поля — частицам, которые могут иметь два знака заряда и положительную энергию. Собственные значения оператора Гамильтона (83,10) всегда положительны. Собственные значения оператора электрического заряда поля могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от числа отрицательно и положительно заряженных частиц.

Вследствие перестановочных соотношений (83,9) состояния системы пионов описываются симметричными функциями (83,12) относительно перестановки пар частиц. Поэтому пионы являются бозонами и удовлетворяют статистике Бозе — Эйнштейна.

Нейтральные пионы описываются вещественным полем. Оператор (83,8) будет описывать нейтральные частицы, если положить

$$\hat{\psi}(\boldsymbol{r})=\hat{\psi}^{+}(\boldsymbol{r}). \tag{83,13}$$

Из (83,8) следует, что условие вещественности (83,13) выполняется, если операторы a_k и b_k связаны соотношениями

$$b_k=a_{-k}. \tag{83,14}$$

Таким образом, операторы нейтрального мезонного поля выражаются только через операторы рождения a_k^{+} и уничтожения a_k:

$$\left.\begin{aligned}\hat{\psi}&=\sum_k\left(\frac{\hbar}{2V\omega_k}\right)^{1/2}\left(a_k e^{-i\omega_k t}+a_{-k}^{+}e^{i\omega_k t}\right)e^{i\boldsymbol{kr}},\\ \frac{\widehat{\partial\psi}}{\partial t}&=-i\sum_k\left(\frac{\hbar\omega_k}{2V}\right)^{1/2}\left(a_k e^{-i\omega_k t}-a_{-k}^{+}e^{i\omega_k t}\right)e^{i\boldsymbol{kr}}.\end{aligned}\right\} \tag{83,15}$$

Эти операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\left[\hat{\psi}(\boldsymbol{r},t),\ \frac{\widehat{\partial\psi}(\boldsymbol{r}',t)}{\partial t}\right]=i\hbar\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'),\quad [\hat{\psi},\hat{\psi}]=\left[\frac{\widehat{\partial\psi}}{\partial t},\ \frac{\widehat{\partial\psi}}{\partial t}\right]=0,$$

если операторы a_k^{+} и a_k удовлетворяют обычным перестановочным сотношениям для операторов рождения и уничтожения частиц

$$[a_k,\ a_{k'}]=[a_k^{+},\ a_{k'}^{+}],\quad [a_k,\ a_{k'}^{+}]=\delta_{kk'}. \tag{83,16}$$

Подставляя (83,15) в (83,6), получаем оператор Гамильтона нейтрального мезонного поля в представлении чисел заполнения

$$H=\sum_k\hbar\omega_k\left[a_k^{+}a_k+\frac{1}{2}\right].$$

Оператор полного электрического заряда (83,2) в случае нейтрального поля тождественно равен нулю

$$\hat{Q} = e \sum_k (a_k^\dagger a_k - a_{-k}^\dagger a_{-k}) = 0.$$

§ 84. Квазичастицы в системе взаимодействующих бозонов

Пусть ξ_i — совокупность трех пространственных координат и проекции спина i-й частицы Бозе (частицы с целым спином). Оператор Гамильтона системы N одинаковых частиц, которые взаимодействуют между собой парными силами, в координатном представлении имеет вид

$$H_{\text{Ш}} = \sum_{i=1}^{N} H_{\text{Ш}}(\xi_i) + \sum_{i<j} W(\xi_i, \xi_j), \tag{84,1}$$

где $H_{\text{Ш}}(\xi_i)$ — оператор Гамильтона одной частицы без учета взаимодействия с другими частицами.

Состояние системы N одинаковых частиц определяется в координатном представлении уравнением Шредингера

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H_{\text{Ш}}\right) \psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N; t) = 0,$$

где волновая функция ψ является функцией в абстрактном $4N$-мерном конфигурационном пространстве. Как было показано в § 72, эта функция должна быть симметричной относительно перестановки пар частиц.

Исследование свойств систем, состоящих из многих тождественных частиц в координатном, импульсном или другом представлении, в котором отмечаются состояния каждой из частиц в отдельности, не оправдано усложнено ненужной детализацией. В таких системах все явления не должны зависеть от нумерации частиц. Такое требование автоматически удовлетворяется в представлении вторичного квантования. Чтобы ознакомиться с правилом перехода к этому представлению при описании системы взаимодействующих бозонов, рассмотрим вначале систему невзаимодействующих одинаковых бозонов. В этом случае оператор Гамильтона является суммой операторов, относящихся к каждой частице в отдельности,

$$H_0 = \sum_i H_{\text{Ш}}(\xi_i). \tag{84,2}$$

Пусть ε_{ν_i} и $\varphi_{\nu_i}(\xi_i)$ — собственные значения и собственные функции оператора $H_{\text{Ш}}(\xi_i)$ одной i-й частицы. Состояние системы в координатном представлении определяется указанием набора квантовых чисел ν для каждой частицы системы. Вследствие

неразличимости частиц нельзя указать, какая из частиц находится в данном состоянии. Учет тождественности частиц требует симметризации волновых функций по отношению к перестановкам пар частиц. Симметризованную волновую функцию системы, соответствующую состоянию, в котором n_1 частиц находятся в одночастичном состоянии ν_1, n_2 частиц находятся в состоянии ν_2 и т. д., можно записать в виде

$$\Phi_{n_1, n_2, \ldots}(\ldots \xi_i \ldots) = \left(\frac{n_1! n_2! \ldots}{N!}\right)^{1/2} \sum P \varphi_{\nu_1}(\xi_1) \varphi_{\nu_2}(\xi_2) \ldots \varphi_{\nu_N}(\xi_N), \tag{84,3}$$

где $\varphi_\nu(\xi)$ — ортонормированные одночастичные волновые функции состояния, определяемого квантовыми числами ν; знаком ΣP указывается операция симметризации произведения волновых функций по всем возможным перестановкам пар частиц.

Громоздкий вид волновой функции (84,3) и зависимость ее от $4N$ переменных очень усложняет расчеты.

В системе невзаимодействующих тождественных частиц, описываемых оператором (84,2), состояние каждой из них совпадает с состояниями одночастичного уравнения Шредингера

$$[H_{\text{ш}}(\xi) - \varepsilon_\nu] \varphi_\nu(\xi) = 0, \tag{84,4}$$

а состояние полной системы частиц однозначно определяется указанием числа частиц n_ν, занимающих каждое состояние φ_ν с энергией ε_ν. Таким образом, в представлении чисел заполнения оператор (84,2) эквивалентен оператору

$$H_0 = \sum_\nu \varepsilon_\nu a_\nu^\dagger a_\nu, \tag{84,5}$$

если $a_\nu^\dagger$ и a_ν — соответственно операторы рождения и уничтожения частиц в состоянии φ_ν, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[a_\nu, a_\mu^\dagger] = \delta_{\nu\mu}, \quad [a_\nu, a_\mu] = 0. \tag{84,6}$$

Тогда $a_\nu^\dagger a_\nu$ — оператор числа частиц n_ν и собственные функции оператора (84,5) $|\ldots n_\nu \ldots\rangle$ полностью определяют состояние системы.

Учитывая (84,4) и ортонормируемость функций $\varphi_\nu(\xi)$, оператор (84,5) можно записать в виде

$$H_0 = \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi) H_{\text{ш}}(\xi) \hat{\Psi}(\xi) d\xi, \tag{84,7}$$

где

$$\hat{\Psi}(\xi) = \sum_\nu a_\nu \varphi_\nu(\xi) \tag{84,8}$$

— операторные функции, удовлетворяющие, согласно (84,6), перестановочным соотношениям

$$[\hat{\Psi}(\xi), \hat{\Psi}^{\dagger}(\xi')] = \delta(\xi - \xi'), \quad [\hat{\Psi}(\xi), \hat{\Psi}(\xi')] = 0. \tag{84,9}$$

Таким образом, переход от координатного представления оператора (84,2) к оператору в представлении чисел заполнения осуществляется по правилу

$$\sum_{i=1}^{N} H_{\text{ш}}(\xi_i) \to \int \hat{\Psi}^{\dagger}(\xi) H_{\text{ш}}(\xi) \hat{\Psi}(\xi) d\xi. \tag{84,10}$$

Если операторные функции $\hat{\Psi}(\xi)$ выбираются в виде (84,8), то

$$\int \hat{\Psi}^{\dagger}(\xi) H_{\text{ш}}(\xi) \hat{\Psi}(\xi) d\xi = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu}.$$

Однако переход к представлению чисел заполнения может быть осуществлен с помощью преобразования (84,10) и в том случае, если операторные функции $\hat{\Psi}(\xi)$, удовлетворяющие (84,9), записываются в виде (84,8) при использовании любой полной системы ортонормированных одночастичных функций. Пусть, например, $\chi_s(\xi)$ — полная система ортонормированных функций. Тогда операторные функции $\hat{\Psi}(\xi)$ будут иметь вид

$$\hat{\Psi}(\xi) = \sum_{s} b_s \chi_s(\xi). \tag{84,11}$$

Они удовлетворяют перестановочным соотношениям (84,9), если b_s — бозевские операторы, т. е.

$$[b_s, b_{s'}^{\dagger}] = \delta_{ss'}, \quad [b_s, b_{s'}] = 0.$$

Подставив (84,11) в (84,7), находим

$$H_0 = \sum_{s} L_{ss'} b_s^{\dagger} b_{s'}, \tag{84,12}$$

где

$$L_{ss'} \equiv \int \chi_s^*(\xi) H_{\text{ш}}(\xi) \chi_{s'}(\xi) d\xi.$$

Оператор Гамильтона (84,12) не коммутирует с оператором числа частиц $\hat{n}_s = b_s^{\dagger} b_s$, поэтому число частиц в одночастичных состояниях, определяемых функциями $\chi_s(\xi)$, не является интегралом движения даже при отсутствии взаимодействия между частицами. Таким образом, выбор функций $\chi_s(\xi)$ для характеристики одночастичных состояний нельзя признать удачным. Однако если мы не знаем решений уравнения (84,4), то можно воспользоваться недиагональным оператором (84,12)

и диагонализовать его с помощью канонического преобразования к другим операторам по методу, изложенному в § 30.

Правило перехода (84,10) от оператора (84,2) в координатном представлении к оператору (84,5) в представлении вторичного квантования можно перенести на любые операторы в координатном представлении, если они выражаются через сумму одночастичных операторов. Пусть, например,

$$\hat{F}(\xi_1, \ldots, \xi_N) = \sum_i F(\xi_i),$$

где $F(\xi_i)$ — оператор, действующий на координаты i-й частицы. В силу одинаковости частиц все слагаемые в этой сумме отличаются лишь номером частицы. Переход к представлению вторичного квантования соответствует преобразованию

$$\sum_i F(\xi_i) \to \hat{F} = \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi) F(\xi) \hat{\Psi}(\xi)\, d\xi. \qquad (84,13)$$

После подстановки в (84,13) значений (84,8) получим

$$\hat{F} = \sum_{\nu, \mu} a_\nu^\dagger a_\mu \langle \nu | F | \mu \rangle,$$

где

$$\langle \nu | F | \mu \rangle \equiv \int \varphi_\nu^*(\xi) F(\xi) \varphi_\mu(\xi)\, d\xi$$

— матричные элементы, которые легко вычисляются, если известен вид оператора $F(\xi)$ и функций $\varphi_\nu(\xi)$. Бозе-операторы $a_\nu^\dagger$ и a_ν действуют на функции от чисел заполнения n_ν.

Рассмотрим далее оператор, имеющий в координатном представлении вид

$$\hat{g}(\xi_1, \ldots, \xi_N) = \sum_{i<j} g(\xi_i, \xi_j),$$

где $g(\xi_i, \xi_j)$ — оператор, действующий на координаты i-й и j-й частиц. Этот оператор можно получить в представлении вторичного квантования путем обобщения правила (84,10), т. е.

$$\sum_{i<j} g(\xi_i, \xi_j) \to \hat{g} = \frac{1}{2} \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi) \hat{\Psi}^\dagger(\xi') g(\xi, \xi') \hat{\Psi}(\xi') \hat{\Psi}(\xi)\, d\xi\, d\xi'. \qquad (84,14)$$

Подставляя в (84,14) значения (84,8), находим оператор в представлении чисел заполнения

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum a_\nu^\dagger a_\mu^\dagger a_\gamma a_\delta \langle \nu\mu | g | \gamma\delta \rangle,$$

где

$$\langle \nu\mu | g | \gamma\delta \rangle \equiv \int \varphi_\nu^*(\xi) \varphi_\mu^*(\xi') g(\xi, \xi') \varphi_\gamma(\xi') \varphi_\delta(\xi)\, d\xi\, d\xi'.$$

Оператор координатного представления, заданный в виде суммы операторов, действующих на координаты трех частиц, преобразуется к представлению вторичного квантования по правилу

$$\sum_{i<j<k} G(\xi_i, \xi_j, \xi_k) \to \hat{G},$$

$$\hat{G} = \frac{1}{3!} \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi)\, \hat{\Psi}^\dagger(\xi')\, \hat{\Psi}^\dagger(\xi'') G(\xi, \xi', \xi'')\, \hat{\Psi}(\xi'')\, \hat{\Psi}(\xi')\, \hat{\Psi}(\xi)\, d\xi\, d\xi'\, d\xi'' \tag{84,15}$$

и т. д.

Сформулированные выше правила (84,10), (84,14) и (84,15) перехода от координатного представления к представлению вторичного квантования можно применить и к оператору (84,1), характеризующему систему тождественных бозонов, взаимодействующих между собой парными силами. Таким образом, в представлении вторичного квантования оператор (84,1) преобразуется к виду

$$H = \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi)\, H_{\text{ш}}(\xi)\, \hat{\Psi}(\xi)\, d\xi + \\ + \frac{1}{2} \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi)\, \hat{\Psi}^\dagger(\xi')\, W(\xi, \xi')\, \hat{\Psi}(\xi')\, \Psi(\xi)\, d\xi\, d\xi', \tag{84,16}$$

где операторы $\hat{\Psi}$ и $\hat{\Psi}^\dagger$ удовлетворяют перестановочным соотношениям (84,9). Дальнейший переход к представлению чисел заполнения может быть осуществлен путем использования любой полной системы ортонормированных одночастичных функций. Выбор такой системы определяется свойствами взаимодействующих частиц. Желательно выбрать такие одночастичные состояния, при использовании волновых функций которых наибольшая часть оператора Гамильтона (84,16) принимает диагональный вид. Часто в качестве полной системы одночастичных функций выбирают собственные функции $\varphi_\nu(\xi)$ одночастичного оператора $H_{\text{ш}}(\xi)$, т. е. операторы $\hat{\Psi}$ и $\hat{\Psi}^\dagger$ определяются равенствами (84,8). В этом случае оператор (84,16) в представлении чисел заполнения принимает вид

$$H = \sum_\nu \varepsilon_\nu a_\nu^\dagger a_\nu + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu, \gamma, \delta} a_\nu^\dagger a_\mu^\dagger a_\gamma a_\delta \langle \nu\mu | W | \gamma\delta \rangle, \tag{84,17}$$

где

$$\langle \nu\mu | W | \gamma\delta \rangle = \int \varphi_\nu^*(\xi)\, \varphi_\mu^*(\xi')\, W(\xi, \xi')\, \varphi_\gamma(\xi')\, \varphi_\delta(\xi)\, d\xi\, d\xi'.$$

Гамильтониан (84,17) не диагонален относительно операторов $\hat{n}_\nu = a_\nu^\dagger a_\nu$ числе частиц. Поэтому число частиц в состоянии φ_ν не сохраняется. Если в начальный момент времени состояние

определяется функцией $|\ldots n_\nu \ldots\rangle$, то под влиянием операторов, входящих во вторую сумму (84,17), начнутся переходы частиц из одних состояний в другие.

Легко видеть, что оператор полного числа частиц $\hat{N} = \sum_\nu a_\nu^\dagger a_\nu$ коммутирует с гамильтонианом (84,17). Поэтому общее число частиц в системе сохраняется. Это сохранение связано с тем, что операторы рождения и уничтожения входят в оператор (84,17) парами. Следовательно, каждому акту уменьшения на единицу числа частиц в состоянии φ_ν соответствует увеличение на единицу числа частиц в другом состоянии.

Исследование энергетических состояний систем, описываемых гамильтонианом (84,17) (см. следующий параграф), сводится к переходу с помощью канонического преобразования к новым операторам рождения и уничтожения $b_\mu^\dagger$ и b_μ, относительно которых гамильтониан имеет вид

$$H = \sum_\mu E_\mu b_\mu^\dagger b_\mu + H_1, \tag{84,18}$$

где H_1 — небольшая часть оператора, не сводящаяся к диагональному виду. Такое преобразование эквивалентно введению новых одночастичных состояний частиц с учетом самосогласованного поля, обусловленного взаимодействием между частицами. Энергии E_μ будут соответствовать новым одночастичным состояниям, которые учитывают взаимодействия между частицами и тем в большей степени, чем меньшее значение имеет часть гамильтона H_1, несводимая к диагональному виду.

Формально гамильтониан $\sum_\mu E_\mu b_\mu^\dagger b_\mu$ описывает систему невзаимодействующих частиц с энергиями E_μ. Эти частицы называют *квазичастицами* системы реальных взаимодействующих между собой частиц. Недиагональная часть гамильтониана как функция операторов $b_\mu^\dagger$, b_μ описывает взаимодействие между квазичастицами. Это взаимодействие называют *остаточным взаимодействием*. Если остаточное взаимодействие мало, то состояния системы, соответствующие собственным функциям $|\ldots n_\mu \ldots\rangle$ операторов $b_\mu^\dagger$, b_μ будут близки к стационарным состояниям системы, т. е. квазичастицы можно будет рассматривать как достаточно устойчивые образования.

В этом параграфе мы предполагали, что гамильтониан $H(\xi)$ и волновые функции $\varphi_\nu(\xi)$ одночастичных состояний реальных бозонов даны в координатном представлении. Легко убедиться, что все формулы сохраняют свой вид, если $H(\xi)$ и $\varphi_\nu(\xi)$ заданы в импульсном (или другом) представлении. Достаточно только считать, что ξ определяет компоненты импульса и спиновую переменную, если частицы имеют спин, не равный нулю.

§ 85. Основы микроскопической теории сверхтекучести

Явление сверхтекучести (открыто в 1938 г. П. Капицей) связано с отсутствием измеримой вязкости в жидком гелии вблизи абсолютного нуля при движении его через тонкие капилляры и щели. Теория сверхтекучести на основе представления о гелии (при $T < 2{,}19\,°\mathrm{K}$) как о «квантовой жидкости» была развита Ландау [75]. Микроскопическая теория сверхтекучести гелия была развита Боголюбовым [76]. Предложенный Боголюбовым метод приближенного вторичного квантования системы взаимодействующих бозонов представляет значительный интерес не только для теории сверхтекучести, но и для ряда других приложений в случаях, когда нельзя пользоваться теорией возмущений. В этом параграфе мы познакомимся с основными идеями метода Боголюбова.

Атомы гелия (He^4) являются бозе-частицами, так как их спин равен нулю. Они слабо взаимодействуют между собой. Оператор Гамильтона системы N атомов гелия в координатном представлении имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^{N} H(\boldsymbol{r}_i) + \sum_{i<j} W(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|),$$

где $H(\boldsymbol{r}_i)$ — оператор кинетической энергии свободного движения; W — оператор энергии взаимодействия двух атомов. Если в качестве полной системы ортонормированных функций выбрать собственные функции оператора $H(\boldsymbol{r}_i)$, т. е. плоские волны $\varphi_{\boldsymbol{k}} = V^{-1/2} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}$ (нормированные на большой объем V в форме куба с периодическими условиями на гранях куба), соответствующие энергии свободного движения $\varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \hbar^2 \boldsymbol{k}^2/2m$, то, согласно § 84, в представлении чисел заполнения оператор Гамильтона имеет вид

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}} \varepsilon_{\boldsymbol{k}} a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}} + \frac{1}{2} \sum a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}_1} a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}_2} a_{\boldsymbol{k}_2'} a_{\boldsymbol{k}_1'} \langle \boldsymbol{k}_1 \boldsymbol{k}_2 | W | \boldsymbol{k}_2' \boldsymbol{k}_1' \rangle. \qquad (85{,}1)$$

Здесь

$$\langle \boldsymbol{k}_1 \boldsymbol{k}_2 | W | \boldsymbol{k}_2' \boldsymbol{k}_1' \rangle = \frac{\nu(|\boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_1|)}{V} \Delta(\boldsymbol{k}_2' + \boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1), \qquad (85{,}2)$$

при этом

$$\nu(|\boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_1|) = \int W(\rho) e^{i(\boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_1)\rho} d^3\rho =$$

$$= \frac{4\pi}{|\boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_1|} \int W(\rho) \rho \sin\{|\boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_1|\rho\} d\rho \qquad (85{,}3)$$

— действительная функция, зависящая от абсолютной величины разности $\boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_1$ и являющаяся фурье-представлением энергии

взаимодействия пары бозонов,

$$\Delta(\boldsymbol{k}_2'+\boldsymbol{k}_1'-\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1)=\begin{cases}1, & \text{если } \boldsymbol{k}_2'+\boldsymbol{k}_1'=\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{k}_1,\\ 0, & \text{если } \boldsymbol{k}_2'+\boldsymbol{k}_1'\neq\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{k}_1.\end{cases} \quad (85,4)$$

Из (85,1) следует, что двухбозонное взаимодействие, изображаемое в представлении чисел заполнения второй суммой в операторе Гамильтона, содержит четыре оператора. Каждое слагаемое этой суммы указывает, что взаимодействие соответствует исчезновению пары частиц в состояниях с импульсами (в единицах $\hbar$) $\boldsymbol{k}_2'$ и $\boldsymbol{k}_1'$ и одновременному появлению пары частиц в состояниях с импульсами $\boldsymbol{k}_2$ и $\boldsymbol{k}_1$. Согласно (85,2) и (85,4), такой переход осуществляется только с сохранением суммарного импульса двух частиц.

Подставляя значение (85,2) в (85,1), получим окончательный вид оператора Гамильтона в представлении чисел заполнения для системы одинаковых бозонов, взаимодействующих между собой парными силами, которые зависят только от абсолютной величины расстояния между двумя бозонами

$$H=\sum_{\boldsymbol{k}} a_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}a_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_{\boldsymbol{k}}+\frac{1}{2V}\sum_{(\boldsymbol{k}_1'-\boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_2')} \nu_{\boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{k}_1}a_{\boldsymbol{k}_1}^{\dagger}a_{\boldsymbol{k}_2}^{\dagger}a_{\boldsymbol{k}_2'}a_{\boldsymbol{k}_1'}. \quad (85,5)$$

Во второй сумме выполняется суммирование по всем возможным значениям $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_1'$, $\boldsymbol{k}_2$, $\boldsymbol{k}_2'$, удовлетворяющим закону сохранения суммарного импульса, указанному в скобках под суммой; функция $\nu_{\boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{k}_1}=\nu(|\boldsymbol{k}_1'-\boldsymbol{k}_1|)$ определена (85,3).

В случае системы невзаимодействующих бозонов основное состояние системы соответствует «конденсации» всех частиц в состоянии с наименьшей энергией ($\boldsymbol{k}=0$). При наличии слабого отталкивания между атомами в основном состоянии системы подавляющая часть атомов все еще будет в «конденсированном» состоянии, т. е. в состоянии с наименьшей энергией. Таким образом, и при наличии слабого взаимодействия, которое имеет место между атомами гелия, «конденсат» содержит n_0 атомов, при этом n_0 мало отличается от полного числа N атомов в системе. Чтобы исключить влияние периодических условий (с большим периодом L), введенных для упрощения записи, следует в конечных результатах переходить к пределу $V\to\infty$. Стремление $V\to\infty$ должно происходить одновременно с $N\to\infty$ так, чтобы плотность частиц оставалась постоянной ($N/V=\text{const}$). Из (85,5) следует, что операторы $a_0^{\dagger}a_0=n_0$ и $a_0a_0^{\dagger}=n_0+1$ входят во вторую сумму в виде отношений n_0/V и $(n_0+1)/V$.

Поскольку $n_0\approx N$, то при указанном выше предельном переходе эти отношения остаются конечными; однако при $V\to\infty$

разность

$$\frac{a_0a_0^+ - a_0^+a_0}{V} \approx \frac{1}{V} \to 0.$$

Поэтому можно пренебречь некоммутативностью операторов рождения a_0^+ и уничтожения a_0 частиц в состоянии $k = 0$ и заменить их обычными числами. Тогда, вводя, согласно Боголюбову, новые бозе-операторы для $k \neq 0$

$$b_k = a_0^+ n_0^{-1/2} a_k, \qquad b_k^+ = a_k n_0^{-1/2} a_0, \tag{85,6}$$

можно преобразовать (81,5) к виду

$$H = \frac{N^2 v(0)}{2V} + \sum_k{}' \varepsilon(k) b_k^+ b_k + \\ + \frac{n_0}{2V} \sum_k{}' v(k) \left[b_k^+ b_{-k}^+ + b_k b_{-k} + 2 b_k^+ b_k\right] + H', \tag{85,7}$$

где $\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2/2m$, знак штрих указывает, что суммирование не включает значение $k = 0$; члены, содержащие произведения трех и четырех бозе-операторов b_k, b_k^+, обозначены H'. При низких температурах оператор H' можно опустить, так как операторы b_k имеют порядок малости N^{-1}. В этом можно убедиться, если учесть, что из (85,6) следует равенство

$$\sum_k{}' b_k b_k = \sum_k{}' a_k^+ a_k = N - n_0.$$

Преобразуем гамильтониан (85,7) к виду

$$H = \frac{N^2 v(0)}{2V} + \sum_{k \geqslant 0} H_k, \tag{85,8}$$

где

$$H_k = \alpha_k \left(b_k^+ b_k + b_{-k}^+ b_{-k}\right) + \gamma_k \left(b_k^+ b_{-k}^+ + b_k b_{-k}\right). \tag{85,9}$$

Оператор (85,9) совпадает с рассмотренным в § 52 оператором (52,10), если в последнем положить $\alpha = \beta = \alpha_k$, $\gamma = \gamma_k$, $A = b_k$, $B = b_{-k}$. Следовательно, (85,9) приводится к диагональному виду

$$H_k = 2E_0(k) + E(k)\left[\mu_1^+(k)\,\mu_1(k) + \mu_2^+(k)\,\mu_2(k)\right] \tag{85,10}$$

с помощью канонического преобразования

$$\mu_1(k) = b_k \operatorname{ch}\varphi + b_{-k}^+ \operatorname{sh}\varphi, \quad \mu_2(k) = b_k^+ \operatorname{sh}\varphi + b_{-k} \operatorname{ch}\varphi. \tag{85,11}$$

При этом

$$E(k)=\left[\varepsilon^2(k)+\frac{2\varepsilon(k)n_0\nu(k)}{V}\right]^{1/2},$$

$$\operatorname{sh}\varphi=\frac{D_k}{\sqrt{1-D_k^2}},\qquad \operatorname{ch}\varphi=(1-D_k^2)^{-1/2},$$

$$D_k=\frac{V}{n_0\nu(k)}\left[\varepsilon(k)+\frac{n_0\nu(k)}{V}-E(k)\right], \tag{85,12}$$

$$E_0(k)=D_k^2(D_k^2-1)^{-1}E(k).$$

Из (85,11) и (85,12) следует, что $\mu_2(k)=\mu_1(-k)$, $E(k)=E(-k)$. Учитывая эти равенства и (85,10), преобразуем (85,8) к виду

$$H=\frac{N^2\nu(0)}{2V}+\sum_k E_0(k)+\sum_k E(k)\mu_1^+(k)\mu_1(k). \tag{85,13}$$

Из (85,13) следует, что малые возбужденные состояния системы атомов гелия (низкие температуры) можно рассматривать как совокупность элементарных возбуждений, которым соответствуют квазичастицы с энергией, зависящей от k согласно (85,12). Поскольку при малых возбуждениях $n_0\approx N$, то (85,12) можно заменить приближенным выражением

$$E(k)=\left\{\frac{\hbar^4k^4}{4m^2}+\frac{N\hbar^2k^2}{mV}\nu(k)\right\}^{1/2}. \tag{85,14}$$

При малых импульсах

$$E(k)=\left(\frac{N}{mV}\nu(0)\right)^{1/2}\hbar|k|(1+\ldots). \tag{85,15}$$

Скорость передачи элементарных возбуждений (групповая скорость звуковых волн)

$$S=\left\{\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}\right\}_{k=0}=\left(\frac{N\nu(0)}{mV}\right)^{1/2},$$

поэтому (85,15) можно записать в виде

$$E(k)\approx\hbar S|k|.$$

Чтобы основное состояние, соответствующее отсутствию квазичастиц, было устойчивым, необходимо, чтобы выполнялось неравенство

$$\nu(0)=\int W(\rho)\,d^3\rho>0.$$

В противном случае при малых k энергия была бы комплексной, что означало бы неустойчивость рассматриваемых возбужденных состояний. Указанное неравенство выполняется, если энергия

взаимодействия между атомами в основном положительна, т. е. между атомами должны действовать отталкивательные силы.

Из (85,14) следует, что при больших импульсах энергия элементарных возбуждений зависит от импульса по закону

$$E(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\frac{N\nu(k)}{V}. \qquad (85,16)$$

Согласно (85,3), при возрастании k значение $\nu(k)$ стремится к нулю, поэтому при больших импульсах энергия элементарных возбуждений (квазичастицы) совпадает с кинетической энергией отдельных атомов.

Зависимость энергии от импульса элементарных возбуждений (85,14) в системе бозонов, между которыми действуют слабые силы отталкивания, можно изобразить кривой, указанной на рис. 14. Спектр возбуждений такого типа имеет ту особенность, что

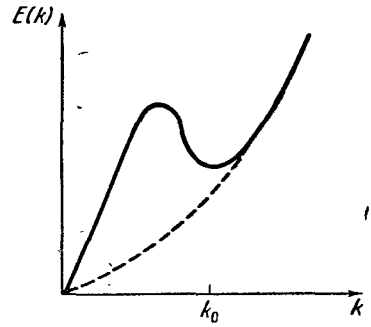


Рис. 14. Зависимость энергии элементарных возбуждений от импульса в сверхпроводящих системах (сплошная кривая). Штриховой линией показана энергия свободных частиц.

$$\min\frac{E(k)}{\hbar k}\equiv v_{\text{кр}}\neq 0. \qquad (85,17)$$

Как показал Ландау [75], сверхтекучее состояние движения жидкости может наблюдаться только при скоростях течения $v<v_{\text{кр}}$ *). В случае идеального газа и элементарных возбуждений с энергией

$$E(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

*) Рассмотрим жидкость, текущую по капилляру с постоянной скоростью v. Если жидкость обладает вязкостью, то вследствие трения о стенки в жидкости возникают элементарные возбуждения, т. е. часть кинетической энергии движения частично переходит во внутреннюю энергию. Определим условия, при которых в жидкости могут возникать элементарные возбуждения (квазичастицы) с энергией $E(p)$ и импульсом p. В системе координат, покоящейся относительно капилляра, энергия этого возбуждения будет равна $E(p)+pv$.

Если начальная кинетическая энергия была E_0, а после возникновения возбуждения E_0', то должно выполняться равенство

$$E_0=E_0'+E(p)+pv.$$

Следовательно, условие торможения жидкости сводится к выполнению неравенства

$$E(p)+pv<0. \qquad (85,18)$$

При заданном значении абсолютной величины импульса сумма, стоящая в левой части неравенства (85,18), имеет наименьшее значение, когда импульс p

(штриховая линия на рис. 14) значение

$$v_{\text{кр}} = \min \frac{E(k)}{\hbar k} = 0.$$

Поэтому явление сверхтекучести будет отсутствовать при любой сколь угодно малой скорости течения жидкости.

Итак, явление сверхтекучести жидкого гелия при низких температурах определяется коллективными свойствами системы взаимодействующих бозонов (атомы гелия), приводящими к спектру элементарных возбуждений $E(k)$, для которого $\min \frac{E(k)}{\hbar k} \neq 0$.

направлен против скорости v. Поэтому для выполнения (85,18) необходимо осуществление неравенства

$$E(p) - pv < 0, \quad \text{или} \quad v > \frac{E(p)}{p}. \tag{85,19}$$

Итак, если зависимость энергии элементарного возбуждения от импульса такова, что $\min \frac{E}{p} \equiv v_{\text{кр}} \neq 0$, то при скорости $v < v_{\text{кр}}$ неравенство (85,18) не выполняется, и течение жидкости ие замедляется, т. е. будет обнаруживаться явление сверхтекучести. Если $\min \frac{E}{p} = 0$, то при течении жидкости с любой сколь угодно малой скоростью в жидкости могут возникать элементарные возбуждения.

ГЛАВА XI

ВТОРИЧНОЕ КВАНТОВАНИЕ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ОДИНАКОВЫХ ФЕРМИОНОВ

§ 86. Представление чисел заполнения для систем невзаимодействующих фермионов

В главе X мы познакомились с описанием состояний квантовых систем, состоящих из одинаковых бозонов в представлении чисел заполнения. В представлении чисел заполнения автоматически учитывается свойство тождественности частиц и требуемая симметрия волновой функции относительно перестановок частиц. В этой главе будут исследованы системы, состоящие из одинаковых фермионов.

Как было показано в § 72, состояния систем, состоящих из одинаковых фермионов, определяются функциями, антисимметричными относительно перестановки любых двух фермионов. В связи с этим для систем, в которых приближенно можно говорить о состояниях отдельных фермионов, справедлив принцип Паули, согласно которому в каждом одночастичном состоянии не может находиться больше одного фермиона. Исследование системы одинаковых фермионов мы начнем с простейшего случая системы, содержащей N невзаимодействующих фермионов малой энергии, когда еще не происходит образование античастиц.

Предположим, что состояние движения отдельного фермиона в некотором внешнем поле, порождаемом другими частицами (например, атомными ядрами в атомах и молекулах), определяется оператором Гамильтона $H(\xi)$, где ξ — совокупность пространственных и спиновых переменных. Пусть ε_s и $\varphi_s(\xi)$ — соответственно собственные значения и собственные функции оператора $H(\xi)$. Индекс s характеризует все квантовые числа, определяющие одночастичное состояние. Полный гамильтониан в координатном представлении

$$H(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N) = \sum_{i=1}^{N} H(\xi_i).$$

Волновая функция в том же представлении является антисимметричной функцией $\psi(\xi_1, \ldots, \xi_N)$, зависящей от $4N$ переменных; ξ_i — совокупность пространственных и спиновых переменных i-й частицы.

В представлении чисел заполнения состояние системы определяется указанием числа частиц в каждом одночастичном состоянии. Пусть оператор числа частиц в состоянии s имеет вид

$$\hat{n}_s = \alpha_s^\dagger \alpha_s. \tag{86,1}$$

Чтобы оператор (86,1) описывал состояния системы фермионов, он должен в согласии с принципом Паули иметь только два собственных значения 0 и 1. Следовательно, в представлении чисел заполнения эрмитовый оператор $\hat{n}_s$ изображается диагональной матрицей

$$\hat{n}_s = \alpha_s^\dagger \alpha_s = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{86,2}$$

Напомним, что оператор числа частиц в системе бозонов изображался диагональной бесконечной матрицей (32,12). Две собственные функции оператора (86,2), относящиеся соответственно к собственным значениям 0 и 1, имеют вид

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{86,3}$$

Предположим, что оператор α_s является оператором уменьшения числа частиц в состоянии s на единицу; тогда по определению

$$\alpha_s|0\rangle = 0 \quad \text{и} \quad \alpha_s|1\rangle = |0\rangle. \tag{86,4}$$

Следовательно, в представлении, в котором оператор $\hat{n}_s$ диагонален, оператор α_s изображается неэрмитовой матрицей

$$\alpha_s = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{86,5}$$

Оператор

$$\alpha_s^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{86,6}$$

эрмитово сопряженный оператору α_s, обладает тем свойством, что

$$\alpha_s^\dagger|0\rangle = |1\rangle \quad \text{и} \quad \alpha_s^\dagger|1\rangle = 0,$$

из чего следует, что оператор $\alpha_s^\dagger$ увеличивает на единицу число частиц в состоянии s, если в этом состоянии нет частиц, и обращает в нуль функцию, соответствующую состоянию s с одной частицей. Из определений (86,5) и (86,6) следуют перестановочные соотношения для введенных операторов, которые мы будем называть *ферми-операторами,*

$$\{\alpha_s, \alpha_s\} = \{\alpha_s^\dagger, \alpha_s^\dagger\} = 0, \quad \{\alpha_s, \alpha_s^\dagger\} = 1, \tag{86,7}$$

где фигурные скобки используются для обозначения антикоммутатора двух операторов, т. е.

$$\{\alpha, \beta\} \equiv \alpha\beta + \beta\alpha.$$

Порядок расположения операторов в антикоммутаторе безразличен, $\{\alpha, \beta\} = \{\beta, \alpha\}$, поэтому действие операторов α_s и $\alpha_s^\dagger$ может быть обращено. Если ввести $|0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ и $|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, то α_s будет оператором рождения, $\alpha_s^\dagger$ — оператором уничтожения. Мы будем придерживаться определений (86,3)—(86,6).

Операторы α_s и $\alpha_s^\dagger$ определяются матрицами (86,5) и (86,6) не полностью. Необходимо еще указать связь этих операторов с операторами $\alpha_{s'}$ и $\alpha_{s'}^\dagger$ для других состояний. Будем считать, по аналогии со случаем частиц Бозе, что соотношения типа $\{\alpha_s, \alpha_l\} = 0$ выполняются для всех операторов, кроме операторов α_s и $\alpha_s^\dagger$ (для каждого состояния s), для которых $\{\alpha_s, \alpha_s^\dagger\} = 1$. Другими словами, потребуем, чтобы операторы $\alpha_s, \alpha_{s'}, \ldots$ удовлетворяли соотношениям

$$\{\alpha_s, \alpha_l\} = \{\alpha_s^\dagger, \alpha_l^\dagger\} = 0, \quad \{\alpha_s, \alpha_l^\dagger\} = \delta_{sl}. \tag{86,8}$$

Как мы увидим ниже (впервые это показано Иорданом и Вигнером [77]), такие перестановочные соотношения приводят к правильному описанию системы фермионов.

Если перенумеровать одночастичные состояния в каком-либо порядке и обозначить через n_s — число частиц в состоянии s, равное 0, или 1, то операторы, удовлетворяющие перестановочным соотношениям (86,8), можно записать в виде следующих матриц (в представлении, где оператор n_s диагонален):

$$\alpha_s = (-1)^{\nu_s}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_s^\dagger = (-1)^{\nu_s}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{86,9}$$

где $\nu_s = \sum_{l=1}^{s-1} n_l$ — число занятых состояний, предшествующих состоянию s. Следовательно, знаковый множитель $(-1)^s$ равен 1 или -1, в зависимости от того, четно или нечетно число занятых состояний, предшествующих s. Действие операторов α_s и $\alpha_s^\dagger$ на волновые функции $|\ldots n_s \ldots\rangle$, зависящие от числа частиц в каждом одночастичном состоянии, характеризуется равенствами

$$\left.\begin{aligned} \alpha_s|\ldots n_s \ldots\rangle &= (-1)^{\nu_s} n_s |\ldots 1 - n_s \ldots\rangle, \\ \alpha_s^\dagger|\ldots n_s \ldots\rangle &= (-1)^{\nu_s}(1 - n_s)|\ldots 1 - n_s \ldots\rangle. \end{aligned}\right\} \tag{86,10}$$

Используя (86,10), можно показать, что перестановочные соотношения (86,8) выполняются. Действительно, учитывая, что $n_s^2 = n_s$ и $(1-n_s)^2 = (1-n_s)$, имеем

$$a_s a_s^+ |\dots n_s \dots\rangle = (1-n_s)|\dots n_s \dots\rangle, \quad a_s^+ a_s |\dots n_s \dots\rangle = n_s |\dots n_s \dots\rangle,$$

$$a_s a_s |\dots n_s \dots\rangle = n_s(1-n_s)|\dots n_s \dots\rangle = 0, \quad a_s^+ a_s^+ |\dots n_s \dots\rangle = 0.$$

Используя полученные равенства, легко убедиться в справедливости (86,8) при $s = l$. Рассмотрим теперь случай $s > l$. Тогда

$$a_l a_s |\dots n_l \dots n_s \dots\rangle = (-1)^{\nu_s} n_s a_l |\dots n_l \dots 1-n_s \dots\rangle =$$

$$= (-1)^{\nu_s+\nu_l} n_s n_l |\dots 1-n_l \dots 1-n_s \dots\rangle,$$

$$a_s a_l |\dots n_l \dots n_s \dots\rangle = (-1)^{\nu_l} n_l a_s |\dots 1-n_l \dots n_s \dots\rangle =$$

$$= (-1)^{\nu_s+\nu_l-1} n_s n_l |\dots 1-n_l \dots 1-n_s \dots\rangle.$$

Следовательно, $a_l a_s |\dots n_l \dots n_s \dots\rangle = -a_s a_l |\dots n_l \dots n_s \dots\rangle$. Таким же образом можно доказать остальные перестановочные соотношения (86,8).

Из равенств (86,10) следует, что результат действия фермиоператоров a_s и a_s^+ на волновые функции от чисел заполнения зависит не только от числа n_s частиц в состоянии s, но и от чисел заполнения всех предшествующих состояний. Поэтому операторы a_l и a_s нельзя считать полностью независимыми.

Если $(H(\xi) - \varepsilon_s)\varphi_s = 0$ — уравнение, определяющее одночастичные состояния, то полный оператор Гамильтона системы невзаимодействующих фермионов можно записать в виде

$$H = \int \hat{\Psi}^+(\xi) H(\xi) \hat{\Psi}(\xi)\, d\xi. \tag{86,11}$$

Здесь и в дальнейшем интегрирование по ξ включает суммирование по спиновым переменным. Операторы поля в представлении чисел заполнения выражаются через операторы a_s равенством

$$\hat{\Psi}(\xi, t) = \sum_s a_s \varphi_s(\xi) e^{-i\omega_s t}, \quad \omega_s = \frac{\varepsilon_s}{\hbar}. \tag{86,12}$$

Используя (86,8), ортонормируемость и полноту системы функций φ_s, можно показать, что операторы поля в фиксированный момент времени t, которое явно не указывается, удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\{\hat{\Psi}(\xi'), \hat{\Psi}^+(\xi)\} = \sum_{sl} \varphi_s(\xi) \varphi_l^*(\xi) \{a_s, a_l^+\} = \delta(\xi' - \xi),$$

$$\{\hat{\Psi}(\xi'), \hat{\Psi}(\xi)\} = \{\hat{\Psi}^+(\xi'), \hat{\Psi}^+(\xi)\} = 0.$$

Здесь и в дальнейшем $\delta(\xi' - \xi) = \delta_{\sigma\sigma'}\, \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})$, где δ — спиновая переменная. Подставляя (86,12) в (86,11), можно найти

оператор Гамильтона системы фермионов в представлении чисел заполнения

$$H = \sum_s \varepsilon_s a_s^\dagger a_s = \sum_s \varepsilon_s \hat{n}_s.$$

Энергии ε_s и волновые функции φ_s могут относиться к одноэлектронным состояниям в атомах, молекулах и твердых телах, когда не учитывается взаимодействие между электронами, или когда взаимодействие учитывается приближенно путем введения дополнительного эффективного поля.

Операторы суммарного числа частиц в системе и плотности $\hat{\rho}(\xi)$ числа частиц в точке ξ определяются интегралами

$$\hat{N} = \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi)\,\hat{\Psi}(\xi)\,d\xi, \quad \hat{\rho}(\xi) = \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi)\,\delta(\xi - \xi')\,\hat{\Psi}(\xi')\,d\xi'.$$

Подставляя в эти выражения (86,12), находим их вид в представлении чисел заполнения

$$\hat{N} = \sum_s a_s^\dagger a_s, \quad \hat{\rho}(\xi) = \sum_{ss'} a_s^\dagger a_{s'} \varphi_s^*(\xi)\,\varphi_{s'}(\xi).$$

Оператор $\hat{N}$ коммутирует с оператором Гамильтона H, поэтому число частиц в системе является интегралом движения. В системе с N стабильными фермионами (электронами, протонами и т. д.) их общее число имеет определенное значение (мы не рассматриваем взаимодействие данной системы с частицами большой энергии). Следовательно, волновые функции, описывающие состояния такой системы, должны быть собственными функциями оператора суммарного числа частиц, соответствующими собственному значению N, т. е. должно выполняться равенство

$$N = \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi)\,\hat{\Psi}(\xi)\,d\xi \qquad (86,13)$$

для всех состояний рассматриваемой системы.

Операторы любых других физических величин системы фермионов получаются из операторов координатного представления по следующим правилам: если оператор $\hat{F}$ в координатном представлении изображается суммой операторов $\hat{F}(\xi)$, действующих на координаты каждого электрона в отдельности, то этот оператор в представлении вторичного квантования имеет вид

$$\hat{F} = \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi)\,\hat{F}(\xi)\,\hat{\Psi}(\xi)\,d\xi.$$

Подставляя далее в это выражение значение $\hat{\Psi}(\xi)$ из (86,12), находим оператор $\hat{F}$ в представлении чисел заполнения

$$\hat{F} = \sum_{s,l} a_s^\dagger a_l \langle s|\hat{F}|l\rangle, \qquad (86,14)$$

где

$$\langle s|\hat{F}|l\rangle \equiv \int \varphi_s^*(\xi)\, F(\xi)\, \varphi_l(\xi)\, d\xi$$

— матричные элементы оператора координатного представления; $\varphi_l(\xi)$ — собственные функции оператора $H(\xi)$.

Если оператор $\hat{g}$ в координатном представлении выражается суммой

$$\hat{g} = \sum_{1 \leqslant \nu_1 < \nu_2 < \ldots < \nu_p \leqslant N} \hat{g}(\nu_1 \nu_2 \ldots \nu_p)$$

операторов, действующих на координаты p-фермионов, то этот оператор в представлении чисел заполнения имеет вид

$$\hat{g} = \frac{1}{p!} \sum \alpha_{s_1}^\dagger \alpha_{s_2}^\dagger \ldots \alpha_{s_p}^\dagger \alpha_{s_p'} \ldots \alpha_{s_1'} \langle s_1 s_2 \ldots s_p | \hat{g} | s_p' \ldots s_1' \rangle,$$

где

$$\langle s_1 s_2 \ldots s_p | \hat{g} | s_p' \ldots s_1' \rangle =$$

$$= \int \varphi_{s_1}^*(\xi_1) \ldots \varphi_{s_p}^*(\xi_p)\, \hat{g}(\xi_1 \ldots \xi_p)\, \varphi_{s_p'}(\xi_p) \ldots \varphi_{s_1'}(\xi_1)\, d\xi_1 \ldots d\xi_p.$$

Итак, в системе фермионов операторы физических величин выражаются через ферми-операторы увеличения $\alpha_s^\dagger$ и уменьшения α_s числа частиц в одночастичных состояниях s такими же формулами, как в системах бозонов операторы физических величин выражались через бозе-операторы $\hat{a}^+$ и $\hat{a}$ (см. (86,14), (86,15)). Если система состоит из фермионов разного сорта, то каждому типу фермионов сопоставляется свой оператор $\hat{\Psi}$ и свои операторы рождения и уничтожения, которые действуют на числа заполнения фермионов данного сорта. Операторы $\hat{\Psi}$, относящиеся к разным сортам фермионов, антикоммутируют между собой. Если в системе имеются фермионы и бозоны, то операторы фермионов коммутируют с операторами бозонов.

Основное состояние системы N невзаимодействующих одинаковых фермионов соответствует состоянию, при котором N состояний $s_1, s_2, \ldots, s_N$ наименьшей энергии заполнены электронами, а остальные состояния свободны. Наибольшая энергия ε_F уровней, занятых в основном состоянии, называется *энергией Ферми*. Основное состояние системы будет соответствовать состоянию, при котором все уровни s с энергией $\varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F$ заполнены фермионами, а уровни с энергией $\varepsilon_s > \varepsilon_F$ свободны. Волновая функция основного состояния с точностью до знакового множителя определяется выражением

$$\Phi_0 = \prod_{s(<F)} \alpha_s^\dagger |0\rangle, \qquad (86,15)$$

где в произведении участвуют все состояния s с энергией $\varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F$; $|0\rangle$ — волновая функция состояния, в котором нет частиц ни на одном уровне. Очевидно, что функция (86,15) удовлетворяет условию

$$\langle \Phi_0 | \sum_{s(<F)} a_s^\dagger a_s | \Phi_0 \rangle = N, \tag{86,16}$$

где N — общее число фермионов. Сумма $\sum_{s(<F)}$ здесь и в дальнейшем обозначает суммирование по всем состояниям с энергией $\varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F$. Полная энергия системы фермионов в основном состоянии (нулевая энергия) определяется равенством

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \sum_{s(<F)} a_s^\dagger a_s \varepsilon_s | \Phi_0 \rangle = \sum_{s(<F)} \varepsilon_s. \tag{86,17}$$

Состояние слабо возбужденных систем, состоящих из большого числа фермионов, мало отличается от состояния Φ_0. Изменение начального состояния сводится к освобождению некоторых уровней с энергией $\varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F$ и заполнению соответствующего числа уровней с энергией $\varepsilon_s > \varepsilon_F$. Состояния остальных фермионов остаются при этом неизменными. Поэтому слабо возбужденные состояния системы невзаимодействующих фермионов можно характеризовать указанием состояний частиц с энергией $\varepsilon_s > \varepsilon_F$ и освободившихся состояний — «дырок» при $\varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F$. Такое описание системы одинаковых фермионов называют *«дырочным представлением»*.

В дырочном представлении состояние Φ_0 (86,15) называют *«вакуумным состоянием»*. Вакуумное состояние обладает нулевой энергией E_0 (86,17), от которой можно отсчитывать энергию возбуждения. Возбуждение системы соответствует рождению пары частиц — частицы в состоянии s ($\varepsilon_s > \varepsilon_F$) и «дырки» в состоянии s' ($\varepsilon_{s'} \leqslant \varepsilon_F$). Другие состояния возбуждения характеризуются рождением нескольких пар частиц. Переход системы из состояний большей энергии в состояния меньшей энергии соответствует «аннигиляции» пар. Чтобы описать такие процессы, введем наряду с ферми-операторами $a_s^\dagger$, a_s (при $\varepsilon_s > \varepsilon_F$) новые операторы $\beta_s^\dagger$, β_s ($\varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F$) рождения и уничтожения «дырок» в состоянии s. Пусть состояние s характеризуется импульсом $\boldsymbol{p}$ и проекцией спина σ, тогда уничтожение частицы в состоянии s эквивалентно рождению дырки в состоянии $-\boldsymbol{p}$, $-\sigma$, которые мы будем кратко обозначать «$-s$». Следовательно, операторы рождения и уничтожения дырок связаны с операторами частиц соотношениями

$$\beta_s^\dagger = a_{-s}, \quad \beta_s = a_{-s}^\dagger, \quad \text{если} \quad \varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F. \tag{86,18}$$

Естественно, что операторы β_s и $\beta_s^\dagger$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\{\beta_s, \beta_l^\dagger\} = \delta_{sl},$$

антикоммутаторы между другими комбинациями операторов β_s и между операторами β_s и операторами α_s равны нулю.

Вакуумное состояние в дырочном представлении определяется условиями

$$\alpha_s \Phi_0 = 0 \quad (\text{если } \varepsilon_s > \varepsilon_F); \quad \beta_s \Phi_0 = 0 \quad (\text{если } \varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F).$$

Операторы поля (86,12) в дырочном представлении принимают вид (энергия одночастичных состояний отсчитывается от ε_F)

$$\hat{\Psi}(\xi, t) = \sum_{s(>F)} \alpha_s \varphi_s e^{-i\Omega_s t} + \sum_{s(\leqslant F)} \beta_s^\dagger \varphi_s e^{i\Omega_s t}, \qquad (86,19)$$

где первое суммирование выполняется по всем состояниям с $\varepsilon_s > \varepsilon_F$, а второе — по всем состояниям с $\varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F$;

$$\hbar\Omega_s = \begin{cases} \varepsilon_s - \varepsilon_F, & \text{если } \varepsilon_s > \varepsilon_F; \\ \varepsilon_F - \varepsilon_s, & \text{если } \varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F. \end{cases}$$

Подставляя (86,19) в (86,13) и учитывая перестановочные соотношения для операторов β_s, находим

$$N = \sum_{s(>F)} \alpha_s^\dagger \alpha_s - \sum_{s(\leqslant F)} (\beta_s^\dagger \beta_s - 1).$$

Принимая во внимание, что $\sum_{s(\leqslant F)} 1 = N$, преобразуем полученное равенство к виду

$$\sum_{s(>F)} \alpha_s^\dagger \alpha_s = \sum_{s(\leqslant F)} \beta_s^\dagger \beta_s.$$

Следовательно, в дырочном представлении число частиц всегда равно числу «дырок». Другими словами, частицы и «дырки» рождаются и исчезают парами.

Чтобы определить оператор энергии в дырочном представлении, подставим (86,19) в (86,11) и учтем равенства

$$H(\xi)\varphi_s = (\varepsilon_F + \hbar\Omega_s)\varphi_s, \quad \text{если} \quad \varepsilon_s > \varepsilon_F;$$
$$H(\xi)\varphi_s = (\varepsilon_F - \hbar\Omega_s)\varphi_s, \quad \text{если} \quad \varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F.$$

Тогда получаем

$$H = \sum_{s(>F)} (\hbar\Omega_s + \varepsilon_F)\alpha_s^\dagger \alpha_s + \sum_{s(\leqslant F)} (\hbar\Omega_s - \varepsilon_F)\beta_s^\dagger \beta_s + E_0.$$

Если учесть, что частица и «дырка» всегда рождаются парами и отсчитывать энергию системы от энергии E_0 ее основного со-

стояния, то оператор энергии можно преобразовать к виду

$$H = \sum_{s(>F)} \hbar\Omega_s \alpha_s^\dagger \alpha_s + \sum_{s(\leqslant F)} \hbar\Omega_s \beta_s^\dagger \beta_s. \qquad (86,20)$$

Следовательно, рождение пары — частицы в состоянии s и «дырки» в состоянии s' — увеличивает энергию системы на величину

$$\hbar(\Omega_s + \Omega_{s'}).$$

Все формулы этого параграфа сохраняют свой вид, если считать, что операторы $H(\xi)$ и функции $\varphi_s(\xi)$ заданы в импульсном представлении. Тогда ξ определяет компоненты импульса частицы и спиновую переменную. Импульсное представление удобно, если собственные функции одночастичного оператора Гамильтона изображаются плоскими волнами.

Предыдущие формулы относились к случаю, когда одночастичные состояния определялись движением фермионов во внешнем поле (поле ядра и т. д.). Рассмотрим теперь частный случай, когда оператор $H(\xi)$ имеет собственные значения $\varepsilon_s = \hbar^2 k^2/(2m)$ и собственные функции $\varphi_s = \varphi_{k\sigma} = V^{-1/2} e^{ikr} \chi_\sigma$, где χ_σ — спиновая функция; σ — проекция спина. В этом случае состояние системы характеризуется значениями k и σ. Оператор Гамильтона системы в представлении чисел заполнения тогда имеет вид

$$H = \sum_{k,\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \alpha_{k\sigma}^\dagger \alpha_{k\sigma}. \qquad (86,21)$$

Оператор числа частиц

$$\hat{N} = \sum_{k,\sigma} \alpha_{k\sigma}^\dagger \alpha_{k\sigma}. \qquad (86,22)$$

Состояние системы с постоянным числом частиц описывается только собственными функциями оператора $\hat{N}$, соответствующими собственному значению N, т. е. собственными функциями, которые удовлетворяют уравнению

$$N\Phi = \sum_{k\sigma} \alpha_{k\sigma}^\dagger \alpha_{k\sigma} \Phi. \qquad (86,23)$$

Чтобы не вводить дополнительного условия (86,23), можно воспользоваться известным приемом статистической физики и ввести параметр μ, имеющий размерность энергии и играющий роль *химического потенциала*. Тогда вместо оператора (86,21) следует рассматривать оператор

$$H' = H - \mu\hat{N} = \sum_{k,\sigma} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \alpha_{k\sigma}^\dagger \alpha_{k\sigma}.$$

Переход к новому оператору H' эквивалентен тому, что все

одночастичные энергии отсчитываются от значения μ. Химический потенциал определяется из условия $\langle N\rangle = N$. Для невзаимодействующих электронов химический потенциал равен энергии Ферми.

§ 87*. Системы фермионов, взаимодействующих парными силами. Каноническое преобразование Боголюбова

Рассмотренный в § 86 случай систем невзаимодействующих фермионов представляет только методический интерес, так как свойства реальных систем определяются взаимодействием фермионов между собой и внешними полями, порождаемыми другими частицами. Поэтому представляет интерес исследование систем фермионов, взаимодействующих между собой.

Предположим, что взаимодействие между фермионами определяется парными силами, тогда оператор Гамильтона систем N фермионов можно записать в виде

$$H(\xi_1 \ldots \xi_N) = \sum_{i=1}^{N} H(\xi_i) + \sum_{i<j} W(\xi_i \xi_j).$$

Переход к представлению вторичного квантования соответствует замене оператора $H(\xi_1 \ldots \xi_N)$ оператором

$$H = \int \hat{\Psi}^+(\xi) H(\xi) \hat{\Psi}(\xi)\, d\xi + \\ + \frac{1}{2}\int \hat{\Psi}^+(\xi)\hat{\Psi}^+(\xi') W(\xi\xi')\hat{\Psi}(\xi')\hat{\Psi}(\xi)\, d\xi\, d\xi', \quad (87{,}1)$$

где операторы поля удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\left.\begin{aligned} \{\hat{\Psi}(\xi), \hat{\Psi}(\xi')\} = \{\hat{\Psi}^+(\xi), \hat{\Psi}^+(\xi')\} = 0, \\ \{\hat{\Psi}(\xi), \Psi^+(\xi')\} = \delta(\xi - \xi'). \end{aligned}\right\} \quad (87{,}2)$$

Переход к представлению чисел заполнения состоит в разложении операторов поля $\hat{\Psi}(\xi)$ по полной ортонормированной системе функций $\varphi_s(\xi)$. Если

$$\hat{\Psi}(\xi) = \sum_s a_s \varphi_s(\xi), \quad (87{,}3)$$

то операторы a_s удовлетворяют перестановочным соотношениям $\{a_s, a_l^+\} = \delta_{sl}$, антикоммутаторы остальных комбинаций a_s и a_l^+ равны нулю. В качестве ортонормированной системы функций $\varphi_s(\xi)$ удобно взять собственные функции оператора $H(\xi)$. Если $[\hat{H}(\xi) - \varepsilon_s]\varphi_s(\xi) = 0$, то, подставляя (87,3) в (87,1), находим оператор Гамильтона в представлении чисел заполнения

$$H = \sum_s \varepsilon_s a_s^+ a_s + \frac{1}{2}\sum_{slpq} a_s^+ a_l^+ a_p a_q \langle sl|W|pq\rangle, \quad (87{,}4)$$

где

$$\langle sl|W|pq\rangle = \int \varphi_s^*(\xi)\,\varphi_l^*(\xi')\,W(\xi\xi')\,\varphi_p(\xi')\,\varphi_q(\xi)\,d\xi\,d\xi'. \quad (87,4а)$$

Оператор суммарного числа частиц в системе определяется равенством

$$\hat{N} = \int \hat{\Psi}^\dagger(\xi)\,\hat{\Psi}(\xi)\,d\xi = \sum_s a_s^\dagger a_s. \quad (87,5)$$

В системах, состоящих из устойчивых частиц (электроны, протоны и т. д.), полное число частиц в системе должно быть постоянным. Чтобы не вводить дополнительного условия постоянства числа частиц $N = \sum_s a_s^\dagger a_s$, введем химический потенциал μ. Добавляя в оператор (87,4) член $-\mu\sum_s a_s^\dagger a_s$, мы получим новый оператор

$$H = \sum_s (\varepsilon_s - \mu)\,a_s^\dagger a_s + \frac{1}{2}\sum_{slpq} a_s^\dagger a_l^\dagger a_p a_q \langle sl|W|pq\rangle. \quad (87,6)$$

Химический потенциал μ определяется из условия

$$N = \langle|\sum_s a_s^\dagger a_s|\rangle.$$

В основном состоянии системы при отсутствии взаимодействия ($W = 0$) все одночастичные состояния с энергией $\varepsilon_s \leqslant \varepsilon_F$ заполнены, а состояния $\varepsilon_s > \varepsilon_F$ свободны, и химический потенциал $\mu = \varepsilon_F$, где ε_F — энергия Ферми.

Для большей конкретности предположим, что система состоит из ферми-частиц, имеющих спин $1/2$ и оператор $H(\xi)$, определяющий одночастичные состояния, имеет собственные значения $\hbar^2k^2/(2m)$. Тогда одночастичные состояния определяются волновыми функциями

$$\varphi_s \equiv \varphi_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{V}}\,e^{ikr}\chi_\sigma,$$

где χ_σ — спиновая функция. Индекс σ принимает два значения $\pm 1/2$. Предположим далее, что взаимодействие между двумя фермионами зависит только от расстояния между ними, не зависит от ориентации их спинов и обладает малым радиусом действия, т. е. положим $W(\xi, \xi') = W(|r_1 - r_2|)$. Матричные элементы, входящие в (87,6) тогда будут равны

$$\langle s_1' s_2'|W|s_2 s_1\rangle = -\frac{v(|k_1' - k_1|)}{V}\,\delta_{\sigma_2'\sigma_2}\,\delta_{\sigma_1'\sigma_1}\,\Delta(k_2' - k_2 + k_1' - k_1), \quad (87,7)$$

где функция Δ, определенная (85,4), учитывает закон сохранения импульса. Она отлична от нуля только при $k_2 + k_1 = k_2' + k_1'$;

$$v_{kk'} \equiv v(k_1' - k_1) = \frac{-4\pi}{|k_1' - k_1|} \int_0^\infty W(\rho)\, \rho \sin\{|k_1' - k_1|\rho\}\, d\rho \quad (87,8)$$

— действительная функция, зависящая от абсолютной величины вектора $k_1' - k_1$. Эта функция является фурье-представлением энергии взаимодействия двух фермионов. Знак в (87,8) выбран так, чтобы притяжению соответствовали положительные значения $v_{kk'}$. Учитывая (87,7), находим явное выражение оператора Гамильтона для случая, когда силы взаимодействия не зависят от спинов

$$H = \sum_{k\sigma} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} - \frac{1}{2V} \sum_{(k_2 + k_1 = k_2' + k_1')} v_{kk'} a_{k_1\sigma_1}^\dagger a_{k_2\sigma_2}^\dagger a_{k_2\sigma_2} a_{k_1\sigma_1}. \quad (87,9)$$

Во второй сумме суммирование выполняется по σ_1, σ_2 и по всем значениям $k_1, \ldots, k_2'$, удовлетворяющим закону сохранения импульсов, указанному в скобках под суммой.

Если W имеет конечный радиус действия, меньший средней длины волны относительного движения пары фермионов, то это взаимодействие проявляется только между фермионами с антипараллельными спинами. Фермионы с параллельными спинами не будут сближаться до расстояний, где проявляется взаимодействие. В этом случае в (87,9) надо положить $\sigma_2 = -\sigma_1$. Выделим далее во второй сумме (87,9) члены $k_2 + k_1 = k_2' + k_1' = 0$. Тогда можно написать

$$H = H_0 + H',$$

где H' содержит все произведения четырех ферми-операторов для которых $k_2 + k_1 = k_2' + k_1' \neq 0$;

$$H_0 = \sum_{k\sigma} e(k)\, a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} - \frac{1}{2V} \sum_{kk'\sigma} v_{kk'} a_{k'\sigma}^\dagger a_{-k',\,-\sigma}^\dagger a_{-k,\,-\sigma} a_{k\sigma};$$

здесь $e(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu$; $v_{kk'}$ — фурье-представление энергии взаимодействия двух фермионов.

Слагаемые, отличающиеся только значениями σ, дают одинаковый вклад в суммы оператора H_0, поэтому можно написать

$$H_0 = 2 \sum_k e(k)\, a_{k\,1/2}^\dagger a_{k\,1/2} - \frac{1}{V} \sum_{kk'} v_{kk'} a_{k'\,1/2}^\dagger a_{-k',\,-1/2}^\dagger a_{-k,\,-1/2} a_{k\,1/2}. \quad (87,10)$$

Для исследования спектра собственных значений оператора (87,10) проведем каноническое преобразование ферми-операторов, предложенное Боголюбовым:

$$\left.\begin{aligned} a_{k\,1/2} &= u_k A_{k0} + v_k A^\dagger_{k1}, \\ a_{+k,\,-1/2} &= u_k A_{k1} - v_k A^\dagger_{k0}, \end{aligned}\right\} \tag{87,11}$$

где u_k и v_k — вещественные функции, симметричные относительно преобразования $k \to -k$ и удовлетворяющие соотношению

$$u_k^2 + v_k^2 = 1. \tag{87,12}$$

При выполнении условия (87,12) новые операторы A_{k0} и A_{k1} удовлетворяют обычным перестановочным соотношениям для ферми-операторов.

Переходя с помощью (87,11) к новым ферми-операторам, преобразуем (87,10) к виду

$$H_0 = E_0 + H_0^0 + H_1 + H_2, \tag{87,13}$$

где

$$E_0 = 2\sum_k e(k) v_k^2 - \frac{1}{V}\sum_{kk'} v_{kk'} u_{k'} v_{k'} u_k v_k \tag{87,14}$$

— постоянное слагаемое, не зависящее от ферми-операторов и соответствующее энергии основного состояния;

$$H_0^0 = \sum_k \left\{ e(k)\left[u_k^2 - v_k^2\right] + \right.$$
$$\left. + \frac{2u_k v_k}{V}\sum_{k'} v_{kk'} u_{k'} v_{k'} \right\} \left(A^\dagger_{k0} A_{k0} + A^\dagger_{k1} A_{k1}\right) \tag{87,15}$$

— диагональная часть оператора Гамильтона;

$$H_1 = \sum_k \left\{ 2e(k) u_k v_k - \frac{1}{V}\left(u_k^2 - v_k^2\right)\sum_{k'} v_{kk'} u_{k'} v_{k'} \right\} \left(A^\dagger_{k0} A^\dagger_{k1} + A_{k1} A_{k0}\right) \tag{87,16}$$

— недиагональная часть оператора Гамильтона, содержащая произведения только двух ферми-операторов. Оператор H_2 содержит произведения четырех новых ферми-операторов. Для возбужденных состояний малой энергии порядок величины H_2 значительно меньше остальных членов, поэтому H_2 можно опустить.

До сих пор вещественные функции u_k и v_k канонического преобразования были произвольными при условии выполнения равенства (87,12). Выберем теперь эти функции таким образом,

чтобы обратить в нуль оператор (87,16). Для этого достаточно потребовать, чтобы выполнялось равенство

$$2e(\boldsymbol{k})\,u_{\boldsymbol{k}}v_{\boldsymbol{k}}=\frac{1}{V}\left(u_{\boldsymbol{k}}^2-v_{\boldsymbol{k}}^2\right)\sum_{\boldsymbol{k}'}\nu_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}u_{\boldsymbol{k}'}v_{\boldsymbol{k}'}. \tag{87,17}$$

Легко убедиться, что (87,17) является одновременно условием минимума энергии основного состояния (87,14) при дополнительном равенстве (87,12). Введем обозначение

$$\Delta_{\boldsymbol{k}}\equiv\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}'}u_{\boldsymbol{k}'}v_{\boldsymbol{k}'}\nu_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}; \tag{87,18}$$

тогда из (87,17) и (87,12) можно выразить $u_{\boldsymbol{k}}$ и $v_{\boldsymbol{k}}$ через $e(\boldsymbol{k})$ и $\Delta_{\boldsymbol{k}}$:

$$u_{\boldsymbol{k}}^2=\frac{1}{2}\left[1+\frac{e(\boldsymbol{k})}{\sqrt{\Delta_{\boldsymbol{k}}^2+e^2(\boldsymbol{k})}}\right],\quad v_{\boldsymbol{k}}^2=\frac{1}{2}\left[1-\frac{e(\boldsymbol{k})}{\sqrt{\Delta_{\boldsymbol{k}}^2+e^2(\boldsymbol{k})}}\right]. \tag{87,19}$$

Подставив полученные выражения в (87,17), находим уравнение, определяющее величину $\Delta_{\boldsymbol{k}}$,

$$\Delta_{\boldsymbol{k}}=\frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{k}'}\frac{\nu_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\Delta_{\boldsymbol{k}'}}{\sqrt{\Delta_{\boldsymbol{k}'}^2+e^2(\boldsymbol{k}')}}. \tag{87,20}$$

Уравнение (87,20) имеет сложный вид. Значение $\Delta_{\boldsymbol{k}}$ зависит от спектра энергий $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ одночастичных состояний без взаимодействия, отсчитанных относительно химического потенциала μ и функций $\nu_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$, определяемых силами взаимодействия между двумя фермионами.

Подставляя значения (87,18) и (87,19) в (87,15), можно преобразовать диагональную часть оператора Гамильтона к виду

$$H_0^0=\sum_{\boldsymbol{k}}\sqrt{e^2(\boldsymbol{k})+\Delta_{\boldsymbol{k}}^2}\,(A_{\boldsymbol{k}0}^{\dagger}A_{\boldsymbol{k}0}+A_{\boldsymbol{k}1}^{\dagger}A_{\boldsymbol{k}1}). \tag{87,21}$$

Таким образом, вследствие взаимодействия между фермионами спектр элементарных возбуждений определяется величиной

$$E(\boldsymbol{k})=\sqrt{e^2(\boldsymbol{k})+\Delta_{\boldsymbol{k}}^2}. \tag{87,22}$$

Каждому значению импульса $\hbar\boldsymbol{k}$ соответствуют два типа элементарных возбуждений системы фермионов, характеризуемые собственными функциями новых операторов чисел заполнения

$$A_{\boldsymbol{k}0}^{\dagger}A_{\boldsymbol{k}0}|n_{\boldsymbol{k}0}\rangle=n_{\boldsymbol{k}0}|n_{\boldsymbol{k}0}\rangle\quad\text{и}\quad A_{\boldsymbol{k}1}^{\dagger}A_{\boldsymbol{k}1}|n_{\boldsymbol{k}1}\rangle=n_{\boldsymbol{k}1}|n_{\boldsymbol{k}1}\rangle.$$

Состояния $|n_{\boldsymbol{k}0}\rangle$ и $|n_{\boldsymbol{k}1}\rangle$ имеют соответственно энергии $E(\boldsymbol{k})n_{\boldsymbol{k}0}$ и $E(\boldsymbol{k})n_{\boldsymbol{k}1}$.

Изменение одночастичного спектра, т. е. разность $e(k) - E(k)$, определяется величиной Δ_k, которая является корнем уравнения (87,20). Перейдем к исследованию этого уравнения. Прежде всего легко видеть, что уравнение (87,20) имеет тривиальное решение: $\Delta_k = 0$, или $u_k v_k = 0$. Выберем это решение в виде

$$\left.\begin{aligned} u_k &= 1, \quad v_k = 0, \quad \text{если} \quad e(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu > 0; \\ u_k &= 0, \quad v_k = 1, \quad \text{если} \quad e(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu < 0. \end{aligned}\right\} \tag{87,23}$$

Чтобы определить физический смысл полученных решений, рассмотрим каноническое преобразование, обратное (87,11):

$$\left.\begin{aligned} A_{k0} &= u_k \alpha_{k\,1/2} - v_k \alpha^+_{-k,\,-1/2}; \\ A_{k1} &= u_k \alpha_{-k,\,-1/2} + v_k \alpha^+_{k\,1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{87,24}$$

При значениях (87,23) вне сферы Ферми ($e(k) > 0$) операторы $A_{k0} = \alpha_{k\,1/2}$, $A_{k1} = \alpha_{-k,\,-1/2}$ уничтожают фермионы соответственно определяющим максимальный импульс $p_F = \hbar k_0$ сферы Ферми. ($e(k) < 0$) эти операторы равны $A_{k0} = -\alpha^+_{-k,\,-1/2}$, $A_{k1} = \alpha^+_{k\,1/2}$, следовательно, они соответствуют рождению фермионов, или уничтожению «дырок» в состояниях $(-k, -1/2)$ и $(k\,1/2)$. Таким образом, преобразование (87,24) при значениях (87,23) эквивалентно переходу к дырочному представлению, рассмотренному в § 86. Энергия новых одночастичных состояний при этом всегда положительна: $E(k) = \sqrt{e^2(k)}$ (в соответствии с (86,20)).

При достаточно больших силах притяжения, когда выполняется неравенство

$$\frac{1}{2V} \sum \frac{\nu_{kk'}}{|e(k')|} > 1,$$

наряду с тривиальным решением уравнения (87,20) имеется нетривиальное решение, при котором $\Delta_k \neq 0$. Вычислим значение Δ_k для случая, когда можно предположить, что функция $\nu_{kk'}$ равна постоянному значению ν, если k и k' лежат внутри интервала $k_0 - q$, $k_0 + q$, и равна нулю, когда k и k' лежат вне этого интервала. Тогда, согласно (87,18), значение Δ_k равно постоянному Δ для k, находящемуся в том же интервале, и уравнение (87,20) принимает вид

$$1 = \frac{\nu}{2V} \sum_{(k_0 - q \leqslant k \leqslant k_0 + q)} [\Delta^2 + e^2(k)]^{-1/2}.$$

Если Δ больше расстояния между соседними уровнями $e(k)$, то сумму можно заменить интегралом, используя равенство

$$\sum_k \ldots = V(2\pi)^{-3} \int \ldots d^3k.$$

Полагая $\mu = \hbar^2 k_0^2/(2m)$, имеем

$$e(k) \approx \frac{\hbar^2 k_0 (k - k_0)}{m}.$$

Далее

$$d^3k = 4\pi k_0^2 dk.$$

Теперь можно написать

$$1 = \frac{\nu k_0^2}{4\pi^2} \int_{-q}^{q} \left[\Delta^2 + \left(\frac{\hbar^2 k_0}{m} \xi\right)^2\right]^{-1/2} d\xi.$$

Вычисляя интеграл и разрешая полученное уравнение относительно Δ, находим

$$\Delta = \frac{2\hbar^2 k_0 q}{m} \frac{e^{-D/\nu}}{1 - e^{-D/\nu}}, \quad D \equiv \frac{2\pi^2\hbar^2}{mk_0}. \tag{87,25}$$

Непосредственно из (87,25) следует, что это выражение нельзя получить путем вычисления эффекта взаимодействия между фермионами методом теории возмущений. Теория возмущений дает поправки к энергии в виде степеней малой энергии взаимодействия ν, а величина Δ стремится к нулю как $\exp(-D/\nu)$ и при значениях $\nu \approx 0$ не может быть разложена в ряд.

Перейдем к выяснению физического смысла величины Δ. Для этого выразим энергию основного состояния E_0 через Δ. Подставляя (87,18) и (87,19) в (87,14), находим

$$E_0 = \sum_k \frac{e(k)\left[\sqrt{e^2(k) + \Delta_k^2} - e(k)\right] - \frac{1}{2}\Delta_k^2}{\sqrt{e^2(k) + \Delta_k^2}}.$$

Если $\Delta = 0$, то $E_0 = 0$ и функции канонического преобразования сводятся к (87,23) для тривиального решения уравнения (87,20). Если $\Delta \neq 0$, то $E_0 < 0$. Таким образом, при $\Delta \neq 0$ нетривиальные решения (87,20) энергетически выгоднее тривиальных.

Возбужденные состояния системы соответствуют «рождению» квазичастиц, зависимость энергии которых от импульса определяется формулой (87,22). Последнюю при $\mu = \hbar^2 k_0^2/(2m)$ можно записать в виде

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m}\left[(k^2 - k_0^2)^2 + \left(\frac{2m\Delta_k}{\hbar^2}\right)^2\right]^{1/2}. \tag{87,26}$$

При больших разностях $k^2 - k_0^2$ зависимость энергии квазичастиц от импульса такова же, как для свободных частиц с массой m. Однако при приближении $|k|$ к значению k_0 ($\hbar k_0$ — граничный импульс сферы Ферми) энергия возбуждения стремится не к нулю, а к конечному пределу

$$\lim E(k) = \Delta_{k_0} \quad \text{при} \quad |k| \to k_0.$$

Следовательно, величина Δ_{k_0} определяет разность энергии между основным и первым возбужденным состоянием системы фермионов. Если $\Delta k_0 \neq 0$, то говорят, что в спектре элементарных возбуждений системы фермионов имеется *энергетическая щель*. В связи с этим возникает определенная устойчивость возбужденных состояний по отношению к внешним воздействиям, которая и обусловливает явление сверхпроводимости. Система может отдавать и получать энергию порциями, не меньшими Δ_{k_0}.

При $\Delta_k \neq 0$ функции (87,19) канонического преобразования одновременно отличны от нуля, следовательно, новые фермионы-операторы $A^\dagger$ и A, соответствующие рождению и уничтожению квазичастиц (кванты элементарных возбуждений), относятся к состояниям, являющимся суперпозицией фермионных и дырочных состояний системы невзаимодействующих частиц. Другими словами, элементарные возбуждения, относящиеся к значению $\Delta_k \neq 0$, являются коллективными возбуждениями. Тривиальному решению $\Delta_k = 0$ уравнения (87,20) соответствует другое — «нормальное» основное состояние с большей энергией, от которого непосредственно начинается непрерывный (для бесконечно большой системы) спектр возбужденных состояний.

Рассмотренный выше эффект появления щели в спектре возбужденных состояний системы, согласно (87,10), связан с взаимодействием фермионов в состояниях с противоположными импульсами. Такое взаимодействие называют *эффектом спаривания*.

В заключение этого параграфа рассмотрим вопрос о вычислении химического потенциала системы взаимодействующих фермионов в основном состоянии. Химический потенциал основного состояния определяется из условия

$$N = \langle \Phi_0 | \hat{N} | \Phi_0 \rangle, \tag{87,27}$$

где N — число частиц в системе; Φ_0 — функция основного состояния системы, соответствующего отсутствию квазичастиц в системе, т. е. Φ_0 удовлетворяет равенствам

$$A_{k0}\Phi_0 = A_{k1}\Phi_0 = 0.$$

Чтобы использовать (87,27) для определения химического потенциала, выразим оператор числа частиц $\hat{N} = 2\sum_k \alpha^\dagger_{k1/2}\alpha_{k1/2}$ че-

рез новые операторы с помощью преобразования (87,11), тогда получим

$$\hat{N} = \sum_k \{2v_k^2 + (u_k^2 - v_k^2)(A_{k1}^\dagger A_{k1} + A_{k0}^\dagger A_{k0}) + \\ + 2u_k v_k (A_{k0}^\dagger A_{k1}^\dagger + A_{k0} A_{k1})\}.$$

Подставляя это выражение в (87,27) и используя (87,19), находим уравнение, определяющее μ,

$$N = \sum_k 2v_k^2 = \sum_k \left[1 - \frac{e(k)}{\sqrt{e^2(k) + \Delta_k^2}}\right], \qquad (87{,}28)$$

где

$$e(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k_0^2).$$

Если $\Delta_k = 0$, то (87,28) сводится к равенству

$$N = \sum_k \left(1 - \frac{e(k)}{|e(k)|}\right). \qquad (87{,}29)$$

Учитывая, что

$$\left(1 - \frac{e(k)}{|e(k)|}\right) = \begin{cases} 0, & \text{если } k > k_0, \\ 2, & \text{если } k \leqslant k_0, \end{cases}$$

мы убедимся, что равенство (87,29) совпадает с равенством, определяющим максимальный импульс $p_F = \hbar k_0$ сферы Ферми. Следовательно, при $\Delta_k = 0$ химический потенциал

$$\mu = \frac{p_F^2}{2m} = \varepsilon_F$$

совпадает с энергией Ферми.

Если $\Delta_k \neq 0$, то, заменяя в (87,28) сумму интегралом, получим равенство

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \left(1 - \frac{k^2 - k_0^2}{\sqrt{(k^2 - k_0^2)^2 + \left(\frac{2m\Delta_k}{\hbar^2}\right)^2}}\right) k^2 dk,$$

определяющее величину k_0, а следовательно, и $\mu = \hbar^2 k_0^2/(2m)$, через плотность частиц в системе N/V и значения Δ_k.

§ 88*. Взаимодействие электронов с фононами металла и микроскопическая теория сверхпроводимости

Микроскопическая теория сверхпроводимости была создана только в последнее время работами Купера, Бардина, Шриффера [78, 79] и Боголюбова [80]. Мы рассмотрим здесь только основные идеи теории, которые иллюстрируют важность взаимо-

действия электронов металла с колебаниями ионов, т. е. взаимодействие системы фермионов с системой бозонов.

Сопротивление металлов обусловлено взаимодействием электронов с фононами решетки, которое приводит к рассеянию электронов. Фрелих [81] еще в 1950 г. высказал идею о том, что и сверхпроводимость металла также обусловлена взаимодействием электронов с фононами решетки. В работах [78, 79, 80] было показано, что такое взаимодействие при некоторых условиях приводит к наличию в спектре возбужденных состояний электронов энергетической щели над основным состоянием. В связи с этим возникает устойчивость возбужденных состояний, соответствующих прохождению тока через металл, что и приводит к сверхпроводимости.

В идеальной решетке (неподвижно закрепленные ионы в узлах решетки) движение электрона в зоне проводимости определяется блоховской функцией

$$\varphi_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr} u_k(r)\,\chi_\sigma, \tag{88,1}$$

которая представляет плоскую волну, модулированную функцией $u_k(r)$, удовлетворяющей условию периодичности $u_k(r) = u_k(r+n)$, где n — вектор решетки. Явный вид этой функции нам далее не потребуется, k — волновой вектор.

Электронная волновая функция всего металла, содержащего N электронов проводимости в объеме V, является антисимметризованным произведением N функций (88,1). Основное состояние соответствует заполнению электронами нижайших блоховских состояний, т. е. заполнению состояний, лежащих в области k-пространства внутри поверхности Ферми. Будем предполагать, что эта поверхность лежит далеко от границы зоны и изотропна, т. е. представляет собой сферу радиуса k_0. При возбуждении электроны из состояний $k < k_0$ переходят в состояния $k > k_0$.

Если ε_k — энергия состояния электрона с квазиимпульсом $\hbar k$, то в представлении вторичного квантования оператор Гамильтона системы электронов (с точностью до постоянного слагаемого) имеет вид

$$H_0 = \sum_{k,\,\sigma} \varepsilon_k a^\dagger_{k\sigma} a_{k\sigma}, \tag{88,2}$$

где $a^\dagger_k$ и a_k — ферми-операторы рождения и уничтожения квазичастиц.

Для определения оператора взаимодействия электронов с фононами решетки учтем, что при смещении иона, занимающего n-е место в решетке, на величину ξ_n энергия взаимодействия электрона с решеткой $\sum_n W(r-n)$ — изменяется на величину

$\sum_n \xi_n \{\nabla_n W(r-n)\}$. Следовательно, в представлении вторичного квантования оператор электрон-фононного взаимодействия можно написать в виде

$$H_{\text{вз}} = \int \hat{\Psi}^+(r) \sum_n \hat{\xi}_n \{\nabla_n W(r-n)\} \hat{\Psi}(r)\, dr =$$

$$= -\int \hat{\Psi}^+(r) \sum_n W(r-n)(\nabla_n \hat{\xi}_n) \hat{\Psi}(r)\, d^3r, \quad (88,3)$$

где $\hat{\Psi}$ — оператор, выражающийся через ферми-операторы $\alpha_{k\sigma}$ и блоховские функции (88,1) с помощью равенства

$$\hat{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{k,\sigma} \alpha_{k\sigma} e^{ikr} u_k(r) \chi_\sigma. \quad (88,4)$$

Оператор смещения ионов $\hat{\xi}_n$ определен (82,16), следовательно,

$$(\nabla_n \hat{\xi}_n) = \sum_q i \sqrt{\frac{\hbar q}{2MNs}} (\hat{a}_q e^{iqn} - \hat{a}_q^+ e^{-iqn}), \quad (88,5)$$

где $\hat{a}_q$, $\hat{a}_q^+$ — бозе-операторы; s — скорость продольных звуковых волн, соответствующих волновому вектору q, так как только продольные волны дают вклад в (88,5) и для них $\omega(q) = sq$.

Подставляя (88,4) и (88,5) в (88,3) и учитывая, что сумма $\sum_n \exp(iQn)$ равна N, если $Q = 0$, и равна нулю, если $Q \neq 0$, получаем окончательное выражение операторов электрон-фононного взаимодействия в представлении чисел заполнения

$$H_{\text{вз}} = \sum_{q\sigma} H_q, \qquad H_q = iD(q) \hat{a}_q \hat{\rho}_q^+ + \text{э. с.}, \quad (88,6)$$

где

$$\hat{\rho}_q^+ = \sum_k \alpha_{k-q}^+ \alpha_k \quad (88,7)$$

— сокращенное обозначение сумм произведений ферми-операторов;

$$D(q) = \sqrt{\frac{\hbar q}{2MVs}} \int_\Omega u_{k-q}^* W u_k\, d^3r$$

— малая величина, определяющая электрон-фононное взаимодействие. Интегрирование ведется по одной элементарной ячейке. Буквами «э. с.» в (88,6) и в последующих выражениях указываются члены, эрмитово сопряженные ко всем предыдущим.

Оператор взаимодействия (88,6) не зависит от спинового состояния электронов, поэтому в дальнейшем мы не будем явно учитывать спиновый индекс σ во всех выражениях.

Оператор (88,6) получен в предположении, что ионы в решетке движутся как единое целое, что $D(q)$ зависит только от q и не зависит от k и что колебания ионов в решетке делятся на продольные и поперечные для всех значений q, поэтому взаимодействие (88,6) осуществляется только с продольными фононами. Без этих упрощений вычисления сильно усложняются. Такое усложнение оправдывается только при необходимости получить количественные результаты.

Вследствие взаимодействия электронов с фононами меняются энергетические состояния электронов и фононов. Нас будет интересовать только поведение электронов. Изменение спектра фононов под влиянием электронов будет учитываться только косвенно путем использования экспериментального значения для скорости звука s.

Итак, система электронов, взаимодействующих с фононами, будет описываться оператором Гамильтона

$$H' = H_0 + H_{вз}, \quad H_0 = \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k + \sum_q \hbar\omega_q \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_q. \qquad (88,8)$$

$H_{вз}$ — определяется формулой (88,6).

Для оценки роли электрон-фононного взаимодействия проведем предложенное Фрелихом [82] преобразование оператора (88,8), чтобы исключить возможно большую часть оператора взаимодействия. Преобразованный гамильтониан имеет вид

$$H = e^{-iS} H' e^{iS} = H' + i[H', S] - \frac{1}{2}[[H', S], S] + \ldots \qquad (88,9)$$

Оператор преобразования, содержащий малое взаимодействие, выбирается в виде

$$S = S^\dagger = \sum_q S_q, \quad S_q = \gamma_q \hat{a}_q + \gamma_q^\dagger \hat{a}_q^\dagger, \qquad (88,10)$$

где

$$\gamma_q = \sum_k \Phi(k, q)\, a_k^\dagger a_{k-q}. \qquad (88,11)$$

Функции $\Phi(k, q)$ связаны с взаимодействием. Их явный вид будет определен ниже.

Подставляя (88,8) и (88,10) в (88,9), находим, учитывая (88,6) и собирая члены одинакового порядка малости,

$$H = H_0 + \sum_q \{i[H_0, S_q] + H_q\} + \\ + i\sum_q \left[\left(\frac{i}{2}[H_0, S_q] + H_q\right), S_q\right] + \ldots \qquad (88,12)$$

Оператор (88,12) легко вычисляется, если учесть, что фермиоператоры a_k, $a_k^\dagger$ коммутируют с бозе-операторами a_q и что

из свойств ферми-операторов следует равенство

$$[\alpha_k^\dagger \alpha_l,\ \alpha_m^\dagger \alpha_n] = \delta_{lm}\alpha_k^\dagger \alpha_n - \delta_{kn}\alpha_m^\dagger \alpha_l. \qquad (88{,}13)$$

Используя (88,11) и (88,13), вычислим предварительно коммутаторы

$$[\alpha_k^\dagger \alpha_k,\ \gamma_q] = \Phi(kq)\,\alpha_k^\dagger \alpha_{k-q} - \Phi(k+q,\ q)\,\alpha_{k+q}^\dagger \alpha_k;$$
$$[\alpha_{k-q}^\dagger \alpha_k,\ \gamma_q] = \Phi(kq)\,[\alpha_{k-q}^\dagger \alpha_{k-q} - \alpha_k^\dagger \alpha_k];$$
$$[\alpha_k^\dagger \alpha_{k-q},\ \gamma_q] = \Phi(k-q,\ q)\,\alpha_k^\dagger \alpha_{k-2q} - \Phi(k+q,\ q)\,\alpha_{k+q}^\dagger \alpha_{k-q};$$
$$[\hat{a}_q^\dagger \hat{a}_q,\ a_q] = -a_q.$$

Используя найденные соотношения, вычислим в (88,12) члены, линейные относительно энергии взаимодействия:

$$i[H_0,\ S_q] + H_q =$$
$$= i\left\{\sum_k (\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} + \hbar\omega_q)\Phi(kq) + D(q)\right\}\hat{a}_q \alpha_q^\dagger \alpha_{k-q} + \text{э. с.} \qquad (88{,}14)$$

Выберем функции $\Phi(k, q)$ так, чтобы все выражения (88,14) обращались в нуль, т. е. положим

$$\Phi(k,\ q) = -\frac{D(q)}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} + \hbar\omega_q}. \qquad (88{,}15)$$

При значении (88,15) находим

$$\frac{i}{2}[H_0,\ S_q] + H_q = \frac{i}{2}\sum_k D(q)\,\hat{a}_q \alpha_k^\dagger \alpha_{k-q} + \text{э. с.}$$

Следовательно,

$$H_{\text{вз}} \equiv i\sum_q \left[\left(\frac{i}{2}[H_0,\ S_q] + H_q\right),\ S_q\right] =$$
$$= -\frac{1}{2}\sum_{q,\,k}\{D(q)\,[\hat{a}_q \alpha_k^\dagger \alpha_{k-q},\ \gamma_q \alpha_q^\dagger] - D^*(q)\,[\hat{a}_q \alpha_{k-q}^\dagger \alpha_k,\ \gamma_q a_q] + \text{э. с.}\}.$$

Усредняя полученное выражение по вакуумному состоянию фононов, находим, используя значения (88,14) и (88,15),

$$\langle 0_f | H_{\text{вз}} | 0_f \rangle = -\sum_{k,\,q}\frac{|D(q)|^2\,\alpha_k^\dagger \alpha_{k-q}\alpha_{k-q}^\dagger \alpha_k \omega_q \hbar}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q})^2 - (\hbar\omega_q)^2}. \qquad (88{,}16)$$

Проведенные преобразования имеют смысл только при условии, что функции (88,15) являются малыми, так как в противном случае ряд (88,9) не будет сходиться. Таким образом, наше преобразование можно применить только для части $H_{\text{вз}}$, не содержащей значений q, при которых знаменатель (88,15) бли-

зок к нулю. Если обозначить часть $H_{вз}$, соответствующую таким значениям q, через $H_{вз}^{(q)}$, то оператор Гамильтона электронов металла (с точностью до квадрата параметра взаимодействия) в вакуумном состоянии относительно фононов (низкие температуры) принимает вид

$$H = \sum_k \varepsilon_k \alpha_k^+ \alpha_k - \sum_{k,\,q}^{(q)} \frac{|D(q)|^2 \alpha_k^+ \alpha_{k-q} \alpha_{k-q}^+ \alpha_k \hbar\omega_q}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q})^2 - (\hbar\omega_q)^2} + H_{вз}^{(q)}. \quad (88{,}17)$$

Второе слагаемое в (88,17) можно интерпретировать как энергию взаимодействия между электронами, обусловленную виртуальным обменом фононами. При этом каждое слагаемое в сумме соответствует взаимодействию между электронами, имеющими квазиимпульсы $\hbar k$ и $\hbar k' = \hbar(k-q)$. Это взаимодействие соответствует притяжению, если $\varepsilon_{k-q} - \varepsilon_k < \hbar\omega_q$. Поскольку $\varepsilon_k = \varepsilon_{-k}$, то для электронов, имеющих противоположно направленные импульсы, т. е. при $k' = k - q = -k$, знаменатель в слагаемых суммы (88,17) принимает значение, равное $\hbar\omega_q$.

Если в операторе (88,17) выделить члены с $k - q = -k$, то получим оператор

$$H = \sum_k \varepsilon_k \alpha_k^+ \alpha_k - \sum_k \nu(q)\, \alpha_k^+ \alpha_{-k}^+ \alpha_{-k} \alpha_k, \quad (88{,}18)$$

где

$$\nu(q) = \frac{|D(q)|^2}{\omega\hbar_q} > 0, \quad q = 2k \neq 0.$$

Переходя в операторе (88,18) к новым ферми-операторам с помощью канонического преобразования Боголюбова

$$\left.\begin{aligned} \alpha_k &= u_k A_{k0} + v_k A_{k1}^+, \\ \alpha_{-k} &= u_k A_{k1} - v_k A_{k0}^+, \end{aligned}\right\} \quad (88{,}19)$$

где $u_k^2 + v_k^2 = 1$, сведем задачу к уже рассмотренной в § 87. Как было показано в § 87, при достаточно большой величине $\nu(q)$ в спектре возбужденных состояний электронов появляется энергетическая щель Δ. Возбужденные токовые состояния становятся устойчивыми и соответствуют сверхпроводящему состоянию. Для их уничтожения надо затратить энергию, которая выделяется при переходе электронов в сильно коррелированные состояния движения, приводящие к их «спариванию». При малом электрическом токе любой процесс одночастичного рассеяния электронов (разрыв пары) связан с увеличением (а не уменьшением) энергии системы электронов, несмотря на то, что энергия токового состояния больше энергии основного состояния. Процесс рассеяния будет запрещен до тех пор, пока добавочная энергия электронов, связанная с появлением тока, будет

меньше энергетической щели. Если p — средний импульс электрона в токовом состоянии, то при возникновении тока изменение энергии электрона $\varepsilon(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ по абсолютной величине будет равно $\left|p\frac{\partial\varepsilon(k)}{\hbar\,\partial k}\right|=\frac{p\hbar k}{m}$. Поскольку $k\leqslant k_0$, то сверхпроводимость должна наблюдаться при

$$\frac{p\hbar k_0}{m}<\Delta.$$

Сверхпроводящее состояние возникает только в таких металлах, для которых энергия электрон-фононного взаимодействия достаточно велика. С другой стороны, чем больше электрон-фононное взаимодействие, тем больше сопротивление металла в нормальном состоянии, так как при этом велика вероятность рассеяния электронов с испусканием и поглощением фононов. Этим качественно объясняется известный факт, что хорошие проводники (серебро, медь, золото) не переходят в сверхпроводящее состояние. Сильное электрон-фононное взаимодействие, приводящее к большому сопротивлению в нормальном состоянии, способствует образованию сверхпроводящего состояния, лишенного сопротивления.

В этом параграфе мы провели преобразование оператора Гамильтона (88,8) в два этапа. Такое преобразование хорошо проясняет физическую картину явления сверхпроводимости. При этом, однако, из-за возникающих расходимостей приходится рассматривать только часть общего взаимодействия. Если провести преобразование (88,19) к новым ферми-операторам и к новым бозе-операторам

$$B_q=\lambda_q\hat{a}_q+\mu_q\hat{a}^+_{-q},$$

где $\lambda_q^2-\mu_q^2=1$, непосредственно в гамильтониане (88,8), то такая трудность не возникает.

Последовательная теория сверхпроводимости металлов с учетом кулоновского взаимодействия была развита Боголюбовым [80]. С этой теорией можно ознакомиться по монографии [83].

§ 89. Квантование электронно-позитронного поля

В главе VIII уже отмечалось, что в релятивистской теории представление о движении одной частицы удается сохранить только приближенно с точностью до членов порядка $(v/c)^2$. При движении частиц в сильных полях начинают играть существенную роль процессы виртуального и реального рождения пар частиц. Число частиц в системе при больших энергиях не сохраняется. Для описания процессов взаимопревращений частиц сле-

дует использовать представление о поле, квантами которого являются частицы. В этом случае процессы рождения и уничтожения пар частиц находят естественное объяснение, одновременно устраняются трудности, связанные с представлением о состояниях отрицательной энергии и их роли в различных физических явлениях.

В этом параграфе мы рассмотрим квантование электронно-позитронного поля, описываемого уравнением Дирака. Согласно § 60, «одночастичный» оператор Гамильтона уравнения Дирака для свободного движения выражается через дираковские матрицы β и $\boldsymbol{\alpha}$ равенством

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha}\hat{\boldsymbol{p}} + mc^2\beta.$$

В соответствии с общими правилами квантования систем ферми-частиц оператор Гамильтона электронно-позитронного поля можно записать в виде

$$H' = \int \hat{\Psi}^\dagger H_D \hat{\Psi}\, d^3\boldsymbol{r}, \tag{89,1}$$

где $\hat{\Psi}$ — (одностолбцовая матрица, содержащая 4 компоненты) является оператором, действующим в пространстве чисел частиц и удовлетворяющим перестановочному соотношению

$$\{\Psi(\boldsymbol{r}'),\ \Psi^\dagger(\boldsymbol{r})\} = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'). \tag{89,2}$$

Чтобы перейти к представлению чисел заполнения, надо разложить операторы $\hat{\Psi}$ по ортонормированной системе функций оператора $\hat{H}_D$. В качестве такой системы функций рассмотрим функции

$$\psi_{k\sigma\lambda} \equiv \frac{1}{\sqrt{V}} u_{k\sigma\lambda} \exp\left\{ i\left(\boldsymbol{kr} - \lambda \frac{E_k}{\hbar} t\right)\right\},$$

соответствующие состояниям движения с определенным импульсом $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ и удовлетворяющие уравнению

$$H_0 \psi_{k\sigma\lambda} = \lambda E_k \psi_{k\sigma\lambda}, \tag{89,3}$$

где

$$\lambda = 1,\ -1;\ E_k = c\sqrt{\hbar^2\boldsymbol{k}^2 + m^2c^2}.$$

Как было показано в § 60, при заданном $\boldsymbol{k}$ имеется четыре собственные функции, отличающиеся значениями проекции спина на направление движения и значениями $\lambda = \pm 1$, являющимися собственными значениями знакового оператора (60,12). Решения, соответствующие $\lambda = 1$, мы условились называть положительными; будем обозначать такие решения $\psi_{k\sigma+}$. Решения при $\lambda = -1$ будем называть отрицательными и обозначать $\psi_{k\sigma-}$. Чтобы иметь дело с дискретными значениями $\boldsymbol{k}$, мы наложили

на функции $\psi_{k\sigma\lambda}$ периодические условия с периодом $L = V^{1/3}$ по трем взаимно перпендикулярным направлениям; тогда условия ортонормируемости принимают вид

$$\int \psi^{\dagger}_{k'\sigma'\lambda'}\psi_{k\sigma\lambda}\, d^3r = \delta_{k'k}\delta_{\sigma'\sigma}\delta_{\lambda'\lambda}. \tag{89,4}$$

Если оператор поля $\hat{\Psi}$ разложить по системе функций $\psi_{k\sigma\lambda}$,

$$\hat{\Psi} = \sum_{k,\,\sigma\lambda} \hat{a}_{k\sigma\lambda}\psi_{k\sigma\lambda},$$

и подставить в (89,2), то мы убедимся, что операторы $\hat{a}_{k\sigma\lambda}$ будут удовлетворять обычным перестановочным соотношениям для ферми-операторов. Удобно от операторов $\hat{a}_{k\sigma\lambda}$ перейти к новым ферми-операторам с помощью канонического преобразования

$$\hat{a}_{k\sigma} = \hat{a}_{k\sigma+}, \quad \hat{b}^{\dagger}_{k\sigma} = \hat{a}_{-k,\,-\sigma,\,-}.$$

Тогда оператор поля можно записать в виде

$$\hat{\Psi} = \sum_{k,\,\sigma} (\hat{a}_{k\sigma}\psi_{k\sigma+} + \hat{b}^{\dagger}_{k\sigma}\psi_{-k,\,-\sigma,\,-}); \tag{89,5}$$

при этом операторы $\hat{a}$ и $\hat{b}$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\{\hat{a}_{k'\sigma'},\ \hat{a}^{\dagger}_{k\sigma}\} = \{\hat{b}_{k\sigma},\ \hat{b}^{\dagger}_{k'\sigma'}\} = \delta_{kk'}\delta_{\sigma\sigma'}. \tag{89,6}$$

Антикоммутаторы других комбинаций $\hat{a}$ и $\hat{b}$ равны нулю. Оператор $\hat{a}_{k\sigma}$ является оператором уничтожения частиц в состоянии с импульсом $\hbar k$, проекцией спина на направление движения $\hbar\sigma$ и $\lambda = 1$; оператор $\hat{b}^{\dagger}_{k\sigma}$ является оператором уничтожения частицы в состоянии $-\hbar k$, $-\hbar\sigma$ и $\lambda = -1$, или оператором рождения античастицы в состоянии $\hbar k$, $\hbar\sigma$, $\lambda = 1$. Таким образом, если операторы $\hat{a}$ относятся к электронам, то операторы $\hat{b}$ должны относиться к позитронам (или наоборот).

Подставляя (89,5) в (89,1) и учитывая перестановочные соотношения (89,6), уравнение (89,3) и условия ортонормируемости (89,4), получим оператор Гамильтона поля в представлении чисел заполнения

$$H' = \sum_{k,\,\sigma} E_k (\hat{a}^{\dagger}_{k\sigma}\hat{a}_{k\sigma} + \hat{b}^{\dagger}_{k\sigma}\hat{b}_{k\sigma}) + \mathscr{E}_0, \tag{89,7}$$

где $\mathscr{E}_0 = -\sum_{k,\,\sigma} E_k$ — постоянная энергия вакуума, от которой можно проводить отсчеты энергий возбужденных состояний.

Если обозначить через $|0\rangle$ волновую функцию вакуумного состояния, то эта функция определяется уравнениями

$$\hat{a}_{k\sigma}|0\rangle = \hat{b}_{k\sigma}|0\rangle = 0,$$

указывающими, что в вакуумном состоянии нет частиц и античастиц.

Операторы полного импульса и электрического заряда поля в представлении чисел заполнения равны соответственно

$$\hat{\boldsymbol{P}} = \int \hat{\Psi}^{\dagger}\hat{\boldsymbol{p}}\hat{\Psi}\, d^3r = \sum_{k,\sigma} \hbar k \left(\hat{a}^{\dagger}_{k\sigma}\hat{a}_{k\sigma} + \hat{b}^{\dagger}_{k\sigma}\hat{b}_{k\sigma}\right), \tag{89,8}$$

$$\hat{Q}' = e\int \hat{\Psi}^{\dagger}\hat{\Psi}\, d^3r = e\sum_{k,\sigma}\left(\hat{a}^{\dagger}_{k\sigma}\hat{a}_{k\sigma} - \hat{b}^{\dagger}_{k\sigma}\hat{b}_{k\sigma}\right) + Q_0, \tag{89,9}$$

где Q_0 — полный заряд вакуумного состояния.

Из (89,7)—(89,9) следует, что полная энергия, импульс и заряд поля представляются в виде суммы энергий, импульсов и зарядов отдельных возбуждений — частиц. Оператор $n^{e}_{k\sigma} = a^{\dagger}_{k\sigma}a_{k\sigma}$, имеющий собственные значения 0 или 1, относится к частицам с зарядом e (электроны); оператор $n^{-e}_{k\sigma} = b^{\dagger}_{k\sigma}b_{k\sigma}$ с собственными значениями 0 и 1 соответствует античастицам заряда $-e$ (позитроны). Следовательно, частицы можно рассматривать как кванты возбужденных состояний. Основное состояние, или вакуумное состояние, определяется как состояние поля без частиц.

Выражения (89,7) и (89,9) содержат бесконечные постоянные слагаемые $\mathscr{E}_0$ и Q_0, соответствующие вакуумным значениям, которые не проявляются в физических явлениях. Легко, однако, так переопределить операторы энергии и электрического заряда, чтобы вакуумные значения равнялись нулю. Действительно,

$$H = \frac{1}{2}\int \left\{\hat{\Psi}^{\dagger}H_D\hat{\Psi} - \widetilde{(H_D\hat{\Psi})}\,\hat{\Psi}^{\dagger}\right\} d^3r = \sum_{k,\sigma} E_k\left(a^{\dagger}_{k\sigma}a_{k\sigma} + b^{\dagger}_{k\sigma}b_{k\sigma}\right);$$

$$\hat{Q} = \frac{e}{2}\int \left(\hat{\Psi}^{\dagger}\hat{\Psi} - \widetilde{\hat{\Psi}\hat{\Psi}^{\dagger}}\right) d^3r = e\sum_{k,\sigma}\left(a^{\dagger}_{k\sigma}a_{k\sigma} - b^{\dagger}_{k\sigma}b_{k\sigma}\right), \tag{89,10}$$

где

$$\widetilde{\hat{\Psi}\hat{\Psi}^{\dagger}} = \sum_i \hat{\psi}_i\hat{\psi}^{\dagger}_i, \qquad \hat{\Psi}^{\dagger}\hat{\Psi} = \sum_i \hat{\psi}^{\dagger}_i\hat{\psi}_i.$$

Входящий в (89,10) оператор плотности электрического заряда можно записать в сокращенном виде с помощью коммутатора

$$\hat{\rho} = \frac{e}{2}(\hat{\Psi}^{\dagger}\hat{\Psi} - \widetilde{\hat{\Psi}\hat{\Psi}^{\dagger}}) = \frac{e}{2}[\hat{\Psi}^{\dagger}, \hat{\Psi}]. \qquad (89,11)$$

Чтобы не нарушить уравнения непрерывности для электрического заряда, надо наряду с оператором плотности электрического заряда (89,11) рассматривать и преобразованный оператор плотности электрического тока

$$\hat{j} = \frac{ce}{2}[\hat{\Psi}^{\dagger}, \alpha\hat{\Psi}].$$

Оператор электрического заряда (89,10) коммутирует с оператором H, следовательно, электрический заряд является интегралом движения.

ГЛАВА XII

ТЕОРИЯ КВАНТОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНЕГО ВОЗМУЩЕНИЯ

§ 90. Общее выражение для вероятности перехода из одного состояния в другое

Предположим, что на систему, описываемую не зависящим от времени гамильтонианом H_0, действует в течение некоторого времени возмущение, оператор которого имеет вид

$$V(t)=\begin{cases} W(t), & \text{если } 0\leqslant t\leqslant \tau, \\ 0, & \text{если } t<0,\ t>\tau. \end{cases}$$

В этом случае полный оператор Гамильтона

$$H=H_0+V(t)$$

зависит от времени и соответствующее временное уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=(H_0+V(t))\psi \qquad (90,1)$$

не имеет стационарных решений.

Оператор $V(t)$ может характеризовать взаимодействие данной системы с другими телами. В простейших случаях такое изменяющееся с течением времени взаимодействие осуществляется изменением внешних параметров: изменение расстояния, изменение напряженности внешнего поля и т. д.

Для определения волновой функции, удовлетворяющей уравнению (90,1), перейдем к представлению взаимодействия. Для этого представим ψ в виде ряда

$$\psi=\sum_n a_n(t)\,\varphi_n\exp\left(-iE_n\frac{t}{\hbar}\right), \qquad (90,2)$$

где E_n и φ_n — соответственно собственные значения и собственные функции оператора H_0. Предположим, что до включения взаимодействия система находилась в стационарном состоянии с энергией E_l. Следовательно, при $t\leqslant 0$ в сумме (90,2) отлично от нуля только одно слагаемое:

$$\psi_{\text{нач}}=\varphi_l\exp(-iE_lt/\hbar),$$

или $a_f(t)=\delta_{fl}$, если $t\leqslant 0$. По истечении действия возмущения, т. е. при $t\geqslant\tau$, коэффициенты a_f снова принимают постоянные

значения $a_{fl}(\tau)$, их величина зависит от вида оператора возмущения $W(t)$ и начального состояния, которое отмечается вторым индексом.

Таким образом, при $t > \tau$ система будет находиться в состоянии с волновой функцией

$$\psi_{\text{кон}} = \sum_f a_{fl}(\tau)\,\varphi_f \exp(-iE_f t/\hbar). \tag{90,3}$$

При этом вероятность того, что система находится в некотором стационарном состоянии с энергией E_f, будет определяться квадратом модуля коэффициента $a_{fl}(\tau)$. Следовательно, величина

$$\mathfrak{W}_{fl}(\tau) = |a_{fl}(\tau)|^2 \tag{90,4}$$

равна вероятности перехода системы за время τ из начального состояния l в состояние f.

Для вычисления коэффициентов a_{fl} подставим (90,2) в уравнение (90,1). После умножения правой и левой частей этого уравнения на φ_f^* и интегрирования по всем значениям переменных, от которых зависят эти функции, находим систему уравнений

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_f(t) = \sum_l \langle f|W(t)|l\rangle e^{i\omega_{fl}t} a_l(t), \tag{90,5}$$

где

$$\langle f|W(t)|l\rangle = \int \varphi_f^* W(t)\,\varphi_l\,d\xi, \tag{90,6}$$

$$\hbar\omega_{fl} = E_f - E_l. \tag{90,6а}$$

В дальнейшем будут рассматриваться только возмущения, для которых равны нулю диагональные матричные элементы оператора возмущения, т. е. $\langle l|W(t)|l\rangle = 0$. В этих случаях в сумме (90,5) будет отсутствовать член с $f = l$.

Если $\langle l|W(t)|l\rangle \neq 0$, то можно перейти к новым амплитудам $A_l(t)$ с помощью преобразования

$$a_l(t) = A_l(t) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \langle l|W(t')|l\rangle\,dt'\right\}. \tag{90,7}$$

Эти амплитуды будут удовлетворять системе уравнений

$$i\hbar \frac{dA_f(t)}{dt} = \sum_{l(l\neq f)} \langle f|W(t)|l\rangle A_l(t) \exp(i\Omega_{fl}t),$$

где

$$\hbar\Omega_{fl}t = E_f t + \int_0^t \langle f|W(t')|f\rangle\,dt' - \left[E_l t + \int_0^t \langle l|W(t')|l\rangle\,dt'\right].$$

Следовательно, частоты Ω_{fl} учитывают смещение энергетических уровней под действием возмущения. В частном случае, когда $\langle f|W|f\rangle$ не зависят от времени,

$$\hbar\Omega_{fl} = E_f + \langle f|W|f\rangle - (E_l + \langle l|W|l\rangle).$$

Из (90,7) следует, что $|a_f(t)|^2 = |A_f(t)|^2$, поэтому амплитуды $A_f(t)$ дают те же вероятности переходов, что и амплитуды $a_f(t)$.

Для вычисления вероятности перехода надо решить систему уравнений (90,5) при начальном условии

$$a_f(0) = \delta_{fl}. \tag{90,8}$$

Если матричные элементы (90,6) малы и время действия возмущения τ не очень велико, так что за время действия возмущения значения коэффициентов $a_f(\tau)$ мало изменяются относительно их начальных значений, то систему уравнений (90,5) можно решать методом последовательных приближений.

В первом приближении для определения $a_f(t)$ можно в правую часть (90,5) подставить начальные значения (90,8), тогда получим систему уравнений для $f \neq l$

$$i\hbar \frac{da_{fl}^{(1)}}{dt} = \langle f|W(t)|l\rangle \exp(i\omega_{fl}t).$$

Решая эти уравнения с начальными условиями (90,8), находим

$$a_{fl}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle f|W(t')|l\rangle \exp(i\omega_{fl}t')\,dt'. \tag{90,9}$$

Подставляя это значение в правую часть (90,5), находим уравнение с точностью до второго порядка

$$i\hbar\frac{da_{fl}^{(2)}}{dt} = \langle f|W(t)|l\rangle \exp(i\omega_{fl}t) + \\ + \frac{1}{i\hbar}\sum_{f'\,(f'\neq l)} \langle f|W|f'\rangle e^{i\omega_{ff'}t'}\int_0^t \langle f'|W(t')|l\rangle e^{i\omega_{f'l}t'}\,dt'.$$

Решение этого уравнения можно записать в виде

$$a_{fl}^{(2)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle f|W(t')|l\rangle e^{i\omega_{fl}t'}\,dt' + \\ + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{f'\,(f'\neq l)}\int_0^t \langle f|W(t')|f'\rangle e^{i\omega_{ff'}t'}\int_0^{t'} \langle f'|W(t'')|l\rangle e^{i\omega_{f'l}t''}\,dt''\,dt'. \tag{90,10}$$

Подставляя это значение снова в уравнение (90,5), можно найти решение с точностью до третьего порядка.

Продолжая этот процесс, получим решение в виде бесконечного ряда. Этот ряд может быть кратко записан в следующем виде:

$$a_{fl}(t) = \left\langle f \left| P \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \tilde{W}(t')\,dt'\right)\right| l\right\rangle, \qquad (90{,}11)$$

где

$$P\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \tilde{W}(t')\,dt'\right) \equiv$$

$$\equiv 1 + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \tilde{W}(t')\,dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \tilde{W}(t') \int_0^{t'} \tilde{W}(t'')\,dt''\,dt' +$$

$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_0^t \tilde{W}(t') \int_0^{t'} \tilde{W}(t'') \int_0^{t''} \tilde{W}(t''')\,dt'''\,dt''\,dt' + \ldots, \qquad (90{,}12)$$

а

$$W(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} W(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} \qquad (90{,}13)$$

— оператор возмущения в представлении взаимодействия (см. § 31).

Рассмотрим n-й член ряда (90,12)

$$A_n = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \ldots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \tilde{W}(t_1)\,\tilde{W}(t_2)\ldots\tilde{W}(t_n).$$

Интегрирование в A_n производится по временным переменным, расположенным в «хронологическом» порядке $t_1 > t_2 > t_3 > \ldots > t_n$. Для записи A_n в более симметричном виде Дайсон [84] ввел «хронологический» оператор P, который упорядочивает произведение зависящих от времени операторов, ставя их слева направо в порядке хронологической последовательности убывания времени. Например,

$$Pa(t_1)\,b(t_2) = \begin{cases} a(t_1)\,b(t_2), & \text{если } t_1 > t_2, \\ b(t_2)\,a(t_1), & \text{если } t_2 > t_1. \end{cases}$$

Рассмотрим теперь интеграл

$$I_n = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n P \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \ldots \int_0^t dt_n \tilde{W}(t_1)\,\tilde{W}(t_2)\ldots\tilde{W}(t_n).$$

Этот интеграл полностью симметричен относительно $t_1, t_2, \ldots t_n$, поэтому он в $n!$ раз больше интеграла A_n, в котором выбрана

определенная хронологическая последовательность. Доказательство можно провести методом математической индукции [85]. Следовательно, $A_n = I_n (n!)^{-1}$. Таким образом,

$$P \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \tilde{W}(t')\,dt'\right)$$

можно рассматривать как символическую запись ряда (90,12) или ряда

$$P \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \tilde{W}(t')\,dt'\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} I_n.$$

Для многих задач атомной и ядерной физики достаточно ограничиться решениями (90,9), соответствующими первому порядку теории возмущений. В этом случае вероятность перехода из состояния l в состояние f за время действия возмущения определяется формулой

$$\mathfrak{W}_{fl}(\tau) = |a_{fl}^{(1)}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^\tau \langle f|\,\tilde{W}(t)\,|l\rangle e^{i\omega_{fl}t}\,dt\right|^2. \qquad (90,14)$$

В дальнейшем изложении, если не будет делаться специальных оговорок, мы будем пользоваться первым порядком теории возмущений, поэтому индексы над амплитудами a_{fl}, указывающие порядок теории возмущений, будут опускаться.

Вследствие квантовых переходов из состояния $|l\rangle$ в другие состояния $|f\rangle$ вероятность $|a_l(t)|^2$ пребывания системы в состоянии l, равная единице в момент $t = 0$, будет уменьшаться. Если это уменьшение происходит по экспоненциальному закону, так что

$$|a_l(t)|^2 = \exp(-t/T), \qquad (90,15)$$

то величину T называют *временем жизни состояния* $|l\rangle$. Очевидно, что формула (90,14) справедлива лишь для времен τ, значительно меньших времени жизни состояния $|l\rangle$, так как только в этом случае в правую часть уравнений (90,5) можно подставить начальные значения $a_f(0) = \delta_{fl}$.

§ 91. Возбуждение атома пролетающей тяжелой частицей

Применим полученную в предыдущем параграфе формулу (90,14) для вычисления вероятности перехода электрона в атоме из m-го в n-е состояние под влиянием взаимодействия с пролетающей тяжелой заряженной частицей. Если частица тяжелая, то ее движение будет квазиклассическим, при этом характер ее

движения практически не изменяется из-за взаимодействия с атомом. Следовательно, можно допустить, что частица движется с постоянной скоростью v. Пусть центр системы координат совпадает с центром атома, а ось x направлена вдоль направления движения частицы, тогда ее положение к моменту t можно определить радиусом-вектором $\boldsymbol{R} = \{vt, D, 0\}$, где D — расстояние наибольшего сближения, достигаемое к моменту $t = 0$. Если положение электрона в атоме определяется радиусом-вектором $\boldsymbol{r} = \{x, y, z\}$, то оператор взаимодействия между электроном и пролетающей заряженной частицей можно записать в виде

$$W(t) = -\frac{Ze^2}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|} \approx -\frac{Ze^2}{R} - \frac{Ze^2[xvt+Dy]}{R^3} + \ldots, \quad (91,1)$$

где $R = \sqrt{(vt)^2 + D^2}$. При x и $y \ll R$ в (91,1) достаточно рассмотреть только два первых слагаемых. Первое слагаемое не содержит координат электрона, поэтому матричный элемент, входящий в (90,14), будет определяться выражением

$$\langle n|W(t)|m\rangle = -\frac{Ze^2}{R^3}(x_{nm}vt + Dy_{nm}), \quad (91,2)$$

где

$$x_{nm} = \int \varphi_n^* x \varphi_m \, d\xi, \quad y_{nm} = \int \varphi_n^* y \varphi_m \, d\xi, \quad d\xi = dx\,dy\,dz;$$

φ_n, φ_m — волновые функции стационарных состояний электрона в атоме.

Подставляя (91,2) в формулу (90,14) и раздвигая пределы интегрирования до $-\infty$ и ∞, получим формулу, определяющую вероятность перехода электрона атома из состояния m в состояние n:

$$\mathfrak{W}_{nm} = \frac{Z^2e^4}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x_{nm}vt + Dy_{nm}}{[(vt)^2+D^2]^{3/2}} e^{i\omega_{nm}t}\right|^2. \quad (91,3)$$

Подынтегральное выражение в (91,3) убывает быстро с изменением расстояния. Поэтому взаимодействие существенно только в области, соответствующей наибольшему сближению. Следовательно, можно считать, что эффективное время столкновения определяется величиной D/v.

Столкновение называется *адиабатическим*, если эффективное время столкновения значительно больше периода ω_{nm}^{-1}, характеризующего квантовую систему, т. е. при выполнении неравенства

$$\omega_{nm}D \gg 1. \quad (91,4)$$

При выполнении неравенства (91,4) подынтегральное выражение в (91,3) многократно осциллирует за время эффективного

столкновения и значение интеграла близко к нулю. Следовательно, адиабатические столкновения не сопровождаются возбуждениями атома.

Если выполняется неравенство

$$\omega_{nm}D \leqslant 1, \tag{91,5}$$

то за время эффективного столкновения $\exp(i\omega_{nm}t) \sim 1$ и интеграл, входящий в (91,3), легко вычисляется. Полагая $vtD^{-1} = \operatorname{tg}\theta$, находим

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{x_{nm}vt + Dy_{nm}}{[(vt)^2 + D^2]^{3/2}}\,dt = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{Dy_{nm}\,dt}{[(vt)^2 + D^2]^{3/2}} = \frac{2y_{nm}}{vD}.$$

Таким образом, при выполнении неравенства (91,5) вероятность перехода атома из состояния m в состояние n под влиянием взаимодействия с частицей заряда Ze, пролетающей на расстоянии D от центра атома, будет равна

$$\mathfrak{W}_{nm}(D) = \frac{4Z^2e^4\,|\,y_{nm}\,|^2}{\hbar^2D^2v^2},$$

если $D \geqslant a$, где a — радиус атома.

Если в единицу времени через единицу площади проходит N заряженных частиц, то вероятность возбуждения атома в единицу времени будет определяться выражением

$$P_{nm} = N\int\limits_0^{v\omega_{nm}^{-1}} 2\pi D\mathfrak{W}_{nm}(D)\,dD = \frac{8\pi Ne^4Z^2}{\hbar^2v^2}\,|\,y_{nm}\,|^2 \ln\left(\frac{v}{a\omega_{nm}}\right). \tag{91,6}$$

Из полученного выражения следует, что вероятность возбуждения атома увеличивается при уменьшении скорости частицы до тех пор, пока v/ω_{nm} не сделается равным a. При дальнейшем уменьшении скорости, когда

$$a\omega_{nm} \geqslant v, \tag{91,7}$$

формула (91,6) перестает быть справедливой (не выполняется неравенство (91,5)). Однако, поскольку $D \geqslant a$, то при условии (91,7) адиабатическое неравенство (91,4) выполняется для всех значений D и возбуждение атома пролетающей частицей делается маловероятным. Максимальная вероятность возбуждения соответствует скорости частицы $v = a\omega_{nm}$.

Для высоких возбужденных состояний атома справедливо квазиклассическое приближение. В этом случае ω_{nm} соответствует круговой частоте вращения электрона вокруг ядра.

Следовательно, при выполнении квазиклассического приближения максимальная вероятность возбуждения соответствует случаю, когда скорость частицы совпадает со скоростью движения электрона в атоме.

Хотя при выполнении адиабатического условия (91,4) не происходит квантовых переходов в атоме, пролетающая частица вызывает в атоме возмущение (при больших Z это возмущение может быть большим), которое строго коррелировано с движением этой частицы и исчезает при удалении частицы. Такого рода взаимодействия носят название *адиабатических взаимодействий*. Адиабатические взаимодействия не приводят к квантовым переходам в состояниях с дискретным спектром.

Чем больше абсолютная величина разности энергий уровня E_m и ближайших уровней E_n, тем лучше выполняется условие адиабатичности для начального состояния m. Для состояний непрерывного спектра адиабатическое условие (91,4) никогда не выполняется, так как разность энергий между соседними уровнями $E_n - E_m$ бесконечно мала.

§ 92. Адиабатическое и внезапное включение и выключение взаимодействия

В предыдущем параграфе было показано, что если скорость заряженной частицы столь мала, что выполняется адиабатическое условие

$$a\omega_{nm} \gg v, \tag{92,1}$$

то частица не может вызвать квантовых переходов, соответствующих частоте ω_{nm}. Величина a/v характеризует время пролета частицей атомной системы. Величина ω_{nm}^{-1} характеризует период колебаний в атомной системе. Таким образом, адиабатическое условие соответствует большому отношению времени пролета (времени изменения взаимодействия) к периоду колебаний в атомной системе.

В рассмотренном примере скорость изменений взаимодействия (его включение и выключение) определялась скоростью пролетающей частицы. В общем же случае изменение взаимодействия может происходить по произвольному закону. Рассмотрим два предельных случая:

а) *Адиабатическое изменение взаимодействия.* В этом случае изменение энергии взаимодействия за время одного периода колебаний в атомной системе мало по сравнению с абсолютной величиной разности энергии соответствующих состояний

$$\left|\omega_{nm}^{-1}\frac{d}{dt}\langle n|W(t)|m\rangle\right| \ll \hbar\omega_{nm}. \tag{92,2}$$

б) *Внезапное изменение взаимодействия.* В этом случае в некоторый момент времени, например при включении взаимодействия, выполняется неравенство

$$\left|\omega_{nm}^{-1}\frac{d}{dt}\langle n|W(t)|m\rangle\right| \gg \hbar\omega_{nm}. \qquad (92,3)$$

При исследовании этих предельных случаев удобно преобразовать выражение (90,14), используя равенство

$$\int_0^\tau e^{i\omega_{nm}t}\frac{d}{dt}\langle n|W(t)|m\rangle\,dt = \langle n|W(t)|m\rangle\,e^{i\omega_{nm}t}\Big]_0^\tau - i\omega_{nm}\int_0^\tau \langle n|W(t)|m\rangle e^{i\omega_{nm}t}\,dt. \qquad (92,4)$$

Подставляя (92,4) в (90,14) и учитывая, что значение на границах интегрирования равно нулю, получаем

$$\mathfrak{W}_{nm}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2\omega_{nm}^2}\left|\int_0^\tau e^{i\omega_{nm}t}\frac{d}{dt}\langle n|W(t)|m\rangle\,dt\right|^2. \qquad (92,5)$$

Если выполняется неравенство (92,2), то за время изменения знака функции $\exp(i\omega_{nm}t)$ множитель, стоящий перед этой функцией, меняется мало и можно его вынести из-под знака интеграла. Тогда интегрирование легко выполняется, и для вероятности перехода находим

$$\mathfrak{W}_{nm}(\tau) = \frac{4}{\hbar^2\omega_{nm}^4}\left|\frac{d}{dt}\langle n|W(t)|m\rangle\right|^2 \sin^2\left(\frac{\omega_{nm}\tau}{2}\right).$$

Учитывая (92,2), получаем неравенство $\mathfrak{W}_{nm} \ll 1$. Другими словами, при достаточно медленном, в смысле выполнения неравенства (92,2), включении и выключении взаимодействия квантовая система, находившаяся до включения взаимодействия в невырожденном состоянии m, останется в том же состоянии после выключения взаимодействия.

Если включение возмущения происходит внезапно, т. е. изменяется от 0 до W «мгновенно» (в течение времени Δt, малого по сравнению с периодом ω_{nm}^{-1}), а затем изменяется адиабатически и выключается адиабатически, то вклад в интеграл (92,5) будет осуществляться только за время включения взаимодействия. За это время множитель $\exp(i\omega_{nm}t)$ по условию изменяется мало и его можно вынести за знак интеграла. Оставшийся интеграл сразу вычисляется, и мы получаем для вероятности перехода простое выражение

$$W_{nm} \approx |\langle n|\widetilde{W}|m\rangle|^2(\hbar\omega_{nm})^{-2}, \qquad (92,6)$$

где $\bar{W}$ соответствует максимальному значению взаимодействия при его внезапном включении.

Формула (92,6) позволяет вычислять вероятности переходов под действием внезапных возмущений, малых по абсолютной величине, когда применима теория возмущений. В ряде случаев, однако, происходят большие и быстрые изменения (по сравнению с периодом движения в системе), при которых неприменима теория возмущений. Например, при β-распаде легких ядер заряд ядра изменяется на единицу за время $\sim a/c$, значительно меньшее периода движения электрона в атоме. Изменение электрического заряда ядра должно сопровождаться перестройкой электронной оболочки (с последующим испусканием фотонов). Вероятности переходов, вызываемые такими быстрыми «внезапными» изменениями оператора Гамильтона, могут быть легко сосчитаны, если мы учтем, что волновая функция начального состояния практически не меняется за очень малое время изменения потенциала.

Пусть, например, в момент времени $t = 0$ система находится в состоянии, соответствующем волновой функции φ_m, являющейся собственной функцией оператора H_0. Предположим, что при $t = 0$ происходит «внезапное» изменение оператора Гамильтона и далее он остается неизменным и равным H (при этом $H - H_0$ может быть большим). Обозначим собственные функции оператора H через ψ_n, а собственные значения — через E_n. По условию в момент времени $t = 0$ система описывалась функцией φ_m, которая сохранится и при внезапном изменении H_0; таким образом,

$$\Psi(\boldsymbol{r}, 0) = \varphi_m(\boldsymbol{r}) = \sum_n A_{nm}\psi_n(\boldsymbol{r}), \tag{92,7}$$

где

$$A_{nm} = \int \varphi_m(\boldsymbol{r})\,\psi_n^*(\boldsymbol{r})\,d^3r. \tag{92,8}$$

Квадраты модулей коэффициентов (92,8) и будут определять вероятность перехода системы из начального состояния φ_m в конечное состояние ψ_n. Дальнейшее изменение функции (92,7) с течением времени определяется уравнением

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi,$$

следовательно,

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \sum_n A_{nm}\psi_n(\boldsymbol{r})\exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right). \tag{92,9}$$

В качестве примера вычислим вероятность возбуждения электрона в атоме при внезапном изменении заряда ядра: $Z \to Z \pm 1$ (электронный и позитронный распад ядра). Для упрощения расчетов предположим, что атом содержит один электрон в поле

ядра заряда Z. Тогда начальное состояние атома определяется волновой функцией

$$\varphi_{10}=2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{Zr}{a}\right)Y_{00},\quad a=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}. \tag{92,10}$$

После внезапного изменения заряда ядра волновые функции стационарных состояний будут соответствовать водородоподобным функциям

$$\psi_{nl}(r,\theta,\varphi)=f_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{92,11}$$

ядра заряда $Z\pm 1$. Следовательно, в соответствии с (92,8) вероятность возбуждения уровня nl при этом процессе будет определяться квадратом модуля коэффициентов

$$A_{nl,\,10}=\int\psi^*_{nl}\varphi_{10}d^3r.$$

Учитывая (92,10) и (92,11), мы видим, что отличные от нуля значения $A_{nl,\,10}$ соответствуют только переходам в s-состояния. Используя явный вид радиальных функций $f_{nl}(r)$ для ядра с зарядом $Z\pm 1$ (см. § 38), можно вычислить $A_{nl,\,10}$. В частности, для состояния $2s$

$$f_{20}(r)=\left(\frac{Z\pm 1}{2a}\right)^{3/2}\left(2-\frac{(Z\pm 1)\,r}{a}\right)\exp\left\{-\frac{(Z\pm 1)\,r}{2a}\right\},$$

тогда

$$A_{20,\,10}=2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\int f_{20}(r)\,e^{-\frac{Zr}{a}}r^2dr=(\mp 2)\,\frac{[2^3Z\,(Z\pm 1)]^{3/2}}{(3Z\pm 1)^4}.$$

Таким образом, вероятность перехода $1s\to 2s$ при внезапном изменении заряда ядра ($Z\to Z\pm 1$) определяется выражением

$$\mathfrak{W}(1s\to 2s)=\frac{2^{11}Z^3\,(Z\pm 1)^3}{(3Z\pm 1)^8}. \tag{92,12}$$

При больших значениях Z изменение потенциальной энергии $W=\pm e^2/r$ мало. Поэтому можно использовать формулу теории возмущений (92,6) для переходов с внезапным изменением оператора Гамильтона. Учитывая, что для атома с зарядом Z разность $E_{2s}-E_{1s}=3Z^2e^2/8a$ и матричный элемент W на водородоподобных функциях $\langle 1s\,|\,W\,|\,2s\rangle=\frac{4\sqrt{2}\,Ze^2}{27a}$, находим с помощью (92,6)

$$\mathfrak{W}(1s\to 2s)=2^{11}9^{-4}Z^{-2}\sim 0{,}312Z^{-2}.$$

Легко видеть, что это же значение получается из точной формулы (92,12) при достаточно больших Z.

Рассмотрим, наконец, случай адиабатического изменения, при котором гамильтониан $H(\xi,R_t)$ зависит только от одного медленно меняющегося с течением времени параметра R_t

(внешнее поле, расстояние между взаимодействующими системами и т. д.). Пусть далее оператор $H(\xi, R_t)$ имеет только невырожденный дискретный спектр для каждого значения R_t, т. е.

$$[H(\xi, R_t) - \varepsilon_n(R_t)]\,\varphi_n(\xi, R_t) = 0. \qquad (92,13)$$

В этом случае функции $\varphi_n(\xi, R_t)$ вещественны и ортонормированы

$$\int \varphi_n(\xi, R_t)\,\varphi_m(\xi, R_t)\,d\xi = \delta_{nm}.$$

Решение уравнения Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H(\xi, R_t)\,\psi,$$

удовлетворяющее начальному условию $\psi(\xi, 0) = \varphi_0(\xi, R_0)$, можно искать в виде

$$\Psi = \sum_n a_n(t)\,\varphi_n(\xi, R_t)\exp\left\{-i\int_0^t \omega_n(\tau)\,d\tau\right\}, \qquad (92,14)$$

где

$$\omega_n(\tau) = \frac{\varepsilon_n(R_t)}{\hbar}, \quad a_n(0) = \delta_{n0}. \qquad (92,15)$$

Подставив (92,14) в уравнение Шредингера, получим систему алгебраических уравнений

$$\frac{da_n}{dt} + \dot{R}_t\sum_m{}' a_m(t)\langle n|\frac{\partial}{\partial R_t}|m\rangle\exp\left(-i\int_0^t \omega_{mn}(\tau)\,d\tau\right) = 0, \qquad (92,16)$$

где $\langle n|\frac{\partial}{\partial R_t}|m\rangle$ — матричный элемент оператора $\frac{\partial}{\partial R_t}$ на функциях φ_n, $\omega_{mn}^{(\tau)} = \omega_m(\tau) - \omega_n(\tau)$, знак штрих указывает, что в сумме отсутствует член с $m = n$, так как для вещественных функций

$$\langle n|\frac{\partial}{\partial R}|n\rangle = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial R}\langle n|n\rangle = 0.$$

Дифференцируя уравнение (92,13) по параметру R_t и вычисляя матричные элементы на функциях $\varphi_m(\xi, R_t)$, получим равенство

$$\langle n|\frac{\partial}{\partial R}|m\rangle = \langle n|\frac{\partial H}{\partial R}|m\rangle(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^{-1}. \qquad (92,17)$$

Решая уравнение (92,6) при начальном условии (92,15) методом последовательных приближений, получим, при учете (92,17), в первом приближении

$$a_{n0}(T) = \int_0^T \Phi(t)\exp\left(-i\int_0^t \omega_{0n}(\tau)\,d\tau\right)dt, \qquad (92,18)$$

где

$$\Phi(t)=\frac{\dot{R}_t\langle n|\frac{\partial H}{\partial R_t}|0\rangle}{\varepsilon_n(R_t)-\varepsilon_0(R_t)}. \qquad (92,19)$$

По условию $\varepsilon_n(R_t)\neq\varepsilon_0(R_t)$ (уровни не пересекаются). Пусть функция $\Phi(z)$ имеет только один полюс при $z=t_0-i\delta$, тогда при адиабатическом изменении гамильтониана $\omega_{n0}^{-1}\ll T$, где T — время, в течение которого существенно меняется гамильтониан, интервал интегрирования $(0, T)$ в (92,18) можно заменить на $(-\infty, \infty)$. Следовательно, вероятность перехода из состояния φ_0 в состояние φ_n за время T будет экспоненциально мала, так как

$$|a_{n0}(T)|^2\sim\exp(-\tilde{\omega}_{0n}\delta).$$

Если при некотором R_t функция $\Phi(t)$ имеет полюс на вещественной оси, то имеется вырождение (т. е. уровни пересекаются). В этом случае решение уравнения Шрёдингера надо искать в виде суперпозиции состояний, соответствующих пересекающимся уровням.

§ 93. Вероятность перехода в единицу времени

Особенно простой вид имеет вероятность перехода (90,14) в случае, когда оператор возмущения $V(t)$ имеет постоянное значение W между моментами включения и выключения взаимодействия и скачком изменяется до нуля вне этого интервала. В этом случае говорят о переходах под действием постоянного возмущения *). Поскольку матричный элемент $\langle f|W|l\rangle$ не зависит от времени, то интеграл в (90,14) вычисляется просто. Получаем

$$\int_0^\tau\langle f|W|l\rangle\exp(i\omega_{fl}t)\,dt=\frac{e^{i\omega_{fl}\tau}-1}{i\omega_{fl}}\langle f|W|l\rangle,$$

и вероятность перехода за время действия возмущения выражается формулой

$$\mathfrak{W}_{fl}(\tau)=\frac{2}{\hbar^2}|\langle f|W|l\rangle|^2F(E_f-E_l), \qquad (93,1)$$

*) В некоторых случаях включение и выключение взаимодействия осуществляется специальным выбором начальных и конечных состояний. Например, в системе с оператором Гамильтона H в момент времени $t=0$ условиями эксперимента может быть выделено состояние, соответствующее волновой функции, являющейся собственной функцией некоторого оператора H_0. Дальнейшее изменение этой функции будет определяться оператором H, поэтому можно сказать, что в момент $t=0$ произошло включение взаимодействия $W=H-H_0$.

где

$$F(E_f - E_l) = \frac{1 - \cos\left\{(E_f - E_l)\frac{\tau}{\hbar}\right\}}{(E_f - E_l)^2 \hbar^{-2}}.$$

При $E_f = E_l$ функция $F(E_f - E_l)$ имеет максимальное значение, равное $\tau^2/2$. При $|E_f - E_l| = \frac{2\pi\hbar}{\tau}, \frac{4\pi\hbar}{\tau}, \ldots$ эта функция обращается в нуль. При малых значениях $\tau \ll \hbar/E_n$ вероятность перехода пропорциональна τ^2. При достаточно больших τ по сравнению с характерными периодами $\hbar/E_n$ в системе функция $F(E_f - E_l)$ может быть выражена через дельта-функцию

$$F(E_f - E_l) = \tau\pi\hbar\delta(E_f - E_l).$$

Таким образом, формула вероятности перехода (93,1) может быть приведена к виду

$$\mathfrak{W}_{fl}(\tau) = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|W|l\rangle|^2 \tau\delta(E_f - E_l). \qquad (93,2)$$

Вероятность перехода оказывается пропорциональной времени τ действия возмущения, следовательно, можно определить вероятность перехода, отнесенную к единице времени (скорость перехода или число переходов в секунду):

$$\tilde{P}_{fl} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|W|l\rangle|^2 \delta(E_f - E_l). \qquad (93,3)$$

При выводе выражения (93,2) мы использовали формулу (90,14), которая справедлива только для времен τ, значительно меньших времени жизни T состояния $|l\rangle$. Таким образом, выражение (93,2) и представление о вероятности переходов в единицу времени (93,3) оправдываются только для времен τ, удовлетворяющих неравенствам

$$\hbar E_l^{-1} \ll \tau \ll T. \qquad (93,3а)$$

Практически во всех физических системах либо конечные, либо начальные состояния принадлежат непрерывной (или почти непрерывной) группе состояний. Измерения сводятся к определению полной вероятности перехода во все состояния f, обладающие почти одинаковой энергией и одинаковыми матричными элементами $\langle f|W|l\rangle$. Для получения такой вероятности надо просуммировать (93,3) по всем состояниям f, обладающим такими свойствами, и усреднить по начальным состояниям l, обладающим одинаковыми матричными элементами $\langle f|W|l\rangle$. Этим оправдывается использование выражения (93,3), содержащего δ-функцию.

Если обозначить число конечных состояний данного типа, приходящихся на единичный интервал энергии E_f, через $\rho(E_f)$,

то полная вероятность перехода в единицу времени будет определяться выражением, которое получило название «золотого правила Ферми»:

$$P_{fl} = \int \tilde{P}_{fl}\rho(E_f)dE_f = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|W|l\rangle|^2\rho(E_f) \qquad (93,4)$$

при условии $E_f = E_l$. Это условие выражает закон сохранения энергии при квантовом переходе.

Рассмотрим теперь случай, когда оператор возмущения $W(t)$ зависит от времени периодически между моментами включения и выключения:

$$W_{\pm}(t) = w_{\pm}\exp(\pm i\omega t), \qquad (93,5)$$

и скачком изменяется до нуля вне этого интервала. В этом случае с помощью формулы (90,14) находим

$$\mathfrak{W}_{fl}^{\pm}(\tau) = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|W|l\rangle|^2\tau\cdot\delta(E_f - E_l \pm \hbar\omega) \qquad (93,6)$$

и вероятность перехода в единицу времени будет определяться формулой

$$\tilde{P}_{fl}^{\pm} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|w_{\pm}|l\rangle|^2\delta(E_f - E_l \pm \hbar\omega), \qquad (93,7)$$

где знаки $+$ и $-$ соответствуют знакам, с которыми входит частота ω внешнего возмущения в экспоненциальный множитель (93,5).

Таким образом, при возмущении, периодически зависящем от времени, переходы происходят в состояния, обладающие энергией E_f, удовлетворяющей условию

$$E_f = E_l \pm \hbar\omega. \qquad (93,8)$$

Следовательно, при возмущении $W_+(t) = w_+e^{i\omega t}$ при квантовом переходе система теряет энергию $\hbar\omega$, так как $E_f = E_l - \hbar\omega$, а при возмущении $W_-(t) = w_-e^{-i\omega t}$ система приобретает энергию $\hbar\omega$, так как $E_f = E_l + \hbar\omega$.

Потеря и приобретение энергии $\hbar\omega$ рассматриваемой системой (будем называть ее системой I) происходят за счет изменения энергии системы II, которая взаимодействует с первой. Суммарная энергия полной системы, состоящей из обеих взаимодействующих систем, при квантовом переходе системы I из состояния l в состояние f остается неизменной.

Предположим, что системой II, взаимодействующей с системой I, является система фотонов с энергией $\hbar\omega$, тогда вероятность перехода в единицу времени (93,7) из определенного начального $|\text{нач}\rangle$ в определенное конечное $|\text{кон}\rangle$ состояние можно записать в виде

$$\tilde{P}_{\text{кон, нач}} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle\text{кон}|w_{\pm}|\text{нач}\rangle|^2\delta(E_{\text{нач}}^{\pm} - E_{\text{кон}}^{\pm}), \qquad (93,9)$$

где

$$E^-_{\text{нач}} = E_l + \hbar\omega, \quad E^-_{\text{кон}} = E_f \qquad \text{(поглощение фотона)},$$
$$E^+_{\text{нач}} = E_l, \quad E^+_{\text{кон}} = E_f + \hbar\omega \qquad \text{(испускание фотона)}.$$

§ 94. Взаимодействие квантовой системы с электромагнитным излучением

Взаимодействие бесспиновой частицы массы μ и заряда e, входящей в состав атома (молекулы), с электромагнитным полем, описываемым векторным потенциалом $\boldsymbol{A}$, определяется (см. § 58) оператором

$$W(t) = -\frac{e}{\mu c}\hat{\boldsymbol{A}}\hat{\boldsymbol{p}} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\boldsymbol{A}^2, \tag{94,1}$$

где $\hat{\boldsymbol{A}}$ — оператор векторного потенциала, $\hat{\boldsymbol{p}}$ — оператор импульса частицы. При вычислении методом теории возмущений вероятностей перехода, последние, согласно § 90, представляются степенным рядом по оператору взаимодействия $W(t)$. Безразмерным параметром малости в этом ряду при взаимодействии (94,1) будет постоянная тонкой структуры $\alpha = e^2/\hbar c \approx (137)^{-1}$. Малость этой величины позволяет во многих случаях учитывать только первое приближение теории возмущений. В этом случае в (94,1) можно сохранить только первое слагаемое, т. е. положить

$$W(t) = -\frac{e}{\mu c}\hat{\boldsymbol{A}}\hat{\boldsymbol{p}}. \tag{94,2}$$

Без учета взаимодействия (94,2) гамильтониан полной системы представляет собой сумму гамильтонианов атома H_a и электромагнитного поля H_ϕ. Предположим, что мы знаем решение уравнения Шредингера для атома

$$(H_a - E_l)\varphi_l = 0.$$

Гамильтониан поля выберем в представлении вторичного квантования (80,15), т. е. положим

$$H_\phi = \sum_{Q,\,\alpha}\left(a^+_{Q\alpha}a_{Q\alpha} + \frac{1}{2}\right).$$

Тогда $|n_{Q\alpha}\rangle$ — его собственные функции при наличии в поле $n_{Q\alpha}$-фотонов. Состояния полной системы: атом и поле без взаимодействия (94,2) характеризуются функциями

$$|n_{Q\alpha}\rangle\varphi_l. \tag{94,3}$$

Если в (94,2) подставить оператор поля (80,14), то оператор взаимодействия примет вид

$$W(t) = -\frac{e}{\mu}\sum_{Q,\,\alpha}\left(\frac{2\pi\hbar}{V\omega_Q}\right)^{1/2} e^{iQr}\,(\boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{Q})\,\hat{\boldsymbol{p}})\,[a_{Q\alpha}(t) + a^{+}_{-Q,\,\alpha}(t)], \quad (94,4)$$

где, согласно § 80,

$$a_{Q\alpha}(t) = a_{Q\alpha}\exp(-i\omega_Q t)$$

— гайзенберговское представление оператора уничтожения фотона $(Q\alpha)$; $a^{+}_{Q\alpha}(t)$ — соответствующий оператор рождения того же фотона. Таким образом, каждое слагаемое оператора взаимодействия характеризует процесс поглощения (уничтожения) или испускания (рождения) фотона атомной системой.

Рассмотрим часть оператора (94,4), соответствующую испусканию фотона $(Q\alpha)$. В соответствии с § 93 ее можно записать в виде

$$w_+ \exp(-i\omega_Q t),$$

где

$$w_+ = -\frac{e}{\mu}\left(\frac{2\pi\hbar}{V\omega}\right)^{1/2} e^{iQr}\,(\boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{Q})\,\hat{\boldsymbol{p}})\,a^{+}_{Q\alpha}, \qquad \omega = Qc. \quad (94,5)$$

Если начальное состояние полной системы (без взаимодействия) характеризуется функцией $|\text{нач}\rangle = |n_{Q\alpha}\rangle\varphi_l$, то оператор (94,5) переведет систему в состояние с функцией $|\text{кон}\rangle = |n_{Q\alpha}+1\rangle\varphi_f$. При этом, учитывая действие операторов рождения фотонов

$$a^{+}_{Q\alpha}\,|n_{Q\alpha}\rangle = \sqrt{n_{Q\alpha}+1}\;|n_{Q\alpha}+1\rangle,$$

получим

$$\langle\text{кон}\,|\,w_+\,|\,\text{нач}\rangle = -\frac{e}{\mu}\left(\frac{2\pi\hbar}{V\omega}\right)^{1/2}\sqrt{n_{Q\alpha}+1}\;(\boldsymbol{e}_\alpha(\boldsymbol{Q})\,\langle\varphi_f\,|\,e^{-iQr}\hat{\boldsymbol{p}}\,|\,\varphi_l\rangle). \quad (94,6)$$

Таким образом, в соответствии с (93,4) и (93,9) вероятность испускания фотона атомной системой в единицу времени определится формулой

$$P^{(+)}_{fl} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|\langle\text{кон}\,|\,w_+\,|\,\text{нач}\rangle|^2\,\rho(E^{(+)}_{\text{кон}}), \quad (94,7)$$

где $\rho(E^{(+)}_{\text{кон}})$ — плотность числа конечных состояний. В случае атомных систем волновые функции дискретных состояний отличны от нуля только в области размеров атома. Следовательно, интегрирование в $\langle\varphi_f\,|\,e^{iQr}\hat{\boldsymbol{p}}\,|\,\varphi_l\rangle \equiv \langle f\,|\,e^{iQr}\hat{\boldsymbol{p}}\,|\,l\rangle$ существенно только для $r \leqslant a$, где $a \sim 10^{-8}$ см (радиус атома). Длина волны видимого и ультрафиолетового света значительно больше размеров атома

$$Qa = \frac{2\pi a}{\lambda} \sim 10^{-3}.$$

Такое же соотношение выполняется и для многих типов γ-излучений атомных ядер (для ядер $a \sim 10^{-12}$ см). Следовательно, в этих случаях, разлагая в матричном элементе экспоненциальный множитель в ряд

$$\exp(-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}) = 1 - i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r} + \frac{(-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r})^2}{2!} + \ldots, \qquad (94,8)$$

можно учесть только первый член ряда, т. е. положить

$$\langle f | e^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{p}} | i\rangle \simeq \langle f | \hat{\boldsymbol{p}} | i\rangle. \qquad (94,9)$$

Такое упрощение называется *длинноволновым приближением.* Если матричный элемент (94,9) оказывается равным нулю, то надо учесть следующий член в разложении (94,8).

Матричный элемент от оператора импульса (94,9) можно заменить матричным элементом от оператора координаты с помощью соотношения

$$\langle f | \boldsymbol{p} | i\rangle = i\mu\omega_{fi} \langle f | \boldsymbol{r} | i\rangle, \quad \hbar\omega_{fi} = E_f - E_i. \qquad (94,10$$

Доказательство равенства (94,10) легко провести в общем виде. Пусть оператор Гамильтона $H_0 = \frac{1}{2\mu}\hat{p}^2 + U(r)$. Тогда, используя перестановочные соотношения между оператором импульса и координаты, легко получить операторное равенство

$$\boldsymbol{r}H_0 - H_0\boldsymbol{r} = \frac{i\hbar}{\mu}\hat{\boldsymbol{p}}.$$

Теперь, если вычислить матричные элементы от обеих сторон этого равенства, используя собственные функции оператора H_0, то получаем искомое соотношение

$$\frac{i\hbar}{\mu}\langle f | \hat{\boldsymbol{p}} | i\rangle = \langle f | \boldsymbol{r}H_0 - H_0\boldsymbol{r} | i\rangle = \hbar\omega_{fi}\langle f | \boldsymbol{r} | i\rangle.$$

Таким же образом можно убедиться в справедливости (94,10) для системы, состоящей из любого числа взаимодействующих частиц, если $\hat{\boldsymbol{p}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{p}}_i$ и $\boldsymbol{r} = \sum_i \boldsymbol{r}_i$.

Подставляя (94,10) в (94,6), находим матричный элемент дипольного электрического перехода в длинноволновом приближении

$$\langle \text{кон} | w_+ | \text{нач}\rangle = -i\omega_{fi}\left(\frac{2\pi\hbar[n_{\boldsymbol{Q}a}+1]}{V\omega}\right)^{1/2}(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{Q}}\boldsymbol{d}_{fi}), \qquad (94,11)$$

где вектор

$$\boldsymbol{d}_{fi} = e\langle f | \boldsymbol{r} | i\rangle \qquad (94,12)$$

называется *дипольным электрическим моментом перехода* $i \to f$. Электромагнитное излучение, обусловленное отличным от нуля матричным элементом (94,12), называется *дипольным электрическим излучением* и кратко обозначается $E1$.

Для окончательного вычисления (94,7), т. е. вероятности излучения кванта $\hbar\omega$ в единицу времени, надо еще определить плотность числа конечных состояний $\rho(E^{(+)}_{\text{кон}})$. Число конечных состояний системы, состоящей из атома и внешнего электромагнитного поля, при переходе атома в дискретное состояние определяется числом степеней свободы электромагнитного поля. Если учесть квантовые свойства этого поля, то каждый фотон энергии $\varepsilon = \hbar\omega$ имеет импульс $p = \varepsilon/c$. Поэтому число состояний поля в объеме V с определенной поляризацией фотона и импульсом фотона в телесном угле $d\Omega$ с абсолютной величиной, лежащей в интервале $p, p + dp$, определяется выражением

$$dN_p = \frac{Vp^2\,dp\,d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V\varepsilon^2\,dp\,d\Omega}{c^2(2\pi\hbar)^3}.$$

Поскольку $\frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{1}{c}$, то соответствующая плотность числа состояний на единичный интервал энергии равна

$$d\rho(E) = \frac{dN_p}{d\varepsilon} = \frac{V\omega^2\,d\Omega}{(2\pi c)^3\hbar}. \qquad (94,13)$$

Подставляя (94,11) и (94,13) в (94,7), находим вероятность испускания фотона в единицу времени в телесном угле $d\Omega$ с поляризацией $e_\alpha(\boldsymbol{Q})$ и частотой $\omega = \omega_{fl}$:

$$dP^{(+)}_{fl} = \frac{\omega^3(n_{\boldsymbol{Q}\alpha}+1)}{2\pi c^3\hbar}|\boldsymbol{e}_\alpha\boldsymbol{d}_{fl}|^2\,d\Omega. \qquad (94,14)$$

Вектор поляризации $\boldsymbol{e}_\alpha$ перпендикулярен вектору распространения света $\boldsymbol{Q}$, поэтому, если обозначить угол между $\boldsymbol{Q}$ и направлением дипольного электрического момента перехода $\boldsymbol{d}_{fl}$ через θ, то

$$|\boldsymbol{e}_\alpha\boldsymbol{d}_{fl}|^2 = |\boldsymbol{d}_{fl}|^2\sin^2\theta.$$

Теперь выражение (94,14) можно переписать в виде

$$dP^{(+)}_{fl} = (n_{\boldsymbol{Q}\alpha}+1)\frac{\omega^3|\boldsymbol{d}_{fl}|^2}{2\pi c^3\hbar}\sin^2\theta\,d\Omega. \qquad (94,14а)$$

Интенсивность испускаемого в секунду излучения в элемент телесного угла $d\Omega$ получается путем умножения (94,14а) на энергию $\hbar\omega$:

$$dI_{fl} = \frac{(n_{\boldsymbol{Q}\alpha}+1)\omega^4}{2\pi c^3}|\boldsymbol{d}_{fl}|^2\sin^2\theta\,d\Omega. \qquad (94,14б)$$

Из этих выражений следует, что вероятность испускания фотона отлична от нуля и в том случае, когда в начальном состоянии не было фотонов ($n_{\boldsymbol{Q}\alpha} = 0$). Такое излучение называют *спонтанным излучением*. Часть излучения, интенсивность которого

пропорциональна числу $n_{\mathbf{q}\alpha}$ фотонов в начальном состоянии, называют *вынужденным излучением*. Процессы вынужденного излучения широко используются в квантовых генераторах света — лазерах. Интенсивность спонтанного излучения (94,14б) совпадает со средней по времени энергией, излучаемой в единицу времени в телесный угол $d\Omega$ электрическим диполем:

$$d(t) = 2\sqrt{|\boldsymbol{d}_{fl}|^2}\cos\omega t.$$

Интегрируя (94,14а) при $n_{\mathbf{q}\alpha} = 0$ по всем направлениям излучения, получим полную вероятность спонтанного излучения в секунду с испусканием одного фотона

$$P_{fl} = \frac{2\omega^3}{3\hbar c^3}|\boldsymbol{d}_{fl}|^2 = \frac{2}{3}\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)\left(\frac{r_{fl}}{c}\right)^2\omega^3. \qquad (94,15)$$

Для оценки порядка величины вероятности (94,15) положим $r_{fl} = a$, где a — линейные размеры квантовой системы, тогда

$$P_{fl} \approx \frac{e^2\omega}{\hbar c}\left(\frac{\omega a}{c}\right)^2 \approx \frac{\omega}{137}\left(\frac{\omega a}{c}\right)^2. \qquad (94,16)$$

Для систем с кулоновским взаимодействием $a \approx e^2/\hbar\omega$, поэтому

$$P_{fl} \approx \omega \cdot 137^{-3}. \qquad (94,16а)$$

Из (94,16а) следует, что для излучения оптических частот ($\omega \sim 10^{15}$ с$^{-1}$) порядок величины вероятности перехода в одну секунду равен $\sim 10^9$ с$^{-1}$. Для излучения γ-частот ($\omega \sim 10^{21}$ с$^{-1}$) $P_{fl} \sim 10^{15}$ с$^{-1}$.

Повторяя предыдущие рассуждения для оператора $w_- e^{-i\omega t}$, где $w_- = w_+^+$, можно определить вероятность поглощения в одну секунду фотона при переходе атомной системы из состояния l в состояние f. Если свет поляризации $\boldsymbol{e}_\alpha$ поглощается из телесного угла $d\Omega$, то соответствующая вероятность поглощения в одну секунду равна

$$dP_{lf}^{(-)} = \frac{\omega^3 n_{\mathbf{q}\alpha}}{2\pi c^3\hbar}|\boldsymbol{e}_\alpha \boldsymbol{d}_{lf}|^2 d\Omega. \qquad (94,17)$$

Если в начальном состоянии электромагнитное излучение находится в равновесии с черным телом при температуре T, то число фотонов $n_{\mathbf{q}\alpha}$ в формулах (94,14) и (94,17) должно быть заменено на среднее значение числа фотонов при данной температуре

$$\overline{N} = (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}.$$

В этом случае направление излучения и поляризации произвольны, поэтому в формулах (94,14) и (94,15) надо провести соответствующие суммирования, чтобы перейти к вероятностям, от-

несенным к единице времени полного вынужденного испускания и полного поглощения фотона частоты ω:

$$P_{fl}^{(+)} = \bar{N}\frac{2\omega^3}{3\hbar c^3}|\boldsymbol{d}_{fl}|^2, \quad P_{lf}^{(-)} = \bar{N}\frac{2\omega^3}{3\hbar c^3}|\boldsymbol{d}_{lf}|^2.$$

Эйнштейн показал, еще до развития квантовой теории излучения, что статистическое равновесие между излучением и веществом возможно только в том случае, когда наряду с вынужденным испусканием, пропорциональным плотности излучения, имеется спонтанное излучение, происходящее и в отсутствие внешнего излучения. Спонтанное излучение обусловлено взаимодействием атомной системы с нулевыми колебаниями электромагнитного поля.

В предыдущих формулах мы рассматривали изменение состояния одного электрона в атомной системе. Если атомная система содержит не один, а несколько электронов, то надо заменить матричный элемент дипольного перехода электрона на матричный элемент дипольного электрического перехода всех электронов, т. е. провести замену

$$\boldsymbol{d}_{fl} \to \sum_{i=1}^{Z} \boldsymbol{d}_{fl}(i),$$

где Z — число электронов в системе.

Матричный элемент на функциях φ_l полного оператора взаимодействия (94,1) бесспиновой частицы массы μ и заряда e с электромагнитным полем, характеризуемым векторным потенциалом $\boldsymbol{A}$, может быть записан в виде

$$\langle f|W(t)|l\rangle = \int \psi_f^*\left\{-\frac{e}{\mu c}\hat{\boldsymbol{A}}\hat{\boldsymbol{p}} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\hat{\boldsymbol{A}}^2\right\}\psi_l\, d^3r = \int \mathscr{L}_{fl}\, d^3r.$$

Входящую в этот интеграл подынтегральную функцию

$$\mathscr{L}_{fl} = -\frac{1}{c}\left\{\frac{e\hbar}{2\mu i}\hat{\boldsymbol{A}}[\psi_f^*\nabla\psi_l - \psi_l\nabla\psi_f^*] - \frac{e^2}{2\mu c}\hat{\boldsymbol{A}}^2\psi_f^*\psi_l\right\}$$

можно назвать оператором плотности матричного элемента перехода. При этом величина

$$(j_{fl})_k = \frac{e\hbar}{2\mu i}\left(\psi_f^*\frac{\partial\psi_l}{\partial x_k} - \psi_l\frac{\partial\psi_f^*}{\partial x_k}\right) - \frac{e^2}{\mu c^2}A_k\psi_f^*\psi_l \qquad (94,18)$$

образует k-ую составляющую плотности электрического тока перехода $l \to f$. При $f = l$ выражение (94,18) переходит (см. (58,6)) в k-ую компоненту плотности электрического тока в состоянии l.

Из (94,18) следует, что плотность матричного элемента перехода

$$\mathscr{L}_{fl} = -\frac{1}{c}\sum_{k=1}^{3}\int_{0}^{A_l} (j_{fl})_k \, dA_k. \qquad (94,19)$$

Запись матричного элемента в виде выражения (94,19) удобна потому, что она сохраняет свой вид и в случае частиц, обладающих спином, если подставлять в (94,19) вектор плотности тока для соответствующих частиц. Так, например, для частиц со спином $1/2$ в нерелятивистском приближении вектор плотности тока перехода должен быть выбран в виде (см. (63,13))

$$j_{fl} = \frac{e\hbar}{2\mu i}[\varphi_f^\dagger \nabla\varphi_l - (\nabla\varphi_f^\dagger)\varphi_l] - \frac{e^2 A}{\mu c}\varphi_f^\dagger\varphi_l - \frac{e\hbar}{2\mu}[(\varphi_f^\dagger \sigma \varphi_l)\times\nabla], \qquad (94,20)$$

где φ — двухкомпонентные функции.

Следовательно, матричный элемент (94,19), соответствующий только спиновому взаимодействию, будет иметь вид

$$\langle f | w_{\text{спин}} | l\rangle = \frac{e\hbar}{2\mu c}\langle f | \sigma [\nabla \times A] | l\rangle. \qquad (94,21)$$

§ 95. Правила отбора для испускания и поглощения света. Мультипольное излучение

Согласно (94,11) и (94,17), вероятность поглощения и испускания дипольного электрического излучения в единицу времени пропорциональна квадрату проекции матричного элемента дипольного момента на направление поляризации фотона

$$e d_{ba} \equiv e\langle b | \boldsymbol{r} | a\rangle. \qquad (95,1)$$

Численное значение этого матричного элемента зависит от вида волновых функций квантовой системы, в которой совершаются переходы. Для систем с центрально-симметричным полем зависимость волновых функций начального и конечного состояний от угловых переменных характеризуется сферическими функциями, т. е.

$$|a\rangle = R_a(r) Y_{l_a m_a}(\theta, \varphi), \quad |b\rangle = R_b(r) Y_{l_b m_b}(\theta, \varphi), \qquad (95,2)$$

где l_a, m_a, l_b, m_b — квантовые числа, определяющие квадрат момента количества движения и его проекцию на ось z соответственно для начального a и конечного b состояний. При отсутствии спин-орбитального взаимодействия спиновое состояние при дипольном электрическом переходе не меняется, поэтому спиновые функции при определении состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$ не выписаны. Простая угловая зависимость волновых функций (95,2) позволяет в общем виде указать состояния, переходы между кото-

рыми соответствуют отличным от нуля матричным элементам (95,1). Условия, определяющие возможность испускания и поглощения дипольного электрического излучения, носят название *правил отбора дипольного электрического излучения*. Перейдем к выводу этих правил отбора. Рассмотрим случай, когда единичный вектор $\boldsymbol{e}$ поляризации фотона направлен вдоль оси z, тогда

$$\boldsymbol{e}_z\boldsymbol{r} = z = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\,Y_{1,0}(\theta, \varphi).$$

Подставляя это значение и (95,2) в (95,1), имеем

$$\boldsymbol{e}_z\boldsymbol{d}_{ba} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\int R_b R_a r^3\,dr \int Y^*_{l_b, m_b} Y_{1,0} Y_{l_a, m_a}\,d\Omega. \qquad (95,3)$$

Используя свойства ортогональности сферических функций и равенство

$$Y_{1,0}Y_{l_a, m_a} = AY_{l_a+1, m_a} + BY_{l_a-1, m_a},$$

где A и B — коэффициенты, зависящие от l_a, m_a, мы убедимся, что (95,3) отлично от нуля только при выполнении условий (правил отбора)

$$l_b = l_a \pm 1, \qquad m_a = m_b. \qquad (95,4)$$

Вместо раздельного исследования двух других случаев направления вектора поляризации e_x и e_y удобно рассмотреть две их линейные комбинации $e_x \pm ie_y$, соответствующие двум возможным круговым поляризациям фотонов. Учитывая, что

$$\left.\begin{aligned}(\boldsymbol{e}_x + i\boldsymbol{e}_y)\,\boldsymbol{r} &= x + iy = -r\sqrt{\frac{8\pi}{3}}\,Y_{1,1},\\ (\boldsymbol{e}_x - i\boldsymbol{e}_y)\,\boldsymbol{r} &= x - iy = r\sqrt{\frac{8\pi}{3}}\,Y_{1,-1},\end{aligned}\right\} \qquad (95,5)$$

мы убедимся, что правила отбора для излучения и поглощения фотонов, поляризованных по кругу, можно представить следующими равенствами:

$$l_b = l_a \pm 1, \qquad m_b = m_a \pm 1. \qquad (95,6)$$

Если правила отбора (95,4) или (95,6) не выполняются, то дипольное электрическое излучение невозможно. В этом случае переход из состояния a в состояние b может осуществляться путем испускания излучения более общего типа, когда в матричном элементе (94,9) учитываются следующие члены разложения (94,8). Так, например, если учесть второй член разложения (94,8), то матричный элемент (94,9) будет пропорционален

$$M = \langle b\,|\,(\boldsymbol{Qr})\,(\boldsymbol{ep})\,|\,a\rangle.$$

Если направить ось y координатной системы вдоль вектора $\boldsymbol{e}$, а ось x — вдоль вектора $\boldsymbol{Q}$, то матричный элемент M можно преобразовать к виду

$$M_z = -ik\hbar \langle b | x \frac{\partial}{\partial y} | a \rangle =$$
$$= -\frac{i}{2} k\hbar \left\{ \langle b | x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} | a \rangle + \langle b | x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} | a \rangle \right\}.$$

Если $|a\rangle$ и $|b\rangle$ — собственные функции оператора H_0, то, учитывая операторное равенство

$$xyH_0 - H_0 xy = \frac{\hbar^2}{\mu} \left(x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} \right),$$

можно найти связь между матричными элементами

$$\langle b | x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} | a \rangle = \frac{\mu}{\hbar^2} (E_a - E_b) \langle b | xy | a \rangle.$$

Учитывая равенство $-i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \hat{L}_z$, преобразуем матричный элемент M_z к виду

$$M_z = -\frac{ik}{2} \omega_{ab} \mu \langle b | xy | a \rangle + \frac{k}{2} \langle b | \hat{L}_z | a \rangle. \qquad (95,7)$$

Для других направлений $\boldsymbol{e}$ и $\boldsymbol{Q}$ таким же образом находим

$$M_x = -ik\hbar \langle b | y \frac{\partial}{\partial z} | a \rangle =$$
$$= -\frac{ik}{2} \omega_{ab} \mu \langle b | yz | a \rangle + \frac{k}{2} \langle b | \hat{L}_x | a \rangle,$$
$$M_y = -ik\hbar \langle b | z \frac{\partial}{\partial x} | a \rangle = \qquad (95,8)$$
$$= -\frac{ik}{2} \omega_{ab} \mu \langle b | zx | a \rangle + \frac{k}{2} \langle b | \hat{L}_y | a \rangle.$$

Выражая произведения xy, yz и zx через сферические функции, можно показать, что матричные элементы

$$\langle b | xy | a \rangle, \quad \langle b | zy | a \rangle \quad \text{и} \quad \langle b | zx | a \rangle$$

отличны от нуля при выполнении правил отбора:

$$l_b = l_a, \ | l_a \pm 2 |, \quad \text{если} \quad l_a \neq 0; \quad l_b = 2, \quad \text{если} \quad l_a = 0,$$
$$m_b - m_a = 0, \pm 1, \pm 2, \quad \text{четность сохраняется.} \qquad (95,9)$$

Излучение, испускаемое квантовой системой при выполнении правил отбора (95,9), называется *квадрупольным электрическим излучением*.

Излучение, испускаемое квантовой системой при переходах, обусловленных матричными элементами

$$\langle b|\hat{L}_z|a\rangle, \quad \langle b|\hat{L}_y|a\rangle \quad \text{и} \quad \langle b|\hat{L}_x|a\rangle, \tag{95,10}$$

носит название *магнитного дипольного излучения.*

В квантовых системах с центрально-симметричным потенциалом начальное и конечное состояния характеризуются собственными волновыми функциями оператора $\hat{L}_z$. Поэтому при $|b\rangle \neq |a\rangle$ имеем $\langle b|L_z|a\rangle = 0$. Операторы $\hat{L}_x$ и $\hat{L}_y$, не меняя радиальной функции и квантового числа l, изменяют (см. § 40) квантовое число m на ± 1. Однако поскольку в центрально-симметричном поле состояния, отличающиеся только значениями m, имеют одинаковую энергию, то переходы между ними не связаны с испусканием или поглощением энергии. Если атом находится во внешнем магнитном поле, то энергия уровней будет зависеть от магнитного квантового числа m. В этом случае возможны $M1$-переходы между двумя зеемановскими компонентами уровней тонкой структуры ($\Delta l = 0$, $\Delta m = \pm 1$). Эти переходы можно использовать для измерения энергии зеемановского расщепления. В квантовой системе с нецентральным потенциалом орбитальный момент не является интегралом движения, поэтому матричные элементы (95,10) могут быть отличны от нуля. В системах с большим спин-орбитальным взаимодействием (атомные ядра) матричные элементы (95,10) также могут играть роль в $M1$-переходах. Однако при наличии спина надо учесть, что квантовые переходы $M1$ могут вызываться и оператором спина. Матричные элементы таких переходов, согласно (94,21), можно записать в виде,

$$\langle b|w_{\text{спин}}|a\rangle_{M1} = \frac{ie\hbar A_0}{4\mu c}\langle b|\sigma[\boldsymbol{Q}\times\boldsymbol{e}]e^{-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}|a\rangle. \tag{95,11}$$

При $|a\rangle \neq |b\rangle$ в приближении, когда не учитывается спин-орбитальное взаимодействие и длина волны излучения значительно больше размеров системы, первый член разложения в ряд $\exp(-i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r})$ не дает вклада в матричный элемент (95,11) из-за ортогональности координатных функций состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$, поэтому

$$\langle b|w_{\text{спин}}|a\rangle_{M1} = \frac{e\hbar A_0}{4\mu c}\langle b|\sigma[\boldsymbol{Q}\times\boldsymbol{e}]|(\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})|a\rangle. \tag{95,12}$$

Отношение (95,12) к значению матричного элемента электрического дипольного перехода

$$\langle b|w|a\rangle_{E1} = \frac{i\omega e A_0}{2c}\langle b|\boldsymbol{e}\boldsymbol{r}|a\rangle$$

по порядку величины равно

$$\frac{\langle b|w_{\text{спин}}|a\rangle_{M1}}{\langle b|w|a\rangle_{E1}} \sim \frac{\hbar Q^2}{\mu\omega} = \frac{\hbar Q}{\mu c}. \tag{95,13}$$

Для испускания фотонов видимого света ($Q \sim 10^5$ см$^{-1}$) атомными системами ($\hbar/\mu c) \sim 10^{-11}$ см) это отношение равно 10^{-6}. Поскольку вероятность перехода пропорциональна квадрату матричного элемента, то, следовательно, $M1$-переходы, вызванные оператором спина, в 10^{12} раз менее вероятны, чем электрические дипольные переходы. При наличии спин-орбитального взаимодействия $M1$-переходы обусловлены одновременно операторами орбитального и спинового моментов.

В классической электродинамике электрическое дипольное излучение испускается переменными электрическими диполями. При этом напряженность магнитного поля всегда перпендикулярна направлению распространения волны. Напряженность электрического поля вблизи диполя может иметь составляющую и вдоль вектора распространения. Магнитное дипольное излучение испускается переменными магнитными диполями, т. е. переменными замкнутыми токами. В этом случае напряженность электрического поля всегда перпендикулярна вектору распространения, а напряженность магнитного поля может иметь составляющую вдоль вектора распространения.

При исследовании излучения и поглощения фотонов более высокой мультипольности оператор векторного потенциала в (94,2) следует брать не в виде разложения по плоским волнам (80,14), а в виде (81,21), содержащем операторы рождения $a^\dagger_\lambda(QJm)$ и уничтожения $a_\lambda(QJm)$ фотонов электрического ($\lambda = E$) и магнитного ($\lambda = M$) излучения мультипольности J. Соответствующие излучения кратко обозначаются EJ и MJ. Правила отбора, определяющие возможности испускания и поглощения фотонов типа EJ и MJ, определяются законами сохранения четности и полного углового момента.

Согласно § 81, фотоны EJ имеют угловой момент J и четность $(-1)^J$, поэтому испускание и поглощение таких фотонов возможно только между состояниями $|a\rangle$ и $|b\rangle$ с угловыми моментами j_a и j_b, удовлетворяющими соотношениям

$$\begin{aligned} &1)\ |j_a - j_b| \leqslant J \leqslant j_a + j_b, \\ &2)\ (\text{четность } |a\rangle) \times (\text{четность } |b\rangle) = (-1)^J. \end{aligned} \tag{95,14}$$

Если R — размер атомной системы, то для длинноволнового излучения ($RQ \ll 1$) наиболее вероятно испускание и поглощение фотонов EJ с наименьшим J, удовлетворяющим (95,14). Это правило обусловлено тем, что матричные элементы переходов, в соответствии с (81,21) и (81,19), будут содержать функции $f_{J-1}(Qr)$, пропорциональные сферическим функциям Бесселя, имеющим при $Qr \ll 1$ асимптотические значения $(Qr)^{J-1}[1\cdot 3\cdot 5\cdot \ldots \cdot (2J-1)]^{-1}$, быстро убывающие с ростом J. Например,

при $QR = 10^{-2}$ вероятность испускания фотона $E4$ будет меньше вероятности испускания фотона $E1$ в 10^{16} раз.

Испускание и поглощение магнитного излучения фотонов MJ возможно при выполнении правил отбора

$$\begin{aligned} &1)\ |j_a - j_b| \leqslant J \leqslant j_a + j_b, \\ &2)\ (\text{четность } |a\rangle) \times (\text{четность } |b\rangle) = (-1)^J. \end{aligned} \tag{95,15}$$

Матричные элементы переходов с испусканием и поглощением фотонов MJ будут содержать подынтегральные выражения вида

$$\frac{(Qr)^J}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \ldots \cdot (2J+1)}.$$

Переходы высоких мультипольных порядков сравнительно часто наблюдаются в атомных ядрах и очень редко в атомах. Такая разница обусловлена характером их энергетических спектров. У атомов соседние возбужденные состояния редко отличаются значениями полного момента j больше чем на 1. В атомных же ядрах момент первого возбужденного состояния может отличаться от основного состояния на несколько единиц. Так, например, все ядра с четным числом нейтронов и четным числом протонов имеют в основном состоянии $j = 0$. Первое возбужденное состояние таких ядер характеризуется обычно значением $j = 2$. Оба состояния имеют положительную четность, поэтому электромагнитные переходы между ними должны соответствовать $E2$ (электрические квадрупольные). У ряда атомных ядер, например Y_{39}^{87}, Y_{39}^{89}, Zn_{30}^{69}, G_{31}^{71}, Nb_{41}^{91}, Te_{43}^{95} и других, момент j первого возбужденного состояния отличается от момента j основного состояния на 4 единицы и оба состояния имеют разную четность. В этих ядрах излучение наименьшей мультипольности соответствует $M4$.

Спин-орбитальное взаимодействие нуклонов в атомных ядрах составляет около 10% от всего взаимодействия, т. е. во много раз сильнее соответствующего взаимодействия для электронов. Поэтому оценка (95,13) отношения вероятностей $M1$- и $E2$-переходов, полученная на основании раздельного рассмотрения оператора спинового момента, для атомных ядер неприменима. В атомных ядрах вероятность $M1$-переходов может быть очень значительной.

Магнитное дипольное излучение ($M1$) может наблюдаться и в атомах при переходах между состояниями с одним и тем же значением l и $\Delta j = \pm 1$. Такие переходы возможны между компонентами одного и того же мультиплета тонкой структуры. Например, переходы типа $2p_{1/2} \leftrightarrow 2p_{3/2}$. Частоты этих переходов очень малы, поэтому соответствующее излучение лежит в микроволновой или радиочастотной области, а не в оптической области.

Из-за слабой спин-орбитальной связи в атомах вероятности этих переходов очень малы. Оптические переходы $M1$ возможны и между компонентами разных мультиплетов тонкой структуры, соответствующими состояниями одинаковой четности. Из-за малой вероятности испускания квантов $M1$ в обычных условиях атом теряет энергию возбуждения при взаимодействии с другим атомом (неупругие столкновения) непосредственно без излучения. В сильно разреженных газах (межзвездные туманности) столкновения между атомами очень редки. В этом случае атом может освободиться от возбуждения только путем излучения $M1$ (если излучение фотонов $E1$ запрещено). Такое излучение магнитных дипольных квантов действительно наблюдается при квантовых переходах в атомах межзвездного газа — линии свечения туманностей, где оно соответствует квантовым переходам в дважды ионизованных атомах кислорода.

Угловое распределение интенсивности мультипольных излучений EJ и MJ не зависит от типа излучения (электрическое или магнитное), а определяется значениями J и $|m|$, где $m = m_b - m_a$, m_a и m_b — магнитные квантовые числа соответственно начального и конечного состояний, между которыми происходит переход. Можно показать (см. [73], § 78), что угловое распределение излучения характеризуется функцией

$$F_{Jm}(\theta) = \sum_{p=1,\,-1} |D^J_{mp}(\varphi, \theta, \gamma)|^2, \qquad (95{,}16)$$

где θ — угол между направлением излучения и осью z, относительно которой определяются магнитные квантовые числа m_a и m_b; D^J_{mp} — обобщенные сферические функции, определенные в § 43 и зависящие от эйлеровых углов φ, θ, γ.

Функция (95,16) обладает следующими свойствами:

$$F_{Jm}(\theta) = F_{Jm}(\pi - \theta), \qquad (95{,}17)$$

$F_{Jm}(\theta) = F_{J,\,-m}(\theta)$; $\sum_{m=-J}^{J} F_{Jm}(\theta)$ не зависит от θ; $\int F_{Jm}(\theta)\, d\Omega$ не зависит от m. Из (95,17) и свойств функций D^J_{mp} следует, что $F_{Jm}(\theta)$ выражается полиномом от $\cos^2\theta$, максимальная степень которого равна J, т. е.

$$F_{Jm}(\theta) = \sum_{k=0}^{J} a_k^{(m)} \cos^{2k}\theta.$$

В частности, при дипольном излучении

$$F_{10} = \sin^2\theta, \qquad F_{1,\,\pm1} = \frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta).$$

При квадрупольном излучении

$$F_{20} = 3\sin^2\theta\cos^2\theta, \qquad F_{2,\,\pm2} = \frac{1}{2}\sin^2\theta\cdot(1 + \cos^2\theta), \text{ и т. д.}$$

§ 96. Время жизни возбужденных состояний и ширина энергетических уровней

Возможность спонтанного перехода квантовой системы из определенного возбужденного состояния в более низкие энергетические состояния приводит к тому, что возбужденные состояния квантовых систем нельзя рассматривать как строго стационарные состояиия. Они обладают конечным временем жизни. *Временем жизни* T_a состояния $|a\rangle$ называется время, в течение которого вероятность $\mathfrak{W}_a(t)$ пребывания системы в состоянии $|a\rangle$ уменьшается в e раз, т. е. $\mathfrak{W}_a(T_a) = e^{-1}$. Если закон распада состояния экспоненциальный, то

$$\mathfrak{W}_a(t) = \exp(-t/T_a). \tag{96,1}$$

Понятие времени жизни имеет определенный смысл только в квазистационарных состояниях, т. е. в состояниях, в которых выполняется неравенство $T_a \gg \hbar/E_a$.

Время жизни, обусловленное процессами спонтанного испускания фотонов, называется *радиационным временем жизни.*

Спонтанное излучение фотонов только частично определяет время жизни состояния, так как наряду со спонтанным излучением фотонов возможны другие процессы потери энергии возбуждения квантовой системой. К таким процессам относятся взаимодействия между атомными системами, приводящие к безызлучательному переходу энергии возбуждения на другие степени свободы, например, столкновения между атомами может перевести энергию возбуждения в кинетическую энергию их движения, электронное возбуждение в молекулах и атомах может перейти в колебательное возбуждение ионов. В ядерных системах к таким процессам относятся: передача энергии возбуждения ядра электронам атома (явление внутренней конверсии), или ядерные превращения, сопровождающиеся вылетом из ядра нуклонов, электронов и т. д. Если такие процессы характеризовать парциальными временами жизни $T_a(i)$, то общее время жизни T_a квантового состояния будет определяться формулой

$$T_a^{-1} = \sum_i T_a^{-1}(i). \tag{96,2}$$

Рассмотрим случай, когда система характеризуется только радиационным временем жизни. Тогда при $t \ll T$ выражение (96,1) можно записать в виде

$$\mathfrak{W}_a(t) = 1 - \frac{t}{T_a}. \tag{96,3}$$

Следовательно, $1/T_a$ определяет суммарную вероятность, отнесенную к единице времени, спонтанного испускания фотонов при квантовых переходах из состояния $|a\rangle$ во все другие состояния, обладающие меньшей энергией. Согласно § 94, вероятности

таких переходов в единицу времени выражаются формулой (94,7). Следовательно,

$$\frac{1}{T_a} = \sum_{f(<l)} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|w^+|a\rangle|^2 \rho(E_f), \tag{96,4}$$

где суммирование выполняется по всем конечным состояниям с энергией $E_f \leqslant E_l$; $\rho(E_f)$ — плотность числа конечных состояний.

В § 16 было показано, что экспоненциальный закон распада связан с неопределенностью энергии квазистационарного состояния. Волновая функция этого состояния с учетом взаимодействия, приводящего к спонтанному испусканию фотонов, имеет вид

$$\psi_a(\xi, 0) = \int C_a(E)\,\psi_E(\xi)\,d\xi, \tag{96,5}$$

где $\psi_E(\xi)$ — собственные функции оператора полной энергии (с учетом взаимодействий) системы,

$$|C_a(E)|^2 = \frac{\varepsilon/2\pi}{(E-E_a)^2+\varepsilon^2/4} \tag{96,6}$$

— плотность вероятности того, что энергия в состоянии $\psi_a(\xi, 0)$ имеет значение E, ε — характеризует величину разброса энергии и называется *естественной шириной* энергетического уровня. Функциональная зависимость (96,6) называется *распределением Лоренца*. Естественная ширина уровня связана с его временем жизни простым соотношением

$$T\varepsilon = \hbar. \tag{96,7}$$

Если наряду со спонтанным излучением имеются другие причины, уменьшающие вероятность пребывания системы в возбужденном состоянии, то ширина возбужденного уровня, согласно (96,2), будет равна сумме парциальных ширин, обусловленных различными процессами уширения.

Квазистационарные состояния можно рассматривать и с другой, более формальной, точки зрения как состояния с комплексной энергией. Действительно, волновая функция квазистационарного состояния со временем жизни $T = \hbar/\varepsilon$ должна иметь вид

$$\psi_a(\xi, t) = e^{-\varepsilon t/2\hbar}\psi_a(\xi, 0)\exp\left(-i\frac{E_0 t}{\hbar}\right), \quad |\psi_a(\xi, t)|^2 = e^{-\varepsilon t/\hbar}.$$

Этому выражению можно придать форму, соответствующую стационарному состоянию, введя комплексную энергию $\tilde{E}$:

$$\psi_a(\xi, t) = \psi_a(\xi, 0)\exp\left\{-\frac{i\tilde{E}t}{\hbar}\right\}, \quad \tilde{E} = E_0 - \frac{i}{2}\varepsilon.$$

Таким образом, средняя энергия E_0, время жизни T и ширина уровня ε квазистационарного состояния однозначно определяются через его комплексную энергию с помощью соотношений

$$E_0 = \operatorname{Re} \tilde{E}, \quad \varepsilon = \frac{\hbar}{T} = 2 \operatorname{Im} \tilde{E}.$$

Связь (96,7) между временем жизни квазистационарного состояния и неопределенностью энергии является частным случаем теоремы, доказанной Фоком и Крыловым [86] о том, что функция распределения энергии $|C_E|^2$ в квазистационарном состоянии непосредственно связана с законом распада этого состояния.

Пусть гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_0(\xi) + W(\xi). \tag{96,8}$$

Предположим далее, что оператор $H_0(\xi)$ имеет дискретные энергии E_a, соответствующие собственным функциям $\varphi_a(\xi)$. Оператор $W(\xi)$ вызывает переходы между этими состояниями. Поэтому, если при $t = 0$ состояние системы характеризовалось функцией

$$\psi_a(\xi, 0) = \varphi_a(\xi),$$

то это состояние будет квазистационарным. Чтобы определить функцию $\psi_a(\xi, t)$, разложим функцию $\psi_a(\xi, 0)$ по полной системе собственных функций $\psi_E(\xi)$ полного гамильтониана (96,8). Если он имеет непрерывный спектр, то

$$\psi_a(\xi, 0) = \int C_a(E)\, \psi_E(\xi)\, dE, \quad \int |C_a(E)|^2\, dE = 1. \tag{96,9}$$

Следовательно,

$$\psi_a(\xi, t) = \int C_a(E)\, e^{-iEt/\hbar}\, \psi_E(\xi)\, dE.$$

Вероятность того, что при $t > 0$ система все еще будет находиться в состоянии $\psi_a(\xi, 0)$, определяется формулой

$$\mathfrak{W}_a(t) = |\langle \psi_a(\xi, 0) | \psi_a(\xi, t) \rangle|^2 = \left| \int |C_a(E)|^2 e^{-iEt/\hbar}\, dE \right|^2.$$

Фок и Крылов [86] показали, что необходимым и достаточным условием «распада» состояния, т. е. того, чтобы $\lim\limits_{t \to \infty} \mathfrak{W}_a(t) = 0$, является непрерывность функции $|C_a(E)|^2$ относительно E. В частности, как мы видели в § 16, если эта функция совпадает с (96,6), то

$$\mathfrak{W}_a(t) = \exp\left(-\frac{\hbar t}{\varepsilon}\right).$$

В системах с гамильтонианом (96,8), имеющим дискретный спектр собственных значений E_n, выражение (96,9) заменяется суммой

$$\psi_a(\xi, 0) = \sum_n C_a(E_n)\,\psi_n(\xi),$$

поэтому

$$\mathfrak{W}_a(t) = \left|\sum_n |C_a(E_n)|^2\, e^{-iE_n t/\hbar}\right|^2 = \sum_n |C_a(E_n)|^4 + \sum_{\substack{n,\,m \\ (n\neq m)}} |C_a(E_n)|^2 |C_a(E_m)|^2 \cos\{(E_n - E_m)\,t/\hbar\}. \tag{96,10}$$

Таким образом, в системах с конечным числом степеней свободы, в которых полный гамильтониан обладает дискретным спектром, вероятность обнаружения системы в квазистационарном состоянии $|a\rangle$ характеризуется функцией $\mathfrak{W}_a(t)$, которая осциллирует с течением времени и не стремится к нулю при $t \to \infty$.

§ 97. Линейный отклик квантовой системы на внешнее воздействие

Рассмотрим линейную реакцию (см. также [87—89]) квантовой системы, описываемой гамильтонианом H на внешнее периодическое возмущение $H_{\text{int}}(t)$, адиабатически включаемое в бесконечном прошлом. Тогда

$$H_{\text{int}}(t) = D \exp(\eta t - i\omega t)\, B, \tag{97,1}$$

где D — амплитуда внешнего возмущения; B — операторы, характеризующие динамические переменные квантовой системы; η — бесконечно малая положительная величина, обеспечивающая адиабатичность включения взаимодействия при $t = -\infty$. Введение малой величины η формально учитывает затухание, всегда имеющееся в любой реальной системе. Даже при исключительно слабом затухании по прошествии достаточно большого времени собственные возбуждения в системе затухнут и останутся только вынужденные, вызываемые внешним возмущением.

При включении возмущения адиабатически изменяются и средние значения физических величин в системе. Как было показано в § 31, среднее значение физической величины Φ вычисляется с помощью статистического оператора $\rho(t)$. В представлении взаимодействия имеем

$$\overline{\langle \Phi(t)\rangle} = \mathrm{Sp}\{\tilde{\rho}(t)\,\tilde{\Phi}(t)\}, \tag{97,2}$$

где

$$\tilde{\Phi}(t) = \exp(iHt/\hbar)\,\Phi \exp(-iHt/\hbar)$$

— оператор физической величины Φ в представлении взаимодействия; $\tilde{\rho}(t)$ — статистический оператор в представлении взаимодействия, удовлетворяющий уравнению Лиувилля

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} = [\tilde{H}_{\text{int}}(t), \tilde{\rho}(t)], \tag{97,3}$$

где

$$\tilde{\rho}(t) = e^{iHt/\hbar} \rho(t) e^{-iHt/\hbar}, \tag{97,4}$$

$$\tilde{H}_{\text{int}} = \exp(iHt/\hbar)\, H_{\text{int}}(t) \exp(-iHt/\hbar). \tag{97,5}$$

Если до включения взаимодействия статистический оператор $\rho(t)$ равнялся ρ_0, то к моменту t в линейном приближении по внешнему возмущению находим

$$\tilde{\rho}(t) = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} [\tilde{H}_{\text{int}}(\tau), \rho_0]\, d\tau.$$

Подставив это значение при учете (97,1) в (97,2) и проведя циклическую перестановку операторов под знаком шпура, получаем

$$\overline{\langle \Phi(t) \rangle} = \langle \Phi \rangle_0 + \frac{De^{-i\omega t + \eta t}}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} e^{-i\omega(\tau - t) + \eta(\tau - t)} \operatorname{Sp}\{\rho_0 [\tilde{\Phi}(t), \tilde{B}(\tau)]\}\, d\tau, \tag{97,6}$$

где $\langle \Phi \rangle_0 = \operatorname{Sp}(\rho_0 \Phi)$ — среднее значение Φ в системе без внешнего воздействия.

Вводя под знак интеграла ступенчатую функцию

$$\theta(t - \tau) = \begin{cases} 1, & \text{если } t > \tau, \\ 0, & \text{если } t < \tau, \end{cases}$$

можно верхний предел интегрирования заменить бесконечностью. Тогда под интегралом (97,6) будет запаздывающая двухвременная функция Грина *) от операторов Φ и B:

$$\langle\langle \Phi; B \rangle\rangle_{t-\tau} \equiv -i\theta(t - \tau) \operatorname{Sp}\{\rho_0 [\tilde{\Phi}(t), \tilde{B}(\tau)]\} =$$

$$= -i\theta(t - \tau) \operatorname{Sp}\{\rho_0 [\tilde{\Phi}(t - \tau), B(0)]\}. \tag{97,7}$$

Следовательно, (97,6) можно переписать в виде

$$\overline{\langle \Phi(t) \rangle} = \langle \Phi \rangle_0 + D \langle\langle \Phi; B \rangle\rangle_\omega e^{-i\omega t + \eta t}, \tag{97,8}$$

где

$$\langle\langle \Phi; B \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t - \eta t} \langle\langle \Phi; B \rangle\rangle_t\, dt \tag{97,9}$$

*) Запаздывающая функция Грина рассматривалась Боголюбовым и Тябликоным [90] (см. также [88]).

— фурье-образ *) функции Грина (97,7) по времени, или ее энергетическое представление.

При температуре абсолютного нуля усреднение с помощью статистического оператора ρ_0 заменяется усреднением по основному состоянию $|0\rangle$ системы и (97,7) принимает вид

$$\langle\langle \Phi;\ B\rangle\rangle_t \equiv -\theta(t)\,\langle 0\,|[\tilde{\Phi}(t),\ B(0)]|\,0\rangle.$$

Введем с помощью равенства

$$\overline{\langle \Phi(t)\rangle} = \langle\Phi\rangle_0 + \varkappa(\omega)\,De^{-i\omega t+\eta t} \tag{97,10}$$

комплексную обобщенную восприимчивость $\varkappa(\omega)$ квантовой системы, описывающую влияние гармонического возмущения (97,1) на среднее значение $\overline{\langle F(t)\rangle}$. Тогда, сравнивая (97,8) и (97,10), получаем формулу Кубо

$$\varkappa(\omega) = \langle\langle \Phi;\ B\rangle\rangle_\omega, \tag{97,11}$$

выражающую обобщенную восприимчивость через фурье-образ запаздывающей функции Грина.

Мы рассматривали внешнее возмущение $BDe^{-i\omega t+\eta t}$, обусловленное комплексным полем, поскольку обобщенная восприимчивость $\varkappa(\omega)$ по определению (97,10) является коэффициентом пропорциональности у комплексной части поля. Поэтому и средние значения операторов (97,2) получались комплексными. Физические поля являются вещественными

$$D(t) = \mathrm{Re}\,(De^{-i\omega t}). \tag{97,12}$$

Поскольку мы интересуемся только линейным откликом системы на внешнее воздействие, то все приведенные выше результаты сохраняют свое значение и для вещественных внешних полей (97,12), если определять средние значения с помощью выражений

$$\langle \overline{\Phi(t)}\rangle_{\text{вещ}} = \mathrm{Re}\,\langle\overline{\Phi(t)}\rangle,$$

где $\overline{\langle\Phi(t)\rangle}$ — комплексное среднее значение, вычисляемое по формулам (97,8) и (97,10) для комплексного поля $D(r)e^{-i\omega t}$. При этом обобщенная восприимчивость будет определяться формулой (97,11).

*) Выражение (97,7) содержит разрывную функцию $\theta(t)$. Поэтому оно определяет запаздывающую функцию Грина только при $t \neq 0$. В точке $t = 0$ функция Грина должна быть доопределена. Такое доопределение функции Грина обычно делается с помощью указания правила вычисления интегралов по времени, содержащих фуикции Грина. Множитель $e^{-\eta t}$, имеющийся в (97,9), как раз определяет такое правило. После вычисления интеграла можно перейти к пределу $\eta \to +0$ или приравнять 2η величине γ, характеризующей естествеиную ширину соответствующих энергетических состояний.

Можно показать, что фурье-образ запаздывающей функции Грина при температуре абсолютного нуля удовлетворяет уравнению

$$\hbar\omega \langle\langle \Phi; B\rangle\rangle_\omega = \langle 0 | [\Phi, B] | 0\rangle + \langle\langle [\Phi, H]; B\rangle\rangle_\omega, \qquad (97{,}13)$$

где H — гамильтониан, определяющий изменение операторов Φ и B с течением времени, т. е.

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = [\Phi, H], \quad i\hbar \frac{\partial B}{\partial t} = [B, H].$$

В некоторых случаях уравнение (97,13) позволяет вычислять фурье-образы запаздывающих функций Грина без предварительного вычисления самих функций Грина.

Наряду с запаздывающими функциями Грина (97,7) удобно пользоваться двумя типами временных корреляционных функций

$$\begin{aligned} \langle \overline{\Phi; B} \rangle_{t>} &= \mathrm{Sp}\{\rho_0 \Phi(t) B(0)\}, \\ \langle \overline{\Phi; B} \rangle_{t<} &= \mathrm{Sp}\{\rho_0 B(0) \Phi(t)\}. \end{aligned} \qquad (97{,}14)$$

Если оператор H имеет дискретный спектр энергии $E_n = \hbar\omega_n$ и собственные функции $|n\rangle$ и статистическое усреднение производится по каноническому ансамблю с $\rho_0 = e^{(F-H)\beta}$, $\beta = 1/kT$, то корреляционные функции можно преобразовать к виду

$$\langle \overline{\Phi; B} \rangle_{t>} = \sum_{n,m} e^{\beta(F-E_n)} \langle n | \Phi | m\rangle \langle m | B | n\rangle \exp\{i[\omega_m - \omega_n]t\},$$

$$\langle \overline{\Phi; B} \rangle_{t<} = \sum_{n,m} e^{\beta(F-E_n)} \langle n | \Phi | m\rangle \langle m | B | n\rangle e^{(E_n - E_m)\beta} \exp\{i[\omega_m - \omega_n]t\}.$$

Вводя, далее, величину

$$I_{\Phi B}(\Omega) = 2\pi \sum_{n,m} e^{(F-E_n)\beta} \langle n | \Phi | m\rangle \langle m | B | n\rangle \delta(\omega_n - \omega_m - \Omega), \qquad (97{,}15)$$

эти корреляционные функции можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \langle \overline{\Phi; B} \rangle_{t>} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_{\Phi B}(\Omega) e^{-i\Omega t} d\Omega, \\ \langle \overline{\Phi; B} \rangle_{t<} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_{\Phi B}(\Omega) e^{\hbar\Omega\beta} e^{-i\Omega t} d\Omega. \end{aligned} \qquad (97{,}16)$$

Согласно определениям (97,7) и (97,14), запаздывающую функцию Грина можно выразить через корреляционные функции с помощью равенства

$$\langle\langle \Phi; B\rangle\rangle_t = -i\theta(t) \{\langle \overline{\Phi; B} \rangle_{t>} - \langle \overline{\Phi; B} \rangle_{t<}\}. \qquad (97{,}17)$$

После подстановки (97,17) и (97,16) в (97,9) и интегрирования по t, получаем интегральное выражение для фурье-образа запаздывающей функции Грина

$$\langle\langle \Phi; B\rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\pi\hbar}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{(1-e^{\hbar\beta\Omega})\, I_{\Phi B}(\Omega)\, d\Omega}{\omega - \Omega + i\eta}. \tag{97,18}$$

Такое представление было введено Леманом [98] и называется *спектральным представлением*, а величина (97,15) называется *спектральной интенсивностью*. Она вещественна и удовлетворяет важному интегральному соотношению

$$\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} I_{\Phi B}(\Omega)\, d\Omega = 1. \tag{97,19}$$

Используя символическое тождество

$$(x+i\eta)^{-1} = \mathcal{P}x^{-1} - i\pi\delta(x), \qquad \eta \to +0,$$

можно выделить из (97,18) мнимую и вещественную части

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}\langle\langle \Phi; B\rangle\rangle_\omega &= -\frac{1}{2\hbar}(1-e^{\beta\hbar\omega})\, I_{\Phi B}(\omega), \\ \operatorname{Re}\langle\langle \Phi; B\rangle\rangle_\omega &= \frac{\mathcal{P}}{2\pi\hbar}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{(1-e^{\hbar\beta\Omega})\, I_{\Phi B}(\Omega)\, d\Omega}{\omega - \Omega}, \end{aligned} \tag{97,20}$$

где буква $\mathcal{P}$ перед интегралом указывает, что интеграл вычисляется в смысле главного значения. Из (97,20) следует очень важная связь между мнимой и вещественной частями фурье-образа запаздывающей функции Грина

$$\operatorname{Re}\langle\langle \Phi; B\rangle\rangle_\omega = \frac{\mathcal{P}}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im}\langle\langle \Phi; B\rangle\rangle_\Omega\, d\Omega}{\omega - \Omega}. \tag{97,21}$$

Если учесть связь (97,12) фурье-образа запаздывающей функции Грина с обобщенной восприимчивостью, то из соотношения (97,21) находим общую связь между вещественной и мнимой частями восприимчивости любой стационарной квантовой системы

$$\operatorname{Re}\varkappa(\omega) = \frac{\mathcal{P}}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im}\varkappa(\Omega)\, d\Omega}{\omega - \Omega}. \tag{97,22}$$

Это соотношение носит название *дисперсионного соотношения*, или *соотношения Крамерса — Кронига*, которые установили та-

кое соотношение в 1927 г. для случая диэлектрической проницаемости.

Если использовать символическое тождество

$$\lim_{\eta\to+0}\frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{x+i\eta}-\frac{1}{x-i\eta}\right)=-i\delta(x),$$

то с помощью спектрального представления (97,18) можно определить связь фурье-образа функции Грина с плотностью спектрального распределения

$$\frac{1}{\hbar}(1-e^{\beta\hbar\omega})I_{FB}(\omega)=\langle\langle\Phi;B\rangle\rangle_{\omega}-\langle\langle\Phi;B\rangle\rangle^{*}_{\omega}. \qquad (97,23)$$

§ 98. Поляризуемость квантовой системы

Если на квантовую систему (атом, молекула, атомное ядро и др.) падает электромагнитная волна с небольшой (по сравнению с полями внутри системы) напряженностью электрического поля и длиной волны, значительно превышающей линейные размеры системы, то в последней возникает электрический дипольный момент

$$\boldsymbol{d}=\beta\boldsymbol{E}, \qquad (98,1)$$

пропорциональный напряженности электрического поля $\boldsymbol{E}$ в центре системы. Коэффициент пропорциональности β является симметричным тензором второго ранга и называется *тензором поляризуемости*. Его вычисление можно провести по методу, изложенному в предыдущем параграфе.

Предположим, что квантовая система характеризуется гамильтонианом H, имеющим собственные функции $|f\rangle$ и собственные значения $\hbar\omega_f$. Согласно (94,2), оператор взаимодействия квантовой системы с электромагнитным полем напряженности

$$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0e^{-i\omega t+\eta t}+\text{эрм. сопр.},\qquad \operatorname{div}\boldsymbol{E}_0=0, \qquad (98,2)$$

включаемым в бесконечном прошлом, имеет вид

$$\hat{H}_{\text{int}}=-\frac{e}{\mu c}\hat{\boldsymbol{A}}\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{ie}{\mu\omega}(\boldsymbol{E}_0\hat{\boldsymbol{p}})\,e^{-i\omega t+\eta t}+\text{эрм. сопр.}, \qquad (98,3)$$

где $\hat{\boldsymbol{p}}$ — оператор суммарного импульса всех электронов системы.

Согласно теореме Кубо (см. § 97), среднее значение электрического дипольного момента, возникающего в системе под влиянием (98,3), можно записать в виде

$$\overline{\langle\boldsymbol{er}\rangle}=\langle\boldsymbol{er}\rangle_0+\frac{ie^2}{\mu\omega}\langle\langle\boldsymbol{r};(\boldsymbol{E}_0\hat{\boldsymbol{p}})\rangle\rangle_{\omega}\,e^{-i\omega t+\eta t}+\text{эрм. сопр.}, \qquad (98,4)$$

где $\boldsymbol{r} = \sum_i \boldsymbol{r}_i$; $\langle\langle \boldsymbol{r}; (\boldsymbol{E}_0\hat{\boldsymbol{p}})\rangle\rangle_\omega$ — фурье-образ запаздывающей функции Грина, которая при температуре абсолютного нуля определяется выражением

$$\langle\langle \boldsymbol{r}; (\boldsymbol{E}_0\hat{\boldsymbol{p}})\rangle\rangle_t = -i\theta(t)\langle 0|[\tilde{\boldsymbol{r}}(t), (\boldsymbol{E}_0\hat{\boldsymbol{p}})]|0\rangle, \qquad (98,5)$$

$$\tilde{\boldsymbol{r}}(t) = \exp(iHt/\hbar)\,\boldsymbol{r}\exp(-iHt/\hbar).$$

Направим ось x вдоль $\boldsymbol{E}_0$ и вычислим x-ую составляющую матричного элемента, входящего в (98,5). Используя (см. (94,10)) равенство

$$\langle f|p_x|0\rangle = i\mu\omega_{f0}\langle f|x|0\rangle,$$

где $\omega_{f0} = \omega_f - \omega_0$, получаем

$$\langle 0|[\tilde{x}(t), (E_0\hat{p}_x)]|0\rangle = i\mu E_0 \sum_f \omega_{f0}|\langle f|x|0\rangle|^2\{e^{-i\omega_{f0}t} + e^{i\omega_{f0}t}\}.$$

Подставив это значение в x-ую составляющую (98,5) и вычисляя по правилу (97,9) фурье-образ, находим

$$\langle\langle x; (E_0p_x)\rangle\rangle_\omega = \frac{2iE_0\mu\omega}{\hbar}\sum_f \omega_{f0}|\langle f|x|0\rangle|^2(\omega^2 - \omega_{f0}^2 + i\eta\omega)^{-1}.$$

После подстановки этого выражения в x-ую составляющую (98,4) и сравнения с (98,1) получаем явное значение компоненты тензора поляризуемости вдоль главной оси

$$\beta_{xx} = \sum_f \left(\frac{2e^2\omega_{f0}}{\hbar}\right)|\langle f|x|0\rangle|^2(\omega_{f0}^2 - \omega^2 - i\eta\omega)^{-1}. \qquad (98,6)$$

Значения тензора поляризуемости вдоль двух других главных осей y и z получаются из (98,6) заменой матричного элемента координаты x соответственно на матричные элементы координат y и z.

Если ввести вспомогательную безразмерную величину

$$F_{f0}^x = \frac{2\mu\omega_{f0}}{\hbar}|\langle f|x|0\rangle|^2, \qquad (98,7)$$

называемую *силой осциллятора перехода* $0 \to f$, то x-я компонента тензора поляризуемости системы, находящейся в состоянии $|0\rangle$, может быть записана в виде

$$\beta_{xx} = \sum_f \frac{e^2}{\mu} F_{f0}^x(\omega_{f0}^2 - \omega^2 - i\eta\omega)^{-1}. \qquad (98,8)$$

Для изотропной квантовой системы поляризуемость является скалярной величиной

$$\beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz} = \beta.$$

Из (98,7) следует, что сила осциллятора перехода $0 \to f$ положительна, если $E_f > E_0$, и отрицательна при выполнении обратного неравенства. В частности, силы осцилляторов всех переходов с основного состояния, определяющие поляризуемость квантовой системы, находящейся в основном состоянии, положительны.

В качестве примера вычислим силы осцилляторов переходов между состояниями гармонического осциллятора. Используя значения $\langle m-1|x|m\rangle = \left(\frac{m\hbar}{2\mu\omega_0}\right)^{1/2}$ для матричных элементов оператора координаты и полагая $\omega_0 = \omega_{m+1,\,m}$, находим

$$F^x_{m-1,\,m} = -m, \quad F^x_{m+1,\,m} = m+1. \tag{98,9}$$

Силы осцилляторов всех других переходов равны нулю. Поэтому, согласно (98,8), поляризуемость осциллятора равна

$$\beta_{xx} = \frac{e^2}{\mu}\left(\omega_0^2 - \omega^2 - i\eta\omega\right)^{-1}.$$

Силы осцилляторов являются очень удобной характеристикой квантовых переходов в системе. Их удобство выражается в наличии простых теорем о суммах сил осцилляторов, доказательство которых опирается на перестановочные соотношения между операторами координат и импульсов. Для доказательства основной теоремы о сумме сил осцилляторов (теорема Томаса — Рейхе — Куна) преобразуем (98,7) к виду

$$F^x_{km} = \frac{\mu\omega_{km}}{\hbar}\{\langle k|x|m\rangle^*\langle k|x|m\rangle + \langle k|x|m\rangle^*\langle k|x|m\rangle\}.$$

Теперь, учитывая связь матричных элементов

$$i\mu\omega_{km}\langle k|x|m\rangle = \langle k|\hat{p}_x|m\rangle$$

и эрмитовость операторов, можно написать

$$F^x_{km} = \frac{1}{i\hbar}\{\langle m|x|k\rangle\langle k|p_x|m\rangle - \langle m|\hat{p}_x|k\rangle\langle k|x|m\rangle\}.$$

Суммируя найденное выражение по всем значениям k (при наличии состояний с непрерывным спектром надо суммирование дополнить интегрированием) и используя правило перемножения матриц и перестановочное соотношение $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$, получаем

$$\sum_k F^x_{km} = \frac{1}{i\hbar}\langle m|x\hat{p}_x - \hat{p}_x x|m\rangle = 1. \tag{98,10}$$

В частном случае гармонического осциллятора правило сумм (98,8) следует непосредственно из значений (98,9)

$$\sum_k F^x_{k,\,m} = F^x_{m-1,\,m} + F^x_{m+1,\,m} = 1.$$

Равенство (98,10) является выражением правила сумм сил осцилляторов, соответствующих квантовым состояниям одной частицы в системе. Оно справедливо для произвольного направления оси x в системе и для произвольного состояния m. Если в атомной системе число электронов равно Z, то правило сумм сил осцилляторов для всей системы сводится к равенству

$$\sum_k F^x_{km} = Z,$$

так как каждый электрон вносит свой вклад в сумму независимо.

Для иллюстрации величин сил осцилляторов и правила (98,10) отметим, что сила осциллятора, соответствующая переходу $1s \to 2p$ в атоме водорода, равна 0,4162. Таким образом, согласно (98,10), сумма сил осцилляторов для переходов с основного состояния $1s$ во все остальные состояния (кроме $2p$) равна 0,5838. При этом переходам во все состояния с непрерывным спектром соответствует часть суммы сил осцилляторов, равная 0,4359.

Теоретическое вычисление сил осцилляторов требует знания волновых функций состояний, между которыми происходит переход. Такие функции хорошо известны только для гармонического осциллятора, атома водорода и некоторых других простейших квантовых систем. В случае более сложных атомных систем эти функции могут быть вычислены приближенными методами, с которыми мы познакомимся в следующих главах.

Зная поляризуемость атомов, можно вычислить диэлектрическую проницаемость ε или показатель преломления вещества $n = \sqrt{\varepsilon}$, если использовать связь, даваемую классической электродинамикой, между диэлектрической проницаемостью вещества и поляризуемостью атомов (или молекул). В случае разреженного газа эта связь выражается простой формулой

$$\varepsilon = n^2 = 1 + 4\pi N\beta, \qquad (98,11)$$

где β — поляризуемость атома; N — число атомов в единице объема. В случае плотной изотропной среды эта связь более сложная:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N\beta.$$

Подставляя в (98,11) значение поляризуемости (98,8) для основного состояния атома, можно определить зависимость показателя преломления вещества от частоты падающего света для

частот ω, не совпадающих с частотами квантовых переходов. Для газа такая зависимость выражается формулой

$$\varepsilon = n^2 = 1 + 4\pi N \sum_k \frac{F^x_{k0} e^2/\mu}{\omega^2_{k0} - \omega^2 - i\eta\omega}. \qquad (98,12)$$

Из (98,12) следует, что чем больше сила осциллятора квантового перехода, тем большую роль играет соответствующее слагаемое в сумме (98,12), определяющей зависимость показателя преломления от частоты падающего света. О зависимости показателя преломления от частоты света говорят как о законе *дисперсии света*. Если атомы находятся в основном состоянии, то $F_{k0} > 0$ и с ростом частоты (в области применимости формулы (98,12)) показатель преломления возрастает. Такая зависимость показателя преломления от частоты носит название *положительной дисперсии* (рис. 15, *а*).

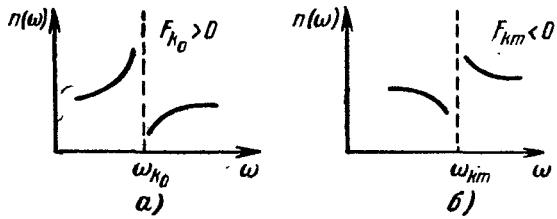


Рис. 15. Зависимость показателя преломления от частоты: *а*) положительная дисперсия; *б*) отрицательная дисперсия.

Если атомы находятся в возбужденных состояниях (m), то показатель преломления будет определяться формулой

$$n = 1 + 2\pi N \sum_k \frac{F^x_{km} e^2/\mu}{\omega^2_{km} - \omega^2 - i\eta\omega}.$$

В этом случае для состояния k с энергией $E_k < E_m$ силы осцилляторов отрицательны. Поэтому в области, близкой к соответствующим частотам переходов, показатель преломления убывает с ростом частоты. Такая зависимость показателя преломления от частоты называется *отрицательной дисперсией* (рис. 15, *б*).

В соответствии с равенством (97,22) мнимые и вещественные части поляризуемости и диэлектрической проницаемости связаны между собой интегральными соотношениями, например

$$\operatorname{Re}\varepsilon(\omega) = \frac{\mathcal{P}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im}\varepsilon(\Omega)\, d\Omega}{\omega - \Omega}.$$

§ 99. Элементарная теория фотоэффекта

Если энергия $\hbar\omega$ фотона превышает энергию ионизации атома, то поглощение фотонов будет сопровождаться переходом электрона из связанного состояния в состояние непрерывного спектра. Такое явление носит название *фотоэффекта*. Фотоэффект играет существенную роль в поглощении рентгеновских лучей и γ-квантов веществом и в ряде других физических явлений.

Рассмотрим элементарную теорию фотоэффекта. Вероятность поглощения в единицу времени с испусканием электрона определяется общей формулой (93,4). Конечное состояние электрона принадлежит непрерывному спектру, поэтому плотность числа конечных состояний, соответствующих испусканию электронов в направлении телесного угла $d\Omega$, в нерелятивистском приближении $E = p^2/2\mu$ определяется выражением

$$d\rho = \frac{Vp^2\,d\Omega}{(2\pi\hbar)^3}\frac{dp}{dE} = \frac{Vp\mu}{(2\pi\hbar)^3}d\Omega, \qquad (99,1)$$

где V — объем системы.

Для упрощения вычислений не будем учитывать в конечном состоянии взаимодействия электрона с атомом, т. е. конечное состояние электрона будем описывать плоскими волнами

$$\psi_q = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp(iqr), \quad q = \frac{p}{\hbar} = \frac{\mu v}{\hbar}, \qquad (92,2)$$

нормированными на объем V. Такое приближение вполне допустимо, когда энергия вылетающих электронов велика по сравнению с энергией ионизации атома, т. е. при выполнении неравенства

$$\frac{\mu v^2}{2} \gg I = \frac{Z^2e^4\mu}{2\hbar^2}, \quad \text{или} \quad \xi = \frac{Ze^2}{\hbar v} \ll 1. \qquad (99,3)$$

Величина ξ^2 представляет собой отношение энергии ионизации к кинетической энергии испускаемого электрона. Поскольку $\mu v^2/2 = \hbar\omega - I$, то из (99,3) следует, что энергия фотонов должна быть достаточно большой. С другой стороны, энергия фотонов должна быть малой по сравнению с энергией покоя электронов, чтобы сохранить возможность решения задачи в нерелятивистском приближении.

В качестве начального состояния электрона выберем волновую функцию $1s$ состояния атома

$$\psi_0 = (\pi a^3)^{-1/2}\exp\left(-\frac{r}{a}\right), \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2 Z}. \qquad (99,4)$$

Подставляя (98,1) в (93,4), находим выражение для вероятности испускания в секунду электрона в телесном угле $d\Omega$ при поглощении фотона

$$dP = \frac{Vp\mu}{(2\pi\hbar^2)^2}|\langle q|w_+|0\rangle|^2\,d\Omega, \qquad (99,5)$$

где, согласно (94,5), оператор, определяющий поглощение электромагнитной волны, нормированной на единицу объема, имеет вид

$$w_+ = \frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega}}\, e^{i\boldsymbol{kr}}(-i\hbar e\nabla)\, a_k^+. \qquad (99,6)$$

Подставляя (98,2) и (99,6) в (99,5) и учитывая, что в начальном состоянии фотонов не было, а в конечном состоянии имеется один фотон, находим

$$dP = \frac{e^2 p}{2\pi\hbar\mu\omega}\left|\int e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{e}\nabla)\psi_0\, d^3r\right|^2 d\Omega. \qquad (99,7)$$

Проводя в этом выражении интегрирование по частям при учете ортогональности векторов $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{e}$ и вводя вектор $\hbar\boldsymbol{K}$ передаваемого атому импульса

$$\boldsymbol{K} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{q}, \qquad (99,8)$$

находим при учете (99,4)

$$\int e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{e}\nabla)\psi_0\, d^3r = \frac{8\sqrt{\pi}(\boldsymbol{eq})\, a^{5/2}}{(1+a^2K^2)^2}.$$

Учитывая полученный результат в (98,7), находим

$$dP = \frac{32e^2a^3(\boldsymbol{eq})^2 p}{\hbar\mu\omega(1+a^2K^2)^4}\, d\Omega. \qquad (99,9)$$

Формула (99,9) определяет угловое распределение испускаемых электронов. Обозначим через Θ угол между направлением вектора $\boldsymbol{k}$ фотона и вектора $\boldsymbol{q}$ электрона, а через угол Φ — угол между плоскостью $\boldsymbol{kq}$ и плоскостью $\boldsymbol{ek}$, тогда

$$(\boldsymbol{eq})^2 = q^2\sin^2\Theta\cos^2\Phi. \qquad (99,10)$$

Далее, из (99,8) имеем

$$K^2 = k^2 + q^2 - 2kq\cos\Theta.$$

В силу неравенства (99,3) кинетическая энергия электрона мало отличается от энергии фотона $\hbar\omega \approx {}^1/_2\mu v^2$, следовательно,

$$k = \frac{\omega}{c} \approx \frac{\mu v^2}{2\hbar c}.$$

Поэтому $k/q \approx v/(2c)$. Далее, учитывая (99,4), находим $ka \approx v/(c\xi) \sim 1$. Из (99,3) и (99,4) следует $qa = 1/\xi \gg 1$. Полученные соотношения приводят к приближенному равенству

$$1 + K^2a^2 \approx q^2a^2\left(1 - \frac{v}{c}\cos\Theta\right). \qquad (99,11)$$

Подстановка (99,10) и (99,11) в (99,9) дает

$$dP = \frac{e^2}{\hbar c}\frac{32Z^5 p}{\mu a_0^5 k q^6}\frac{\sin^2\Theta\cos^2\Phi}{\left(1-\frac{v}{c}\cos\Theta\right)^4}d\Omega, \qquad (99,12)$$

где $a_0 = \hbar^2/(\mu e^2)$ — боровский радиус.

Таким образом, большинство электронов испускается в направлении электрического вектора электромагнитной волны ($\Theta = \pi/2$, $\Phi = 0$), т. е. перпендикулярно направлению падающего фотона. Наличие угла Θ в знаменателе (99,12) приводит к небольшому сдвигу максимума испускания вперед. Это смещение максимума возрастает с увеличением скорости электрона. В релятивистском случае максимум сильно смещен вперед.

Вероятность фотоэффекта при вырывании электрона из состояния $1s$ атома сильно возрастает с ростом Z (как Z^5). Поскольку $kq^6 \sim (\hbar\omega)^{7/2}$, то в области применимости проведенного расчета ($I \ll \hbar\omega \ll \mu c^2$) вероятность фотоэффекта сильно убывает с ростом частоты фотона.

Если мы разделим вероятность перехода в единицу времени (99,12) на плотность потока падающих фотонов, равную c при нормировке (99,6), то получим дифференциальное эффективное сечение фотоэффекта.

Если энергия фотона мало превышает энергию ионизации электрона I, то конечные состояния электрона нельзя описывать плоскими волнами, а нужно пользоваться точными функциями электрона в непрерывном спектре. Нерелятивистские расчеты с волновыми функциями непрерывного спектра в кулоновском поле были проведены Штоббом [91]. Расчеты показывают, что учет кулоновского взаимодействия уменьшает вероятность фотоэффекта на множитель

$$F(\xi) = 2\pi\sqrt{\frac{I}{\hbar\omega}}\frac{\exp(-4\xi\,\mathrm{arcctg}\,\xi)}{1-\exp(-2\pi\xi)}.$$

Когда $\hbar\omega$ очень близко к I, значение $\xi \to \infty$ и множитель $F(\xi) \to 0{,}12$.

§ 100. Переходы, обусловленные взаимодействием, не зависящим от времени

Рассмотрим квантовые переходы под влиянием взаимодействий, не зависящих от времени. К таким переходам относятся: а) процесс *внутренней конверсии*, т. е. процесс передачи энергии возбуждения ядра электронам атома; б) *эффект Оже* — перестройка электронной оболочки атомов с несколькими электронами, сопровождающаяся вылетом одного электрона из атома.

В этом параграфе мы рассмотрим процесс внутренней конверсии. Это название отражает первоначальную ошибочную точку зрения, согласно которой передача энергии возбуждения ядра электронам атома рассматривалась как внутриядерный фотоэффект, осуществляемый фотонами, испускаемыми ядром. В дальнейшем выяснилось, что процесс передачи энергии возбуждения ядра электронам может происходить и в том случае, когда испускание одного фотона абсолютно запрещено, т. е. между состояниями с нулевыми значениями полного момента (0—0 переходы, см. § 94). Внутреннюю конверсию и испускание ядром фотонов следует рассматривать как две альтернативные возможности, осуществляемые при переходе атомного ядра из возбужденного в основное состояние. Вопросу вычисления вероятности виутренней конверсии посвящено много работ [92—96], которые отличаются друг от друга тем или иным использованным приближением для волновых функций атомных электронов и для оператора, определяющего переходы. Здесь мы рассмотрим элементарную теорию внутренней конверсии, в которой волновые функции испускаемых электронов выбираются в виде плоских волн и используется нерелятивистское приближение.

Итак, начальное состояние электрона будет описываться функцией

$$\psi_0(r) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp\left(-\frac{r}{a}\right), \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2 Z}, \tag{100,1}$$

а конечное состояние — волновой функцией

$$\psi_k(r) = V^{-1/2} \exp(ikr). \tag{100,2}$$

Если обозначить волновые функции начального и конечного состояния ядра соответственно $\varphi_0(q)$ и $\varphi_b(q)$, то волновые функции начального и конечного состояний всей системы будут иметь вид

$$|0\rangle = \psi_0(r)\,\varphi_0(q) \quad \text{и} \quad |kb\rangle = \psi_k(r)\,\varphi_b(q). \tag{100,3}$$

Вероятность внутренней конверсии в единицу времени для электрона в состоянии $1s$ будет определяться общим выражением

$$dP_{b0} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle kb|W|0\rangle|^2 d\rho, \tag{100,4}$$

где $d\rho = \frac{V\mu\hbar k}{(2\pi\hbar)^3} d\Omega$ — число конечных состояний электронов на единичный интервал энергии, испускаемых в телесный угол $d\Omega$.

Если длина волны, соответствующая энергии возбуждения атомного ядра, значительно превышает a, то эффекты запаздывания взаимодействия малы и оператор W сводится

к кулоновскому взаимодействию между электроном и протонами ядра, т. е.

$$W = \sum_{\alpha=1}^{Z} \frac{e^2}{|r - q_\alpha|}, \tag{100,5}$$

где r и q_α — координаты электрона и протонов, отсчитываемые от центра инерции ядра. Оператор (100,5) не содержит спиновых переменных, поэтому мы не сможем описать ядерных переходов, соответствующих магнитному мультипольному излучению.

При $r \gg q_\alpha$ оператор W можно разложить по сферическим функциям

$$W = \sum_{\alpha,\, l,\, M} \frac{4\pi e^2}{(2l+1)\, r} \left(\frac{q_\alpha}{r}\right)^l Y_{lM}(\Theta, \Phi)\, Y^*_{lM}(\theta_\alpha, \varphi_\alpha), \tag{100,6}$$

где Θ, Φ — углы, определяющие направление r; θ_α, φ_α — углы, определяющие направление q_α. Пользуясь (100,3), (100,6), напишем

$$\langle kb|\, W\, |0\rangle = \sum_{l,\, M} \frac{4\pi e^2}{2l+1} \left\langle b \left| \sum_\alpha q_\alpha^l Y^*_{lM}(\theta_\alpha, \varphi_\alpha) \right| 0 \right\rangle \left\langle k \left| \frac{Y_{lM}(\Theta, \Phi)}{r^{l+1}} \right| 0 \right\rangle. \tag{100,7}$$

Матричный элемент, содержащий интегрирование по электронным координатам, после подстановки волновых функций (100,1) и (100,2) сводится к интегралу

$$\left\langle k \left| \frac{Y_{lM}(\Theta, \Phi)}{r^{l+1}} \right| 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3 V}} \int \frac{Y_{lM}(\Theta, \Phi)}{r^{l+1}} \exp\left(-\frac{r}{a} - ikr\right) d^3r.$$

Разлагая e^{-ikr} по сферическим функциям

$$e^{-ikr} = 4\pi \sum_{l,\, m} (-i)^l \tilde{j}_l(kr)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)\, Y^*_{lm}(\Theta, \Phi),$$

где θ, φ — углы, определяющие направление вектора k, получим, выполняя интегрирование по угловым переменным,

$$\left\langle k \left| \frac{Y_{lM}(\Theta, \Phi)}{r^{l+1}} \right| 0 \right\rangle = 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{Va^3}} (-i)^l Y_{lM}(\theta, \varphi) \int_0^\infty \frac{j_l(kr)}{r^{l-1}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) dr. \tag{100,8}$$

При вычислении интеграла следует учесть, что в нашем приближении $ka \gg 1$ из-за быстрых осцилляций сферической бесселевой функции в интеграле будут существенны только малые значения r, поэтому

$$\int_0^\infty r^{1-l} j_l(kr)\, e^{-r/a}\, dr \approx \frac{k^{l-2}}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \ldots \cdot (2l-1)}.$$

Подставляя это значение в (100,8), а затем (100,7) в (100,4), находим при интегрировании по угловым переменным испускаемого электрона (учитывая ортонормированность сферических функций) вероятность внутренней конверсии (на одном электроне) в единицу времени

$$P_{bk} = 64\pi \frac{e^4\mu}{(\hbar a)^3} \sum_{lM} \frac{k^{2l-3}}{[1\cdot 3\cdot 5\cdot \ldots \cdot (2l+1)]^2} \left| \left\langle b \left| \sum_\alpha q_\alpha^l Y_{lM}(\theta_\alpha, \varphi_\alpha) \right| 0 \right\rangle \right|^2. \tag{100,9}$$

Квадрат матричного элемента, входящего в (100,9), пропорционален приведенной вероятности ядерного перехода, соответствующего электромагнитному излучению типа El (см. [73]). Напомним, что формула (100,9) выведена при условиях: $v/c \ll 1$ и $Ze^2/(\hbar v) \ll 1$.

§ 101*. Вероятность квантовых переходов и S-матрица

В § 90 было найдено общее выражение (90,11) для матричного элемента $a_{nm}(t)$, определяющего переход под влиянием возмущения W из состояния $|m\rangle$ в состояние $|n\rangle$. Пусть состояния $|m\rangle$ и $|n\rangle$ и их энергии E_m и E_n являются собственными функциями и собственными значениями оператора Гамильтона H_0 двух подсистем, оператор взаимодействия W между которыми обусловливает переходы. В представлении Шредингера оператор W не зависит от времени *).

В случае, когда начальное время берется равным $-\infty$, а конечное время $t = \infty$, матричные элементы $a_{nm}(\infty)$ обозначаются через $\langle n|S|m\rangle$ и называются *матричными элементами S-матрицы*. Следовательно,

$$\langle n|S|m\rangle = \left\langle n \left| P\exp\left\{ -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{W}(t)\,dt \right\} \right| m \right\rangle, \tag{101,1}$$

где

$$S = P\exp\left\{ -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{W}(t)\,dt \right\} \equiv$$

$$\equiv 1 + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{W}(t)\,dt + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \tilde{W}(t_1)\,\tilde{W}(t_2) +$$

$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 \tilde{W}(t_1)\,\tilde{W}(t_2)\,\tilde{W}(t_3) + \ldots, \tag{101,2}$$

$$\tilde{W}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0 t\right) W \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0 t\right). \tag{101,3}$$

*) В § 90 рассматривался случай, когда оператор W относился только к одной подсистеме (например, к атому). Тогда W было внешним возмущением с соответствующей временной зависимостью (например, световая волна).

В соответствии с тем, что (101,2) представлено в виде ряда, можно записать матричные элементы (101,1) в виде суммы матричных элементов разного порядка

$$\langle n|\, S\,|m\rangle = \sum_{\alpha}^{\infty} \langle n|\, S^{(\alpha)}\,|m\rangle. \qquad (101{,}4)$$

При этом

$$\langle n|\, S^{0}\,|m\rangle = \langle n\,|m\rangle,$$

$$\langle n|\, S^{(1)}\,|m\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle n\left|\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{W}(t)\,dt\right|m\right\rangle,$$

$$\langle n|\, S^{(2)}\,|m\rangle = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \left\langle n\left|\int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \tilde{W}(t_1)\,\tilde{W}(t_2)\right|m\right\rangle$$

и т. д.

Учитывая (101,3), можно преобразовать матричный элемент первого порядка к виду

$$\langle n|\, S^{(1)}\,|m\rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle n|\, W\,|m\rangle \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E_n - E_m)\frac{t}{\hbar}}\,dt =$$

$$= +2\pi i\delta(E_n - E_m)\langle n|\, W\,|m\rangle. \qquad (101{,}5)$$

Перейдем к преобразованию матричного элемента второго порядка

$$\langle n|\, S^{(2)}\,|m\rangle = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{f} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \langle n|\, \tilde{W}(t_1)\,|f\rangle \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \langle f|\, \tilde{W}(t_2)\,|m\rangle =$$

$$= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{f} \langle n|\, W\,|f\rangle\langle f|\, W\,|m\rangle \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E_n - E_f)\frac{t_1}{\hbar}}\,dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} e^{i(E_f - E_m)\frac{t_2}{\hbar}}\,dt_2.$$

Для вычисления второго интеграла в полученном выражении проведем замену $E_f - E_m \to E_f - E_m - i\eta$, где η — малая положительная величина, обеспечивающая сходимость интеграла на нижнем пределе. В окончательных выражениях надо перейти к пределу $\eta \to 0$. Таким образом,

$$\int_{-\infty}^{t_1} e^{i(E_f - E_m)\frac{t}{\hbar}}\,dt \to \int_{-\infty}^{t_1} e^{i(E_f - E_m - i\eta)\frac{t}{\hbar}}\,dt = i\hbar\,\frac{e^{i(E_f - E_m - i\eta)\frac{t_1}{\hbar}}}{E_m - E_f + i\eta}.$$

Следовательно,

$$\langle n|\,S^{(2)}\,|m\rangle = \frac{1}{i\hbar}\sum_f \frac{\langle n|\,W\,|f\rangle\,\langle f|\,W\,|m\rangle}{E_m - E_f + i\eta}\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m - i\eta)t}\,dt =$$

$$= -2\pi i\delta(E_n - E_m)\sum_f \frac{\langle n|\,W\,|f\rangle\,\langle f|\,W\,|m\rangle}{E_m - E_f + i\eta}. \quad (101,6)$$

Таким же образом можно преобразовать матричные элементы следующих порядков.

В дальнейшем мы будем рассматривать только переходы, в которых конечное состояние отличается от начального. Тогда $\langle n|m\rangle = 0$.

Итак, учитывая (101,5) и (101,6) и проведя аналогичные преобразования других слагаемых (101,4), можно записать матричные элементы S-матрицы в виде

$$\langle n|\,S\,|m\rangle = -2\pi i\delta(E_n - E_m)\langle n|\,\mathbf{T}\,|m\rangle, \quad (101,7)$$

где

$$\langle n|\,\mathbf{T}\,|m\rangle = \langle n|\,W\,|m\rangle + \sum_f \frac{\langle n|\,W\,|f\rangle\,\langle f|\,W\,|m\rangle}{E_m - E_f + i\eta} +$$

$$+ \sum_{f,f'} \frac{\langle n|\,W\,|f\rangle\,\langle f|\,W\,|f'\rangle\,\langle f'|\,W\,|m\rangle}{(E_m - E_f + i\eta)(E_m - E_{f'} + i\eta)} + \ldots \quad (101,8)$$

Матричный элемент $\langle n|\mathbf{T}|m\rangle$ называется *матричным элементом перехода на энергетической поверхности.*

Функции $|f\rangle$ промежуточных состояний являются собственными функциями оператора H_0, поэтому (101,8) допускает простое преобразование. Например, отдельные слагаемые, входящие во вторую сумму (101,8), можно записать в виде

$$\frac{\langle n|\,W\,|f\rangle\,\langle f|\,W\,|m\rangle}{E_m - E_f + i\eta} = \langle n|\,W\,|f\rangle\langle f|\,(E_m - H_0 + i\eta)^{-1}\,|f\rangle\langle f|\,W\,|m\rangle.$$

Следовательно, энергетические знаменатели, входящие в (101,8), можно рассматривать как средние значения оператора $(E_m - H_0 + i\eta)^{-1}$ в соответствующих промежуточных состояниях. Таким образом, равенство (101,8) можно записать в операторной форме

$$\mathbf{T} = W + W(E_m - H_0 + i\eta)^{-1}W +$$

$$+ W(E_m - H_0 + i\eta)^{-1}W(E_m - H_0 + i\eta)^{-1}W + \ldots$$

Полученное операторное равенство можно рассматривать как решение методом последовательных приближений операторного уравнения

$$\mathbf{T} = W + W(E_m - H_0 + i\eta)^{-1}\mathbf{T}. \qquad (101,9)$$

Из (101,7) следует, что вероятность перехода за бесконечно большое время определяется равенством

$$\mathfrak{w}_{nm}(\infty) = |\langle n|S|m\rangle|^2 = 4\pi^2\delta^2(E_n - E_m)|\langle n|\mathbf{T}|m\rangle|^2.$$

Если преобразовать квадрат дельта-функции к виду

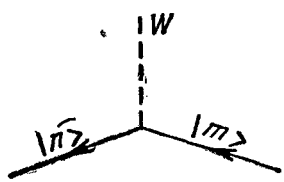
$$\delta^2(E_n - E_m) = \frac{\delta(E_n - E_m)}{2\pi\hbar}\lim_{T\to\infty}\int_{-T}^{T} e^{i(E_n - E_m)\frac{t}{\hbar}}\,dt = \frac{\delta(E_n - E_m)}{2\pi\hbar}\lim_{T\to\infty}\int_{-T}^{T} dt,$$

то вероятность перехода в единицу времени можно записать в виде

$$P_{nm} = \frac{\mathfrak{w}_{nm}(\infty)}{\lim\limits_{T\to\infty}\int\limits_{-T} dt} = \frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_n - E_m)|\langle n|\mathbf{T}|m\rangle|^2. \qquad (101,10)$$

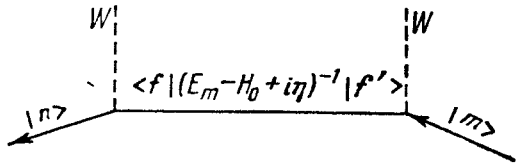
В первом порядке теории возмущений $\mathbf{T} = W$ и (101,10) совпадает с (93,3). Если оператор W мал, то для вероятности перехода можно получить хорошее приближение, взяв в ряду (101,8) несколько первых не равных нулю слагаемых. При больших значениях W необходимо использовать много членов бесконечного ряда (101,8) или решить интегральное уравнение, соответствующее операторному уравнению (101,9).

Матричные элементы различного порядка, входящие в (101,8), принято обозначать графически с помощью *графиков* или *диаграмм Фейнмана* [97]. Если W является внешним постоянным полем, действующим на частицу, то матричному элементу первого порядка будет соответствовать диаграмма



на которой начальное и конечное состояния изображаются прямыми линиями, а внешнее поле W — штриховой линией. Такая диаграмма изображает процесс рассеяния частицы внешним полем.

Матричному элементу второго порядка в (101,8) будет соответствовать диаграмма



изображающая процесс двукратного рассеяния частицы внешним полем. Таким же образом можно изобразить процессы рассеяния большей кратности.

ГЛАВА XIII.

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ

§ 102. Статистический оператор динамической подсистемы

Если квантовая система с гамильтонианом H является замкнутой, то изменение средних значений физических величин A, характеризующих ее состояние, определяется в общем случае формулой

$$\langle F(t)\rangle = \mathrm{Sp}\{\rho(t)\,\hat{A}\},$$

где $\rho(t)$ — статистический оператор (или матрица плотности $\rho_{n,m}(t)$), удовлетворяющий уравнению Лиувилля

$$i\hbar\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} = [H, \rho]. \qquad (102,1)$$

Часто интересующая нас система с конечным числом степеней свободы, которую мы будем называть *динамической системой*, не является замкнутой, а находится в контакте со своим окружением, обмениваясь с ним энергией, частицами и т. д. Такие динамические системы называются *открытыми системами*. В открытых системах, обменивающихся с окружением энергией и частицами, состояния термодинамического равновесия описываются (см. § 14) статистическим оператором

$$\rho = \exp\{\beta[\Omega - H + \mu\hat{N}]\}, \quad \beta \equiv (kT)^{-1}, \qquad (102,2)$$

где

$$\beta = (kT)^{-1}; \quad \Omega = -\frac{1}{\beta}\ln\mathrm{Sp}\{\exp(\beta[\mu\hat{N} - H])\}$$

— термодинамический потенциал системы. Если система обменивается с окружением только энергией, то статистический оператор равновесных состояний определен выражением

$$\rho = \exp\{\beta(F - H)\}, \qquad (102,2а)$$

где

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln\mathrm{Sp}\{\exp(-\beta H)\}$$

— свободная энергия системы.

Если в начальный момент времени открытая система находилась в неравновесном состоянии, то с течением времени она

будет переходить в равновесное состояние, определяемое внешними условиями (температурой и т. д.). Процессы приближения квантовой системы к равновесному состоянию называются *процессами релаксации*. В этой главе мы рассмотрим некоторые методы исследования процессов релаксации в простейших квантовых системах.

Пусть H_a — гамильтониан динамической системы, H_T — гамильтониан диссипативной системы, взаимодействующей с динамической. Если оператор взаимодействия H_{rel}, то полный оператор

$$H = H_a + H_T + H_{\text{rel}} \tag{102,3}$$

будет описывать замкнутую систему с помощью статистического оператора ρ_{aT}, удовлетворяющего уравнению (102,1). В соответствии с теоремой Фока — Крылова (§ 96) диссипативная система и, следовательно, полная система должны иметь бесконечное число степеней свободы и непрерывный спектр, чтобы состояние стремилось с течением времени к равновесному пределу. Конечно, приписывание диссипативной системе бесконечного числа степеней свободы есть идеализация, однако такая идеализация вполне оправдана, так как диссипативной системой является макроскопическое тело, с числом степеней свободы 10^{22}—10^{23} в каждом куб. сантиметре, и излучение в свободном пространстве.

Пусть некоторый оператор A, зависящий от всех переменных полной системы, задан в виде матрицы $\langle n_a n_T | A | m_T m_a \rangle$, образованной на полной системе ортонормированных функций $|n_a, n_T\rangle$ полной системы. Введем сокращенные обозначения

$$\mathrm{Sp}_a(A) \equiv \sum_{n_a} \langle n_a n_T | A | m_T n_a \rangle, \qquad \mathrm{Sp}_T(A) = \sum_{n_T} \langle n_a n_T | A | n_T m_a \rangle.$$

Основной задачей квантового описания открытой динамической системы является отыскание возможности вычисления различных средних $\langle A_a \rangle$, относящихся только к этой системе. По общему правилу такие средние определяются выражениями

$$\langle A_a \rangle = \mathrm{Sp}_a \mathrm{Sp}_T \{\rho_{aT} A_a\}. \tag{102,4}$$

Если оператор A_a зависит только от переменных динамической системы, то

$$\langle n_a n_T | A_a | m_T m_a \rangle = \delta_{n_T m_T} \langle n_a n_T | A_a | n_T m_a' \rangle,$$

поэтому (102,4) можно преобразовать к виду

$$\langle A_a \rangle = \mathrm{Sp}_a \{\rho_a A_a\}, \tag{102,5}$$

где

$$\rho_a = \mathrm{Sp}_T \rho_{aT} \tag{102,6}$$

— статистический оператор динамической подсистемы.

Таким образом, для вычисления изменения с течением времени средних значений величин, относящихся к динамической подсистеме, надо знать уравнения, определяющие изменение во времени статистического оператора ρ_a. Вообще говоря, это изменение зависит от состояния диссипативной системы. Однако если диссипативная система очень велика, а ее взаимодействие с динамической системой мало, то можно пренебречь обратным влиянием динамической системы на диссипативную, т. е. можно предположить, что диссипативная система все время находится в одном состоянии и все средние, относящиеся к этой системе, не зависят от времени. Таким образом, если до включения взаимодействия ($t = 0$) между динамической и диссипативными системами статистический оператор изображался в виде произведения

$$\rho_{aT}(0) = \rho_a(0)\,\rho_T(0),$$

то и после включения взаимодействия оператор $\rho_T(0)$ остается тем же, т. е.

$$\rho_{aT}(t) = \rho_a(t)\,\rho_T(0). \qquad (102,7)$$

Это приближение можно назвать *основным приближением необратимости*. В этом приближении уравнения, определяющие изменение ρ_a во времени, будут содержать помимо операторов динамической подсистемы только средние значения величин, относящихся к диссипативной подсистеме. Такие уравнения называются *кинетическими уравнениями* для статистического оператора ρ_a. Следовательно, кинетическое уравнение должно иметь вид

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = \mathscr{L}(\xi_a,\ \rho_a,\ \ldots,\ \langle b(i)\rangle_T,\ \ldots),$$

где $\mathscr{L}$ — функция, зависящая от операторов динамической системы, ρ_a и средних значений $\langle b(i)\rangle_T$ величин, относящихся к диссипативной системе.

В этой главе мы исследуем кинетические уравнения для некоторых моделей квантовых систем.

Первые исследования проблемы затухания в квантовой механике, по-видимому, были проведены Ландау [99]. Метод кинетического уравнения в теории необратимых процессов развивался в работах Боголюбова [100], Кирквуда [101], Борна и Грина [102], Ван Хова [103] и ряде других [89, 104—105].

§ 103. Простейшая модель квантовой системы, взаимодействующей с термостатом

Рассмотрим квантовую двухуровневую систему a с энергией возбуждения E, взаимодействующую, начиная с момента $t = 0$, с термостатом. Термостат обладает бесконечным числом степеней свободы с непрерывным спектром. Предположим далее, что

взаимодействие системы a с термостатом резонансное, т. е. осуществляется только с теми его степенями свободы, энергия возбуждения которых E. Наличие других степеней свободы термостата будет учитываться косвенно тем, что все средние величины термостата выбираются равными статистическим средним при температуре T. В соответствии с вышесказанным в качестве модели термостата принимается очень большое число ($N \gg 1$), одинаковых формально не взаимодействующих между собой подсистем с энергией E. Таким образом, при $t \leqslant 0$ полная система описывается гамильтонианом

$$H_0 = E\left\{A^+A + \sum_{n=1}^{N} b_n^+ b_n\right\}. \qquad (103,1)$$

где A^+, A — фермиевские операторы рождения и уничтожения возбуждения в системе a; b_n^+, b_n — операторы рождения и уничтожения возбуждений в подсистемах термостата. Они удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям, если подсистемы термостата характеризуются эквидистантными спектрами, или фермиевским, если подсистемы имеют только по одному возбужденному уровню. В соответствии с основным предположением о неизменности средних величин в термостате принимаем, что последние вычисляются с помощью статических операторов ρ_n подсистем, соответствующих термодинамическому равновесию при температуре T. Следовательно, для подсистем с эквидистантным спектром

$$\langle b_n^+ b_n\rangle = \mathrm{Sp}_n(\rho_n b_n^+ b_n) = (e^{\beta E} - 1)^{-1}, \qquad \beta \equiv 1/kT,$$
$$B \equiv \langle b_n^+ b_n\rangle + \langle b_n b_n^+\rangle = \mathrm{cth}\,(\beta E/2); \qquad (103,2)$$

для двухуровневых подсистем

$$\langle b_n^+ b_n\rangle = (e^{\beta E} + 1)^{-1}, \qquad B \equiv \langle b_n^+ b_n\rangle + \langle b_n b_n^+\rangle = 1. \qquad (103,3)$$

Взаимодействие системы a с термостатом характеризуется оператором

$$H_{\mathrm{rel}}(t) = \sum_{n=1}^{N} \{\theta[t - \tau(n-1)] - \theta(t - \tau n)\} H_n, \qquad (103,4)$$

где ступенчатая функция $\theta(t)$ равна единице при $t > 0$ и равна нулю при $t < 0$;

$$H_n = f(A^+ b_n + b_n^+ A); \qquad (103,5)$$

f — энергия взаимодействия. Согласно (103,4), подсистема a каждый раз взаимодействует в течение времени τ с подсистемой

термостата, еще не испытавшей такого взаимодействия. Предполагается, что выполняется неравенство

$$\tau\hbar^{-1}f \ll 1. \qquad (103,6)$$

Оператор взаимодействия (103,4) коммутирует с оператором (103,1), поэтому в представлении взаимодействия статистический оператор ρ полной системы определяется уравнением

$$i\hbar\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} = [H_{\text{rel}}, \rho(t)]$$

при начальном условии $\rho(0) = \rho_a(0)\prod_{n=1}^{N}\rho_n$. После подстановки в это выражение значения (103,4) получим систему разностных уравнений

$$\rho(n\tau+\tau) - \rho(n\tau) = \frac{\tau}{i\hbar}[H_{n+1}, \rho(n\tau+\tau)].$$

Решая эту систему методом последовательных приближений, находим

$$\rho(n\tau+\tau) - \rho(n\tau) = \frac{\tau}{i\hbar}[H_{n+1}, \rho(n\tau)] + \\ + \frac{1}{2}\left(\frac{\tau}{i\hbar}\right)^2[H_{\text{rel}}, [H_{\text{rel}}, \rho(n\tau)]] + \ldots$$

Подставим значение (103,5) и применим операцию Sp_T к обеим частям уравнения. Тогда вводя $\rho_a = \mathrm{Sp}_T\rho$, статистический оператор системы a, и полагая $\frac{\partial\rho_a(t)}{\partial t} = [\rho_a(n\tau+\tau) - \rho_a(n\tau)]\tau^{-1}$, получим кинетическое уравнение

$$\frac{\partial\rho_a(t)}{\partial t} = -\frac{\lambda}{2}\{\langle b_n b_n^+\rangle([A^+A, \rho_a(t)]_+ - 2A\rho_a A^+) + \\ + \langle b_n^+ b_n\rangle([AA^+, \rho_a(t)]_+ - 2A^+\rho_a(t)\,A)\}, \qquad (103,7)$$

где $\lambda = \tau f^2/\hbar^2$ — параметр (имеющий размерность частоты), характеризующий скорость изменения статистического оператора динамической системы a; $[x, y]_+ \equiv xy - yx$.

Кинетическое уравнение (103,7) рассматривалось в работе Серикова и автора [106]. Для полевого оператора, взаимодействующего с двухуровневой системой атомов, оно исследовалось в работе Шена [107]. Уравнение этого типа исследовалось также Зельдовичем, Переломовым и Поповым [108].

В представлении чисел заполнения операторы A, A^+, $\rho_a(t)$ и другие операторы динамической системы a определяются на пространстве собственных функций оператора A^+A, имеющего собственные значения 0 и 1. Собственные функции $|v\rangle$ изобра-

жаются столбцовыми матрицами $|0\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ и $|1\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$, а операторы — квадратными матрицами второго порядка. Например,

$$A^\dagger A=\begin{pmatrix}0&0\\0&1\end{pmatrix},\quad A=\begin{pmatrix}0&1\\0&0\end{pmatrix},\quad A^\dagger=\begin{pmatrix}0&0\\1&0\end{pmatrix}\text{ и т. д.}$$

Для отыскания решений уравнения (103,7) представим матрицу $\rho_a(t)$ в виде

$$\rho_a(t)=\sum_{l=1}^{2}W_l(t)\,\sigma(l), \tag{103,8}$$

где матрицы $\sigma(l)$ определены выражениями

$$\sigma(1)=A^\dagger A=\begin{pmatrix}0&0\\0&1\end{pmatrix},\quad \sigma(2)=AA^\dagger=\begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix}.$$

Они удовлетворяют равенствам

$$\mathrm{Sp}\{\sigma(l)\,\sigma(l')\}=\delta_{ll'}. \tag{103,9}$$

С помощью (103,9) из (103,8) находим

$$W_l(t)=\mathrm{Sp}_a\{\rho_a(t)\,\sigma(l)\}.$$

Следовательно, $W_1(t)$ определяет вероятность того, что система a находится в возбужденном состоянии, $W_2(t)$ — вероятность невозбужденного состояния системы.

Подставив (103,8) в (103,7) и используя фермиевские свойства операторов A, $A^\dagger$, получаем уравнение

$$\sum_{l=1}^{2}\sigma(l)\frac{\partial W_l}{\partial t}=-\lambda\langle b^\dagger b\rangle[\sigma(2)-\sigma(1)]\,W_1-\lambda\langle bb^\dagger\rangle[\sigma(1)-\sigma(2)]\,W_2.$$

Используя далее (103,9), можно преобразовать это уравнение в систему двух уравнений

$$\frac{\partial W_1(t)}{\partial t}=\lambda[\langle b^\dagger b\rangle W_2(t)-\langle bb^\dagger\rangle W_1(t)],$$
$$\frac{\partial W_2(t)}{\partial t}=\lambda[\langle bb^\dagger\rangle W_1(t)-\langle b^\dagger b\rangle W_2(t)],$$

из которых следует

$$W_1(t)+W_2(t)=\text{const},\qquad \frac{\partial W_1(t)}{\partial t}=\lambda[\langle b^\dagger b\rangle-BW_1(t)], \tag{103,10}$$

где

$$B\equiv\langle b^\dagger b\rangle+\langle bb^\dagger\rangle.$$

Решение этих уравнений, удовлетворяющее начальному условию $W_1(0) = W_0 \leqslant 1$, имеет вид

$$W_1(t) = \frac{\langle b^+b\rangle}{B} + \left[W_0 - \frac{\langle b^+b\rangle}{B}\right]\exp(-\lambda Bt). \qquad (103{,}11)$$

Значения $\langle b^+b\rangle$ и B для подсистем термостата с эквидистантным спектром и для двухуровневых подсистем определяются соответственно выражениями (103,2) и (103,3).

Таким образом, для двухуровневых систем термостата ($B = 1$) скорость приближения вероятности возбуждения системы a к равновесному значению $\langle b^+b\rangle$ не зависит от температуры термостата. Для подсистем термостата с дискретным спектром тот же результат будет только при малых температурах ($kT \ll E$), так как только в этих условиях $B \approx 1$ и $\frac{\langle b^+b\rangle}{B} \approx \langle b^+b\rangle$. Однако при повышении температуры значение B быстро возрастает и $\frac{\langle b^+b\rangle}{B}$ стремится к $^1/_2$ и система a переходит в равновесное состояние с одинаковой заселенностью основного и возбужденного состояний ($E \ll kT$).

§ 104. Вероятность передачи энергии возбуждения от донора к акцептору при наличии диссипативной среды [106]

Для исследования процесса передачи энергии электронного возбуждения от донориой к акцепторной молекуле, каждая из которых взаимодействует с диссипативиой средой, рассмотрим следующую простую модель (рис. 16). Донорная (D) и акцепторная (A) молекулы находятся в твердом растворе. Донорная молекула имеет энергию электронного возбуждения E. В акцепторной молекуле этой энергии соответствует одиофононное вибронное возбуждение с энергией внутримолекулярных колебаний ε. Между донорной и акцепторной молекулами имеется резонансное взаимодействие, энергия которого $\hbar L$. Это резонансное взаимодействие без учета релаксационных процессов приводило бы к обратимому обмену возбуждениями между D и A.

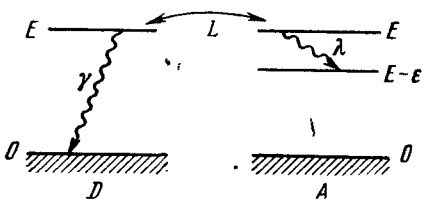


Рис. 16. Передача электронного возбуждения от донорной молекулы D к акцепторной молекуле A.

Предположим далее, что колебательная часть вибронного возбуждения в молекуле A может переходить в энергию колебаний молекул растворителя, который будем рассматривать как

термостат при абсолютном нуле температуры. Энергия возбуждения донорной молекулы может спонтанно излучаться или переходить безызлучательно в энергию колебаний растворителя. Оба эти процесса мы будем характеризовать одним параметром и рассматривать условно как результат взаимодействия молекулы с некоторым «полем» при нулевой температуре.

Гамильтонианы термостата и «поля» запишем соответственно в виде

$$H_T = \sum_{n=1}^{N} \varepsilon b_n^+ b_n, \quad H_F = \sum_{n=1}^{N} E a_n^+ a_n, \tag{104,1}$$

где b_n^+, b_n — бозевские операторы рождения и уничтожения возбуждения в одинаковых подсистемах термостата; a_n^+, a_n — соответствующие операторы «поля». Состояния термостата и «поля» определяются статистическими операторами ρ_T и ρ_F. При абсолютном нуле имеем

$$\langle b_n^+ b_n \rangle = \langle a_n^+ a_n \rangle = 0, \quad \langle b_n b_n^+ \rangle = \langle a_n a_n^+ \rangle = 1. \tag{104,2}$$

Молекулы донора и акцептора образуют динамическую систему a с оператором Гамильтона

$$H_a = H_0 + H_{\text{int}}, \tag{104,3}$$

где

$$H_0 = ED^+D + (E - \varepsilon) A^+A + \varepsilon C^+C \tag{104,4}$$

— оператор энергии возбуждения молекул без учета их взаимодействия; D, A и C — фермиевские операторы возбужденных состояний молекул;

$$H_{\text{int}} = \hbar L (DA^+C^+ + D^+AC) \tag{104,5}$$

— оператор резонансного взаимодействия между молекулами D и A.

Релаксационные процессы в системе определяются оператором взаимодействия динамической системы с термостатом и «полем», который мы выберем в виде (см. § 103)

$$H_{\text{rel}} = \sum_n \{\theta(t - [n-1]\tau) - \theta(t - n\tau)\} H_n, \tag{104,6}$$

где

$$H_n = \hbar f_T (b_n^+ C + b_n C^+) + \hbar f_F (a_n^+ D + a_n D^+). \tag{104,7}$$

Будем предполагать, что выполняются неравенства

$$\tau f_T \ll 1, \quad \tau f_F \ll 1, \quad N \gg 1. \tag{104,8}$$

Гамильтониан полной системы записывается в виде

$$H = H_0 + H_T + H_F + H_{\text{rel}} + H_{\text{int}}. \tag{104,9}$$

В соответствии с основным приближением необратимости (102,7) статистический оператор полной системы можно написать в виде

$$\rho(t) = \rho_a(t)\,\rho_T\rho_F. \tag{104,10}$$

Операторы взаимодействия (104,5) и (104,6) коммутируют с гамильтонианом $H_0 + H_T + H_F$, поэтому в представлении взаимодействия статистический оператор ρ удовлетворяет уравнению

$$i\hbar\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} = [(H_{\text{int}} + H_{\text{rel}}),\ \rho(t)].$$

Подставив в это уравнение (104,6) и проведя операции $\mathrm{Sp}_T\mathrm{Sp}_F$, получим, учитывая (104,2), кинетическое уравнение для статистического оператора $\rho_a(t) = \mathrm{Sp}_T\,\mathrm{Sp}_F\,\rho(t)$ динамической системы

$$\frac{\partial\rho_a(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[H_{\text{int}},\ \rho_a(t)] - \frac{\lambda}{2}\{[C^+C,\ \rho_a(t)]_+ - 2C\rho_aC^+\} - \\ - \frac{\gamma}{2}\{[D^+D,\ \rho_a(t)]_+ - 2D\rho_a(t)\,D^+\}, \tag{104,11}$$

где $\lambda = \tau f_T^2$ и $\gamma = \tau f_F^2$ — параметры, характеризующие релаксационные процессы в системе.

Решение уравнения (104,11) можно искать в виде

$$\rho_a(t) = \sum_{l=1}^{5} W_l(t)\,M(l), \tag{104,12}$$

где $W_l(t)$ — скалярные вещественные функции; $M(l)$ — система эрмитовых операторов

$$\begin{aligned} M(1) &= D^+DAA^+CC^+,\\ M(2) &= \frac{i}{\sqrt{2}}(D^+AC - DA^+C^+),\\ M(3) &= DD^+A^+AC^+C,\\ M(4) &= DD^+A^+ACC^+,\\ M(5) &= DD^+AA^+CC^+, \end{aligned} \tag{104,13}$$

удовлетворяющих соотношению

$$\mathrm{Sp}_a\{M(l)\,M(l')\} = \delta_{ll'} \tag{104,14}$$

и характеризующих разные состояния динамической системы. Например, $M(1)$ характеризует состояние, в котором электронное возбуждение сосредоточено на донорной молекуле, $M(3)$ — состояние, при котором это возбуждение перешло на акцепторную молекулу, $M(4)$ — состояние, при котором акцепторная молекула потеряла колебательную часть возбуждения и осталось

только ее электронное возбуждение ($E-\varepsilon$), $M(5)$ — обе молекулы не возбуждены.

Из (104,12) при учете (104,14) следует

$$W_l(t) = \mathrm{Sp}_a\{\rho_a(t)\, M(l)\}.$$

Таким образом, функции $W_l(t)$ определяют вероятности состояний, характеризуемых операторами $M(l)$.

Подставив в (104,11) значение (104,12) и учитывая перестановочные свойства операторов, получим уравнение

$$\sum_{l=1}^{5} M(l)\frac{\partial W_l(t)}{\partial t} = -M(1)\left[\sqrt{2}\,LW_2+\gamma W_1\right]+$$
$$+\sqrt{2}\,M(2)\left[L(W_1-W_3)-\frac{(\lambda+\gamma)}{2\sqrt{2}}W_2\right]+$$
$$+M(3)\left[\sqrt{2}LW_2-\lambda W_3\right]+\lambda M(4)W_3+\gamma M(5)W_1.$$

С помощью (104,14) это уравнение можно свести к системе уравнений

$$\frac{\partial W_1(t)}{\partial t} = -\sqrt{2}\,LW_2-\gamma W_1,\quad \frac{\partial W_2(t)}{\partial t} = \sqrt{2}\,L(W_1-W_3)-\frac{\gamma+\lambda}{2}W_2, \tag{104,14}$$

$$\frac{\partial W_3}{\partial t} = \sqrt{2}\,LW_2-\lambda W_3,$$

$$\frac{\partial W_4}{\partial t} = \lambda W_3,\quad \frac{\partial W_5}{\partial t} = \gamma W_1. \tag{104,15}$$

Из уравнений (104,14) и (104,15) следует

$$W_1(t)+W_3(t)+W_4(t)+W_5(t)=1.$$

При решении системы уравнений (104,14), (104,15) в качестве начальных условий выберем состояние системы a, в котором возбуждение сосредоточено на молекуле донора, т. е. положим

$$W_1(0)=1,\quad W_2(0)=W_3(0)=W_4(0)=W_5(0)=0. \tag{104,16}$$

Тогда, после введения величин

$$2\xi=\lambda+\gamma,\quad 2\eta=\lambda-\gamma,\quad S=4L^2-\eta^2, \tag{104,17}$$

решения можно представить в виде

$$W_1 = e^{-\xi t}\left[\Phi_1\left(S,\frac{t}{2}\right)+\frac{\eta}{\sqrt{|S|}}\Phi_2\left(S,\frac{t}{2}\right)\right]^2,$$
$$W_2 = \sqrt{2}\,e^{-\xi t}\left\{\frac{\eta L}{S}(1-\Phi_1(S,t))+\frac{L}{|S|}\Phi_2(S,t)\right\}, \tag{104,18}$$
$$W_3 = \frac{4L^2}{|S|}\Phi_2^2(S,t)\,e^{-\xi t},$$
$$W_4 = \frac{2L^2\lambda}{\xi(S+\xi^2)}\left\{1-e^{-\xi t}\left[1+\frac{\xi^2}{S}(1-\Phi_1(S,t))+\frac{\xi}{\sqrt{|S|}}\Phi_2(S,t)\right]\right\},$$

где при $S > 0$

$$\Phi_1(S, t) = \cos(\sqrt{S}\,t), \quad \Phi_2(S, t) = \sin(\sqrt{S}\,t),$$

а при $S < 0$

$$\Phi_1(S, t) = \operatorname{ch}(\sqrt{-S}\,t), \quad \Phi_2(S, t) = \operatorname{sh}(\sqrt{-S}\,t).$$

В частном случае, когда отсутствуют релаксационные процессы в доноре и акцепторе ($\xi = \eta = 0$), решения (104,17) сводятся к известному из квантовой механики результату

$$W_1(t) = \cos^2 Lt, \quad W_3(t) = \sin^2 Lt,$$
$$W_2(t) = \sqrt{2}\sin Lt\cos Lt, \quad W_4 = W_5 = 0.$$

При $S = 0$ формулы (104,17) приводят к неопределенности, раскрыв которую находим

$$W_1(t) = \left(1 + \frac{1}{2}\eta t\right)^2 e^{-\xi t}, \quad W_2(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\eta t + \frac{1}{2}\eta^2 t^2\right)^2 e^{-\xi t},$$
$$W_3(t) = \frac{\eta^2 t^2}{4} e^{-\xi t}, \quad W_4(t) = \frac{\eta^2\lambda}{2\xi^3}\left\{1 - \left(1 + \xi t + \frac{1}{2}\xi^2 t^2\right)e^{-\xi t}\right\}. \tag{104,19}$$

Итак, если при $t = 0$ выполняются начальные условия (104,16), то к моменту t вероятность полного (электронного и

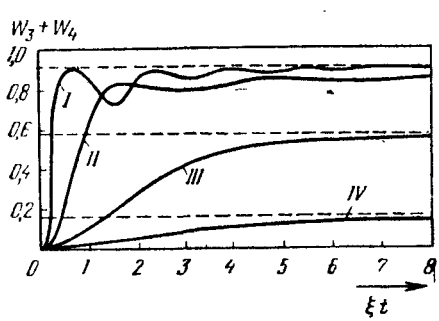


Рис. 17. Изменение с течением времени вероятности полного возбуждения акцепторной молекулы. Параметр S/ξ^2 равен 16, 4, 0 и $-0{,}56$ соответственно для кривых *I*, *II*, *III*, *IV*. Параметр $\eta/\xi = 0{,}8$ для всех кривых.

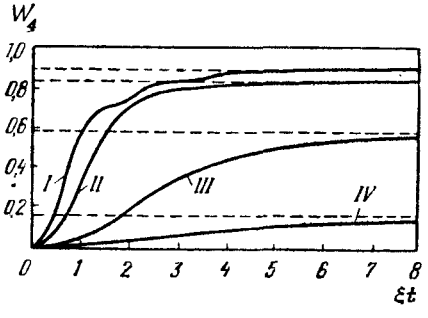


Рис. 18. Изменение с течением времени вероятности электронного возбуждения акцепторной молекулы. Кривые *I*—*IV* построены для тех же значений параметров, что и на рис. 17.

вибронного) возбуждения акцепторной молекулы определяется значением $W_3(t) + W_4(t)$ (рис. 17), а вероятность чисто электронного возбуждения — значением $W_4(t)$ (рис. 18).

Скорость изменения вероятности $W_4(t)$ существенно зависит от времени и определяется, согласно (104,15) и (104,18),

выражением

$$\frac{\partial W_4}{\partial t} = \lambda W_3 = \frac{4\lambda L^2 e^{-\xi t}}{\left|4L^2 - \frac{1}{4}(\lambda - \gamma)^2\right|} \Phi_2^2\left(S, \frac{t}{2}\right).$$

Если интересоваться не динамикой процесса, а только его конечным результатом, то следует рассмотреть предельные значения функций $W_l(t)$ при $\xi t \to \infty$. Для всех значений S и $\xi \neq 0$ получаем, согласно (104,18) и (104,10), следующие выражения:

$$W_1(\infty) = W_2(\infty) = W_3(\infty) = 0,$$

$$W_4(\infty) = 1 - W_5(\infty) = \frac{4\lambda L^2}{(\lambda + \gamma)(\lambda\gamma + 4L^2)}. \qquad (104,20)$$

Вводя безразмерные параметры

$$K = \frac{\lambda}{\lambda + \gamma}, \quad \alpha^2 = \frac{4L^2}{\lambda\gamma}, \qquad (104,21)$$

можно преобразовать (104,20) к виду

$$W_4(\infty) = \frac{K\alpha^2}{1 + \alpha^2}. \qquad (104,22)$$

Из (104,22) следует, что при $\alpha \ll 1$ вероятность локализации электронного возбуждения на акцепторной молекуле пропорциональна квадрату энергии резонансного взаимодействия ($W_4(\infty) \cong K\alpha^2$). В частном случае диполь-дипольного резонансного взаимодействия $W_4(\infty) \sim R^{-6}$, где R — расстояние между молекулами.

При значениях α, находящихся в интервале $0{,}2 < \alpha < 1{,}7$,

$$W_4(\infty) \cong 0{,}48\,(\alpha - 0{,}1)\,K.$$

Следовательно, вероятность передачи электронного возбуждения зависит линейно от энергии резонансного взаимодействия (закон R^{-3} для диполь-дипольного взаимодействия).

Наконец, при $\alpha \gg 1$

$$W_4(\infty) \approx K\,(1 - \alpha^{-2}),$$

т. е. с увеличением энергии резонансного взаимодействия вероятность передачи возбуждения стремится к асимптотическому значению K, не зависящему от L.

§ 105. Флуктуационно-диссипативная теорема для обобщенной восприимчивости

Флуктуационно-диссипативная теорема для обобщенной восприимчивости связывает характеристики диссипативных процессов с равновесными флуктуациями в системе.

Обобщенная восприимчивость $\varkappa(\omega)$, введенная в § 97, характеризует линейный отклик квантовой системы на внешнее поле

$$D(t) = \mathrm{Re}\{De^{-i\omega t+\eta t}\}, \qquad \eta \to +0, \tag{105,1}$$

гармонически изменяющееся с течением времени и включаемое в бесконечном прошлом. Для простоты мы рассматриваем скалярное внешнее поле. Под влиянием поля (105,1) среднее значение физической величины, характеризуемой оператором A, изменяется по закону

$$\langle A(t)\rangle = \mathrm{Re}(\varkappa(\omega)\, De^{-i\omega t+\eta t}). \tag{105,2}$$

При этом комплексная восприимчивость определяется фурье-образом $\langle\langle A;\ B\rangle\rangle_\omega$ запаздывающей функции Грина с помощью равенства

$$\varkappa_A(\omega) = \langle\langle A;\ B\rangle\rangle_\omega, \tag{105,3}$$

где B — оператор квантовой системы, входящий в оператор ее взаимодействия $W(t)$ с внешним полем (105,1);

$$W(t) = \mathrm{Re}(BDe^{-i\omega t+\eta t}). \tag{105,4}$$

Рассмотрим диссипацию энергии системы под влиянием возмущения (105,4). Гамильтониан системы, взаимодействующей с полем (105,1), запишем в виде

$$H = H_0 + W(t),$$

тогда изменение средней энергии системы с течением времени определится равенством

$$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\langle W(t)\rangle = \mathrm{Re}\{-i\omega\langle B\rangle De^{-i\omega t}\}. \tag{105,5}$$

Согласно § 97, среднее значение $\langle B\rangle$ выражается через комплексную обобщенную восприимчивость

$$\langle B\rangle = \mathrm{Re}(\varkappa(\omega)\, De^{-i\omega t}), \tag{105,6}$$

где обобщенная восприимчивость выражается через фурье-образ запаздывающей функции Грина операторов B:

$$\varkappa(\omega) = \langle\langle B;\ B\rangle\rangle_\omega. \tag{105,7}$$

Подставив (105,6) в (105,5) и усреднив по времени, получаем

$$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial t} = \frac{i\omega|D|^2}{2}[\varkappa(\omega) - \varkappa^*(\omega)] = -\omega|D|^2\,\mathrm{Im}\,\varkappa(\omega). \tag{105,8}$$

Согласно (97,20), мнимая часть фурье-образа запаздывающей функции Грина выражается через спектральную интенсивность

$$I_{BB}(\omega) = 2\pi\sum_{n,m} e^{(F-\omega_n\hbar)\beta}|\langle n|B|m\rangle|^2\,\delta(\omega_n - \omega_m - \omega)$$

с помощью соотношения

$$\mathrm{Im}\,\langle\langle B;\ B\rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\hbar}(e^{\beta\hbar\omega} - 1)\, I_{BB}(\omega). \tag{105,9}$$

При учете (105,7) и (105,9) уравнение (105,8) можно преобразовать к виду

$$\frac{\partial \langle E\rangle}{\partial t} = -\frac{\omega |D|^2}{2\hbar}(e^{\beta\hbar\omega}-1) I_{BB}(\omega). \qquad (105,10)$$

Иногда удобно выразить спектральную интенсивность $I_{BB}(\omega)$ через фурье-образ симметризованной временно́й корреляционной функции, определяемой равенством

$$\overline{\langle B;\, B\rangle}_t \equiv \frac{1}{2}\{\overline{\langle B;\, B\rangle}_{t>} + \overline{\langle B;\, B\rangle}_{t<}\},$$

где в фигурную скобку входят временны́е корреляционные функции, определенные выражениями (97,14). Подставляя в это выражение значения (97,16) и сравнивая с

$$\langle B;\, B\rangle_t = \frac{1}{2\pi}\int e^{-i\omega t}\,\overline{\langle B;\, B\rangle}_\omega\, d\omega,$$

мы найдем связь спектральной интенсивности с фурье-образом $\overline{\langle B;\, B\rangle}_\omega$ симметризованной временно́й корреляционной функции

$$(e^{\hbar\omega\beta}-1) I_{BB}(\omega) = \overline{\langle B;\, B\rangle}_\omega.$$

Следовательно, уравнение (105,10) можно преобразовать к виду

$$\frac{\partial \langle E\rangle}{\partial t} = -\frac{\omega |D|^2}{2\hbar}\,\overline{\langle B;\, B\rangle}_\omega \operatorname{th}\frac{\beta\omega\hbar}{2}. \qquad (105,11)$$

Это равенство выражает флуктуационно-диссипативную теорему Кэлена — Велтона [109, 110]. Если ввести среднее число $\langle n\rangle = (e^{\hbar\omega\beta}-1)^{-1}$ фононов энергии $\hbar\omega$ в равновесном состоянии с температурой $T = \frac{1}{k\beta}$, то $\operatorname{th}\frac{\beta\omega\hbar}{2} = 2\langle n\rangle + 1 = \frac{2\langle \varepsilon(\omega)\rangle}{\hbar\omega}$, где $\langle \varepsilon(\omega)\rangle$ — средняя энергия осциллятора с частотой ω в равновесном состоянии с той же температурой. Таким образом, равенство (105,11) выражает диссипацию энергии квантовой системы через фурье-образ корреляционной функции и среднюю энергию осциллятора в равновесном состоянии. Сравнивая (105,8) и (105,11), находим полезное равенство

$$\operatorname{Im}\varkappa(\omega) = \frac{1}{2\hbar}\,\overline{\langle B;\, B\rangle}_\omega \operatorname{th}\frac{\beta\hbar\omega}{2}, \qquad (105,12)$$

позволяющее выразить мнимую часть обобщенной восприимчивости через фурье-образ симметризованной временно́й корреляционной функции равновесного состояния. Зная мнимую часть восприимчивости, можно с помощью соотношений Крамерса — Кронига (97,22) найти и ее вещественную часть.

Если состояние системы далеко от равновесного и нельзя ограничиться линейной реакцией системы (сильные внешние поля), то отклик системы характеризуется нелинейной восприимчивостью, которая выражается через корреляции более высокого порядка.

ГЛАВА XIV

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ

§ 106. Упругое рассеяние частиц без спина

Как известно из классической механики, в нерелятивистском приближении задача рассеяния одной частицы массы m_1 на другой частице массы m_2, взаимодействие между которыми $V(r)$ зависит от относительной координаты $r = r_1 - r_2$, может быть сведена к задаче рассеяния некоторой фиктивной частицы, обладающей приведенной массой $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ в потенциальном поле $V(r)$. Такое сведение задачи упругого рассеяния двух частиц к движению фиктивной частицы с приведенной массой μ в потенциальном поле $V(r)$ осуществляется простым переходом к системе координат, связанной с центром инерции сталкивающихся частиц. В дальнейшем мы будем пользоваться только системой центра инерции.

Упругим рассеянием называется рассеяние, при котором не меняются внутренние состояния и состав сталкивающихся частиц. Начальной стадией процесса рассеяния является движение навстречу друг другу двух бесконечно удаленных частиц (рис. 19). При их сближении взаимодействие между частицами меняет состояние их движения, затем частицы разлетаются. Конечной стадией процесса рассеяния является движение частиц друг от друга.

Часто удобно вместо временного описания задачи рассеяния рассматривать эквивалентную стационарную задачу. При стационарном описании процесса рассеяния предполагается, что имеется непрерывный поток частиц, летящих из бесконечности, который из-за взаимодействия с рассеивающим центром переходит в поток разлетающихся (рассеянных) частиц. Задача рассеяния состоит в вычислении при заданном силовом поле потока рассеянных частиц (на бесконечном расстоянии от рассеивающего центра) как функции потока падающих частиц.

Поскольку рассеянные частицы при большом удалении от центра движутся свободно, то относительная энергия их движения всегда положительна и не квантована. Таким образом, в задаче рассеяния мы имеем дело с непрерывным спектром. Итак, в стационарной формулировке задача рассеяния частицы массы

μ с положительной энергией относительного движения E в потенциальном поле $V(r)$ сводится к решению уравнения Шредингера

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(r) = \frac{2\mu V(r)}{\hbar^2}\psi(r), \qquad (106,1)$$

где

$$k^2 = 2\mu\hbar^{-2}E. \qquad (106,2)$$

Предположим, что $V(r)$ отлично от нуля только в некоторой ограниченной области пространства $|r| \leqslant d$. Эту часть простран-

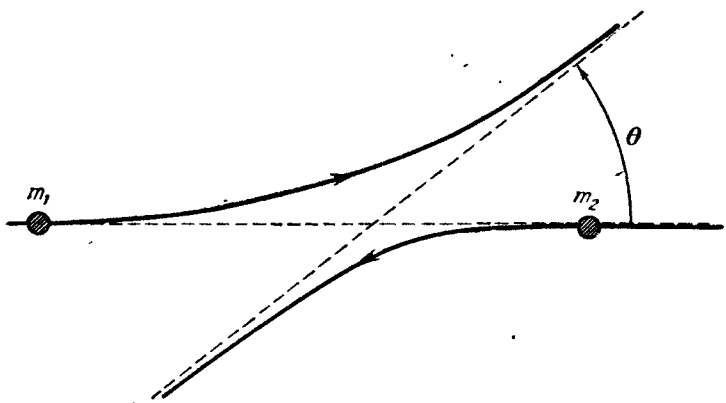


Рис. 19. Рассеяние в системе центра инерции. θ—угол рассеяния.

ства будем называть *областью действия сил*. Вне области действия сил частицы движутся свободно, и их состояние движения можно описать плоской волной

$$\varphi_a(r) = \exp(ik_a r), \quad k_a^2 = k^2, \qquad (106,3)$$

удовлетворяющей волновому уравнению (106,1) без правой части. Волновой вектор k_a связан с импульсом p относительного движения простым соотношением $p = \hbar k_a$. Функция $\varphi_a(r)$ нормирована так, чтобы плотность потока частиц численно равнялась скорости относительного движения, т. е.

$$j_a = \frac{\hbar}{2\mu i}(\varphi_a^*\nabla\varphi_a - \varphi_a\nabla\varphi_a^*) = \frac{\hbar k_a}{\mu}. \qquad (106,4)$$

Пусть j_a описывает поток «падающих» частиц, состояние движения которых соответствует плоской волне (106,3). В результате взаимодействия происходит рассеяние частиц. Наша задача состоит в отыскании таких решений уравнения (106,1), которые представляли бы суперпозицию плоской волны (106,3) и

рассеянных волн, уходящих от области действия сил. Такие решения легко получить, если использовать *функцию Грина* оператора левой части уравнения (106,1), который представляет собой оператор свободного движения частицы. Функцией Грина оператора свободного движения называется функция $G(r|r')$, удовлетворяющая уравнению с точечным источником

$$(\nabla^2 + k^2)\, G(r\,|r') = \delta(r - r'). \qquad (106,5)$$

Если известно решение уравнения (106,5), общее решение уравнения

$$(\nabla^2 + k^2)\, \Phi(r) = A(r) \qquad (106,6)$$

всегда можно представить в виде

$$\Phi(r) = \varphi(r) + \int G(r\,|r')\, A(r')\, d^3r', \qquad (106,6а)$$

где $\varphi(r)$ — решение уравнения (106,6) без правой части.

Как будет показано в § 107, решение уравнения (106,5), соответствующее уходящим (рассеянным) волнам, имеет вид

$$G_{(+)}(r\,|r') = -\frac{\exp(ik\,|r - r'\,|)}{4\pi\,|r - r'\,|}, \qquad (106,7)$$

поэтому в соответствии с (106,6) и (106,6а) можно преобразовать уравнение (106,1) к виду

$$\psi_a(r) = \varphi_a(r) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{\exp(ik\,|r - r'\,|)}{|r - r'\,|}\, V(r')\, \psi_a(r')\, d^3r'. \qquad (106,8)$$

Полученное уравнение является интегральным уравнением, определяющим полную волновую функцию ψ_a задачи рассеяния.

На больших расстояниях ($r \gg d$) можно положить $k\,|r - r'\,| \approx$ $\approx kr - k_b r'$, где $k_b = k\frac{r}{r}$; поэтому асимптотическое значение $\psi_a(r)$ имеет вид

$$\psi_a(r) = \varphi_a(r) + A_{ba}\frac{e^{ikr}}{r}, \qquad r \gg d, \qquad (106,9)$$

где

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int e^{-ik_b r'} V(r')\, \psi_a(r')\, d^3r'. \qquad (106,10)$$

Принимая во внимание, что $\varphi_b = e^{ik_b r}$ является плоской волной, определяющей движение эффективной частицы с импульсом $p_b = \hbar k_b$, можно переписать (106,10) в виде

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle \varphi_b |\, V\, | \psi_a \rangle. \qquad (106,11)$$

Функция A_{ba} называется *амплитудой рассеяния*. Согласно (106,11), амплитуда рассеяния пропорциональна приведенной

массе и зависит от энергии относительного движения, угла между векторами $\boldsymbol{k}_a$ и $\boldsymbol{k}_b$ и потенциала рассеяния. Из (106,9) следует, что на больших расстояниях от области действия сил рассеянная волна $\psi_{\text{расс}} = A_{ba}\frac{e^{ikr}}{r}$ целиком определяется амплитудой рассеяния A_{ba}.

Рассеяние принято характеризовать *дифференциальным сечением рассеяния* $d\sigma(\theta, \varphi)$, которое определяют как отношение числа рассеянных в единицу времени в элемент телесного угла $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ частиц к плотности потока падающих частиц. Через элемент площадки $r^2 d\Omega$ в одну секунду проходит $j_r r^2 d\Omega$ частиц, где радиальная плотность потока

$$j_r = \frac{\hbar}{2\mu i}\left(\psi^*_{\text{расс}}\frac{\partial\psi_{\text{расс}}}{\partial r} - \psi_{\text{расс}}\frac{\partial\psi^*_{\text{расс}}}{\partial r}\right) = \frac{\hbar k}{\mu r^2}|A_{ba}(\theta, \varphi)|^2.$$

Поэтому, принимая во внимание (106,4), находим связь между дифференциальным сечением рассеяния и амплитудой рассеяния

$$d\sigma = \frac{j_r r^2 d\Omega}{|j_a|} = \frac{k}{k_a}|A_{ba}|^2 d\Omega \qquad (106,12)$$

при упругом рассеянии $k = k_a$.

Итак, дифференциальное сечение рассеяния однозначно определяется амплитудой рассеяния, для вычисления которой с помощью формулы (106,11) надо знать решение интегрального уравнения (106,8). Если энергию взаимодействия $V(r)$ можно рассматривать как малое возмущение, то уравнение (106,8) решается методом последовательных приближений. В результате получим

$$\psi_a(r) = \varphi_a(r) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|}V(r')\varphi_a(r')\,d^3r' + \ldots \qquad (106,13)$$

Подставляя (106,13) в (106,11), мы представим амплитуду рассеяния в виде ряда

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle\varphi_b|V|\varphi_a\rangle + \\ + \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2\int \varphi^*_b(r)\frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|}V(r)V(r')\varphi_a(r')\,d^3r\,d^3r' + \ldots$$

Если этот ряд сходится и мы сохраним первые N членов, а остальные отбросим, то полученное приближенное выражение называют N-м *борновским приближением*. В частности, в первом борновском приближении

$$A^{(\text{Б})}_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle\varphi_b|V|\varphi_a\rangle. \qquad (106,14)$$

Подставляя (106,14) в (106,12), можно вычислить дифференциальное сечение упругого рассеяния в первом борновском приближении

$$d\sigma^{(\text{Б})} = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle\varphi_b| V |\varphi_a\rangle|^2 d\Omega. \qquad (106,14a)$$

Следовательно, при вычислении амплитуды рассеяния в первом борновском приближении надо в выражении (106,11) заменить функцию ψ_a падающей волной φ_a.

Перейдем к исследованию области применимости борновского приближения. Из (106,13) следует, что замена в интеграле (106,11) функции ψ_a падающей волной возможна лишь в том случае, когда в области действия сил (где $V(r)$ велико) выполняется неравенство

$$|\varphi_a(r)| \gg \left|\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|} V(r')\varphi_a(r')\, d^3r'\right|.$$

Обычно $V(r)$ имеет наибольшее значение при $r = 0$. Полагая в этом неравенстве $r = 0$ и подставляя значение $\varphi_a(r)$, получаем общее условие применимости борновского приближения

$$\left|\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{V(r)}{r} \exp\{i[kr + k_a r]\}\, d^3r\right| \ll 1. \qquad (106,15)$$

При малых энергиях относительного движения, когда $kd \ll 1$, в интеграле (106,15) можно заменить экспоненциальные множители единицами. В этом случае неравенство (106,15) преобразуется к виду

$$\mu d^2 \bar{V} \ll \hbar^2, \qquad (106,15a)$$

где

$$\bar{V} = \frac{1}{2\pi d^2}\left|\int \frac{1}{r} V(r)\, d^3r\right|.$$

Согласно соотношению неопределенностей, величина $\hbar^2/(2\mu d^2)$ характеризует кинетическую энергию электрона в области с линейными размерами d. Следовательно, неравенство (106,15а) сводится к требованию, чтобы кинетическая энергия частицы была значительно больше ее потенциальной энергии.

Если потенциальная энергия $V(r)$ сферически симметрична, то в интеграле (106,15) можно выполнить интегрирование по угловым переменным. Выбирая направление k_a за ось z, получим (учитывая, что $k = |k_a|$) условие применимости борновского приближения для сферически симметричного потенциала

$$\mu\left|\int_0^\infty V(r)[e^{2ikr} - 1]\, dr\right| \ll k\hbar^2. \qquad (106,16)$$

При больших энергиях относительного движения ($kd \gg 1$) равен нулю вклад, вносимый слагаемым, содержащим экспоненту, поэтому это условие переходит в простое неравенство

$$\mu \tilde{V} d^2 \ll k\hbar^2 d, \qquad (106,16a)$$

где $\tilde{V} = \frac{1}{d}\left|\int_0^\infty V(r)\,dr\right|$. При малых энергиях, когда $kd \ll 1$, можно в интеграле (106,16) разложить экспоненту в ряд. Учитывая два члена этого ряда, мы снова приходим к неравенству (106,15а).

Рассмотрим явный вид условия справедливости борновского приближения для некоторых типов потенциальной энергии.

а) Экспоненциальный потенциал $V(r) = V_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$. В этом случае

$$\int_0^\infty V(r)\,(e^{2ikr} - 1)\,dr = -\frac{2V_0 ikr_0^2}{2ikr_0 - 1}$$

и условие (95,16) сводится к неравенству

$$2\mu V_0 r_0^2 \ll \hbar^2 \sqrt{1 + 4k^2 r_0^2}.$$

При $kr_0 \ll 1$ это условие переходит в $2\mu V_0 r_0^2 \ll \hbar^2$; при $kr_0 \gg 1$ получим $\mu V_0 r_0 \ll k\hbar^2$.

б) Экранированный кулоновский потенциал $V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp(-ar)$, где $a = 1/r_0$. Чтобы вычислить интеграл

$$I = \int_0^\infty e^{-ar}\,(e^{2ikr} - 1)\frac{dr}{r},$$

продифференцируем его по параметру a; тогда

$$\frac{\partial I}{\partial a} = -\int_0^\infty e^{-ar}\,(e^{2ikr} - 1)\,dr = \frac{1}{a} - \frac{1}{a - 2ik}.$$

Интегрируя полученное выражение по a, находим $I = \ln a - \ln(a - 2ik) + C$. При $a = \infty$ $I = 0$, следовательно, $C = 0$, таким образом,

$$I = -\ln(1 - 2ikr_0) = -\ln\sqrt{1 + 4k^2 r_0^2} + i\Phi, \quad \text{где} \quad \operatorname{tg}\Phi = 2kr_0.$$

Итак, условие (106,16) для экранированного кулоновского потенциала принимает вид

$$\mu Z_1 Z_2 e^2 \left[\left(\ln\sqrt{1 + 4k^2 r_0^2}\right)^2 + \Phi^2\right]^{1/2} \ll k\hbar^2.$$

Значение Ф не превышает $\pi/2$, значение логарифмического слагаемого мало меняется с изменением радиуса экранирования, поэтому в качестве общего условия применимости борновского приближения для кулоновского взаимодействия можно принять

$$Z_1Z_2e^2 \ll \hbar v, \tag{106,17}$$

где $v = \hbar k/\mu$ — относительная скорость сталкивающихся частиц.

в) Потенциал прямоугольной формы. Потенциальная энергия $V(r) = -V_0$, если $r \leqslant d$, и равна нулю для всех остальных значений r. В этом случае неравенство (106,16) принимает вид

$$\frac{\mu}{k\hbar^2}\left|\int_0^d V_0\,(e^{2ikr}-1)\,dr\right| =$$

$$= \frac{\mu V_0}{k^2\hbar^2}\{\sin^2 kd + kd\,[kd - \sin(2kd)]\}^{1/2} \approx \frac{\mu V_0}{k^2\hbar^2} \ll 1.$$

Поскольку $k^2\hbar^2/\mu = 2E$, где E — энергия относительного движения, то полученное неравенство можно записать в виде

$$V_0 \ll 2E. \tag{106,18}$$

В ядерной физике установлено, что для описания упругого рассеяния нейтронов на атомных ядрах можно в первом приближении использовать потенциальную яму с параметрами $V_0 = 50$ МэВ и $d = 1{,}3\,A^{1/3}10^{-13}$ см, где A — массовое число ядра. Следовательно, при исследовании рассеяния нейтронов на атомных ядрах можно применять борновское приближение только при энергиях относительного движения, удовлетворяющих неравенству

$$E \gg 25 \text{ МэВ}. \tag{106,19}$$

Согласно (106,10), амплитуда рассеяния в борновском приближении ($\psi_a \to \varphi_a = \exp(i\boldsymbol{k}_a\boldsymbol{r})$) принимает вид

$$A_{ba}^{(\text{Б})}(\boldsymbol{q}) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r})\,d^3r, \tag{106,20}$$

где $\hbar\boldsymbol{q} = \hbar(\boldsymbol{k}_a - \boldsymbol{k}_b)$ — импульс, передаваемый при рассеянии. Формула (106,20) допускает простую интерпретацию: каждая единица объема дает вклад в амплитуду рассеяния, равный $-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}V(\boldsymbol{r})\,e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}$. Множитель $e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}$ определяет фазовое смещение волны, рассеянной элементом объема в точке $\boldsymbol{r}$, по отношению к волне, рассеянной элементом объема в точке $\boldsymbol{r} = 0$. Если $V(\boldsymbol{r})$ не изменяет знак, то при рассеянии вперед ($\boldsymbol{q} = 0$) все элементы объема дают рассеяние в фазе и амплитуда рассеяния

имеет максимальное значение

$$A_{ba}^{(B)}(0) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int V(r)\,d^3r.$$

При других направлениях рассеяния вклады от различных элементов объема отличаются по фазе. Эффект интерференции воли, рассеянных разными элементами объема, можно учесть отношением

$$F(q) = \frac{A_{ba}^{(B)}(q)}{A_{ba}^{(B)}(0)},$$

которое принято называть *формфактором.*

§ 107*. Функция Грина для свободной частицы

Функция Грина свободного движения частицы определяется уравнением (106,5). Перепишем это уравнение в виде

$$G(r\,|\,r') = (\nabla^2 + k^2)^{-1}\,\delta(r - r'). \qquad (107,1)$$

Подставляя в (107,1) интегральное представление δ-функции через собственные функции оператора свободного движения

$$\delta(r - r') = (2\pi)^{-3}\int \exp\{iq\,(r - r')\}\,d^3q,$$

находим

$$G(r\,|\,r') = G(r - r') = (2\pi)^{-3}\int \frac{\exp\{iq\,(r - r')\}}{k^2 - q^2}\,d^3q. \qquad (107,1а)$$

Это выражение после интегрирования по угловым переменным можно преобразовать к виду

$$G(x) = (4\pi^2 ix)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{qe^{iqx}}{k^2 - q^2}\,dq, \qquad (107,2)$$

где $x = |r - r'|$.

Интеграл (107,2) вычисляется с помощью теории вычетов. Его значение остается неопределенным до тех пор, пока не заданы правила обхода полюсов $q = \pm k$. Правила обхода полюсов определяются из граничных условий, накладываемых на функцию $G(x)$ при $x \to \infty$. Чтобы получить решения, соответствующие уходящим от центра волнам, следует выбрать путь интегрирования A, указанный на рис. 20. Тогда интеграл (107,2) равен умноженному на $2\pi i$ вычету подынтегрального выражения в единственном полюсе $q = k$, лежащем внутри контура интегрирования. Таким образом, находим

$$G_{(+)}(x) = -\frac{\exp(ikx)}{4\pi x}. \qquad (107,3)$$

Чтобы получить функцию Грина $G_{(-)}(x)$, соответствующую сходящимся волнам, надо интегрирование в (107,2) проводить по контуру B, указанному на рис. 20. В этом случае внутри контура будет полюс $q = -k$ и

$$G_{(-)}(x) = -\frac{\exp(-ikx)}{4\pi x}. \qquad (107,4)$$

Правила обхода полюсов можно указать и путем формальной замены в знаменателе (107,2) значения k значением $k + i\varepsilon$ для

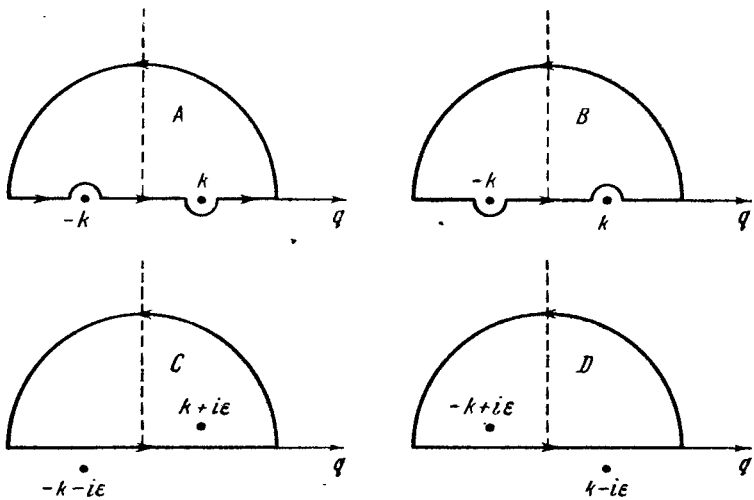


Рис. 20. Правила обхода полюсов для получения функций Грина G_+ и G_-.

функции $G_{(+)}(x)$, где ε — малая положительная величина, которая после вычисления интегралов должна быть устремлена к нулю. При такой замене полюса подынтегрального выражения $q = \pm(k + i\varepsilon)$ смещаются в комплексную область (рис. 20, C) и внутри контура интегрирования остается полюс $k + i\varepsilon$. После интегрирования надо перейти к пределу $\varepsilon \to 0$. Для получения функции $G_{(-)}(x)$ надо в знаменателе подынтегрального выражения (107,2) провести замену $k \to k - i\varepsilon$ (рис. 20, D).

В ряде случаев при проведении промежуточных вычислений нет необходимости в явном вычислении функции Грина, и удобно пользоваться символической записью. Покажем, как это делается на примере уравнения (106,1).

Имея в виду дальнейшие обобщения, перепишем уравнение (106,1) в виде

$$(E_a - H_0)\psi = V\psi, \qquad (107,5)$$

где

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \qquad (107,6)$$

— оператор свободного движения частицы с приведенной массой μ; E_a — энергия относительного движения. Формальным решением уравнения (107,5), соответствующим «падающей» волне φ_a, удовлетворяющей уравнению

$$(E_a - H_0)\varphi_a = 0, \qquad (107,7)$$

будет

$$\psi_a = \varphi_a + (E_a - H_0)^{-1} V\psi_a.$$

Чтобы выделить решения, содержащие только расходящиеся рассеянные волны, надо указать правило обхода полюсов, соответствующих энергии E_a. Это удобно сделать, заменив E_a комплексиым значением $E_a + i\varepsilon$. Таким образом, искомое решение будет иметь вид

$$\psi_a^{(+)} = \varphi_a + (E_a + i\varepsilon + H_0)^{-1} V\psi_a^{(+)}. \qquad (107,8)$$

Решения уравнения (107,5), соответствующие сходящимся волнам, будут определяться уравнением

$$\psi_a^{(-)} = \varphi_a + (E_a - i\varepsilon - H_0)^{-1} V\psi_a^{(-)}. \qquad (107,9)$$

Уравнения (107,8) и (107,9) являются интегральными уравнениями. Для явной записи уравнения (107,8) надо разложить фуикцию $V\psi_a^{(+)}$ по собственным функциям φ_q оператора H_0, т. е. по функциям, удовлетворяющим уравиению

$$(E_q - H_0)\varphi_q = 0. \qquad (107,10)$$

В нашем случае оператор H_0 является оператором киистической энергии свободного движения и его собственные фуикции являются плоскими волнами (при нормировке в q-пространстве)

$$\varphi_q = (2\pi)^{-3/2}\exp(iqr), \quad E_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu}. \qquad (107,10а)$$

Итак, разлагая $V\psi_a^{(+)}$ по полной ортонормированной системе функций φ_q, имеем

$$V\psi_a^{(+)} = \int \varphi_q \langle\varphi_q | V | \psi_a^{(+)}\rangle d^3q, \qquad (107,11)$$

где

$$\langle\varphi_q | V | \psi_a^{(+)}\rangle = (2\pi)^{-3/2}\int e^{-iqr'} V(r')\psi_a^{(+)}(r')\,d^3r', \qquad (107,12)$$

Подставляя (107,11) в уравнение (107,8) и учитывая, что φ_q являются собственными функциями оператора H_0 (см. (107,10)), можно написать

$$\psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}) = \varphi_a(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\varphi_q \langle \varphi_q | V | \psi_a^{(+)} \rangle}{(E_a + i\varepsilon - E_q)} d^3q.$$

Подставляя в это выражение (107,10а), (107,12) и $E_a = \hbar^2 k^2/(2\mu)$, находим явный вид интегрального уравнения

$$\psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}) = \varphi_a(\boldsymbol{r}) + \frac{2\mu}{\hbar^2 (2\pi)^3} \int \frac{V(\boldsymbol{r}')\psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}') e^{iq(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} d^3q d^3r'}{(k + i\varepsilon')^2 - q^2}, \qquad (107,13)$$

где $\varepsilon' = \mu\varepsilon/(\hbar^2 k)$. Учитывая, что

$$(2\pi)^{-3} \int \frac{\exp\{iq(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\}}{(k + i\varepsilon')^2 - q^2} d^3q = G_{(+)}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'),$$

а также (107,3), мы убедимся, что уравнение (107,13) тождественно совпадает с интегральным уравнением (106,8).

§ 108. Теория упругого рассеяния в борновском приближении

Рассеяние частиц при столкновении можно рассматривать как квантовый переход в состояниях непрерывного спектра из начального состояния, соответствующего свободному движению с импульсом $\boldsymbol{p}_a = \hbar \boldsymbol{k}_a$, в конечное состояние с импульсом $\hbar \boldsymbol{k}_b$ под влиянием оператора возмущения $V(\boldsymbol{r})$, определяющего энергию взаимодействия сталкивающихся частиц. Покажем, что вычисление вероятности такого перехода в первом приближении теории возмущений соответствует первому борновскому приближению в теории рассеяния.

Если начальное состояние изображается плоской волной

$$\varphi_a = \exp(i\boldsymbol{k}_a \boldsymbol{r}), \qquad (108,1)$$

нормированной на одну частицу в единице объема, а конечное состояние

$$\varphi_b = \exp(i\boldsymbol{k}_b \boldsymbol{r}), \qquad (108,2)$$

то, согласно § 93, в первом приближении вероятность перехода в единицу времени из состояния φ_a в состояние φ_b с направлением импульсов в телесном угле $d\Omega$ определяется формулой

$$dP_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_b | V | \varphi_a \rangle|^2 d\rho, \qquad (108,3)$$

где

$$d\rho = \frac{\mu^2 v_b \, d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \qquad (108,4)$$

— число конечных состояний в единице объема с направлением импульса в телесном угле $d\Omega$, v_b — скорость относительного движения частиц в конечном состоянии.

Разделив вероятность перехода (108,3) в единицу времени на плотность потока падающих частиц, численно равную v_a — скорости относительного движения, получим при учете (108,4) сечение рассеяния в элемент телесного угла $d\Omega$,

$$d\sigma = \frac{dP_{ba}}{v_a} = \frac{\mu^2 v_b}{(2\pi\hbar^2)^2 v_a} |\langle \varphi_b | V | \varphi_a \rangle|^2 d\Omega. \qquad (108,5)$$

При упругом рассеянии $v_b = v_a$ и формула (108,5) переходит в формулу (106,14а), полученную в первом борновском приближении.

Учитывая явный вид волновых функций, можно преобразовать матричный элемент перехода к виду

$$\langle \varphi_b | V | \varphi_a \rangle = \int V(\boldsymbol{r}) \exp[i(\boldsymbol{k}_a - \boldsymbol{k}_b)\boldsymbol{r}]\, d^3r \equiv V(\boldsymbol{k}_b - \boldsymbol{k}_a), \qquad (108,6)$$

где $\Delta\boldsymbol{p} = \hbar(\boldsymbol{k}_b - \boldsymbol{k}_a)$ — импульс, переданный частицей при рассеянии. Таким образом, матричный элемент, определяющий сечение рассеяния, является фурье-образом потенциала, соответствующим переданному импульсу при рассеянии. При упругом рассеянии

$$|\boldsymbol{k}_b| = |\boldsymbol{k}_a| = k \quad \text{и} \quad |\boldsymbol{k}_b - \boldsymbol{k}_a| = 2k \sin\frac{\theta}{2}, \qquad (108,7)$$

где θ — угол рассеяния. Следовательно, вероятность рассеяния под углом θ связана с вероятностью передачи импульса $\Delta p = 2\hbar k \sin(\theta/2)$.

Если потенциал $V(r)$ сферически симметричен, то в (108,6) можно провести интегрирование по угловым переменным

$$V(\boldsymbol{k}_b - \boldsymbol{k}_a) = \frac{4\pi}{|\boldsymbol{k}_b - \boldsymbol{k}_a|} \int_0^\infty V(r)\, r \sin(|\boldsymbol{k}_b - \boldsymbol{k}_a| r)\, dr. \qquad (108,8)$$

Таким образом, в этом случае фурье-образ потенциала зависит только от абсолютной величины переданного импульса, и сечение упругого рассеяния принимает вид

$$d\sigma = \frac{\mu^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \left| V\left(2k \sin\frac{\theta}{2}\right) \right|^2 d\Omega. \qquad (108,8а)$$

Если $V(r)$ является четной функцией от r, то (108,8) можно написать в виде

$$V(\boldsymbol{k}_b - \boldsymbol{k}_a) = \frac{2\pi}{i|\boldsymbol{k}_b - \boldsymbol{k}_a|} \int_{-\infty}^{\infty} V(r)\, e^{ir|\boldsymbol{k}_b - \boldsymbol{k}_a|} r\, dr. \qquad (108,8б)$$

Вычислим явный вид дифференциального сечения упругого рассеяния для простейших потенциалов:

а) Экранированное кулоновское поле $V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$. Подставляя это значение в (108,8), находим

$$V(|k_b - k_a|) = \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{|k_b - k_a|^2 + \frac{1}{r_0^2}}.$$

Подставляя это выражение при учете (108,7) в (108,8а), получим явный вид дифференциального сечения рассеяния

$$d\sigma = \left\{\frac{2\mu Z_1 Z_2 e^2}{4p^2 \sin^2(\theta/2) + \hbar^2/r_0^2}\right\}^2 d\Omega. \qquad (108,9)$$

При $r_0 \to \infty$ экранирование отсутствует и формула (108,9) переходит в известную *формулу Резерфорда*

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{\mu Z_1 Z_2 e^2}{2p^2 \sin^2(\theta/2)}\right]^2 = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2\mu v^2 \sin^2(\theta/2)}\right)^2. \qquad (108,9а)$$

где v — скорость относительного движения.

Сравнивая (108,9а) с (108,9), мы видим, что экранирование кулоновского поля не сказывается на упругом рассеянии для всех углов $\theta > \theta_0$, где θ_0 определяется из условия $2pr_0 \sin(\theta_0/2) = \hbar$. При $\theta < \theta_0$ сечение рассеяния изменяется медленно, приближаясь к конечному максимальному значению при $\theta = 0$.

б) Потенциал Гаусса $V(r) = V_0 \exp(-r^2/(2r_0^2))$. Этот потенциал является четной функцией, поэтому можно использовать формулу (108,8б). Тогда получим

$$V(|k_b - k_a|) = (2\pi)^{3/2} r_0^3 V_0 \exp\left\{-\frac{1}{2}(k_b - k_a)^2 r_0^2\right\}$$

и дифференциальное сечение рассеяния

$$d\sigma = \frac{2\pi\mu^2 r_0^6 V_0^2}{\hbar^4} \exp\left\{-4k^2 r_0^2 \sin^2\frac{\theta}{2}\right\} d\Omega. \qquad (108,10)$$

Следовательно, эффективное сечение упругого рассеяния монотонно уменьшается с ростом угла рассеяния.

в) Сферическая прямоугольная яма $V(r) = -V_0$, если $r \leqslant r_0$, и $V(r) = 0$, если $r > r_0$. В этом случае потенциал также является четной функцией r. Используя формулу (108,8б), находим

$$V(k_b - k_a) = \frac{4\pi V_0}{|k_b - k_a|^2}\left\{r_0 \cos(|k_b - k_a| r_0) - \frac{\sin(|k_b - k_a| r_0)}{|k_b - k_a|}\right\}. \qquad (108,11)$$

Подставляя (108,11) в (108,8а), получим дифференциальное сечение рассеяния. Интересной особенностью эффективного сечения упругого рассеяния на потенциале, соответствующем сферической прямоугольной яме, является то, что при больших энергиях относительного движения сечение рассеяния осциллирует при изменении угла рассеяния.

При малых энергиях движения, т. е. при условии $\xi = kr_0 \ll 1$, сечение рассеяния можно разложить в ряд по малому параметру ξ. Тогда легко видеть, что во всех трех рассмотренных выше примерах с точностью до членов ξ^2 сечение упругого рассеяния не зависит от угла рассеяния. Таким свойством обладают все потенциалы с конечным радиусом действия r_0. В связи с этим исследование упругого рассеяния медленных частиц не позволяет отличить один потенциал от другого.

Рассматривая рассеяние как переход из начального состояния в конечное под влиянием возмущения $V(r)$, мы использовали для изображения начального и конечного состояний плоскне волны (108,1) и (108,2). Однако плоские волны, строго говоря, непригодны для точного описания процесса рассеяния методом квантовых переходов, так как они всегда имеют бесконечное протяжение и, следовательно, всегда «присутствуют» в области действия сил. При строгом описании процесса рассеяния надо начальное состояние изображать волновым пакетом, так как пучок падающих частиц коллимирован в пространстве и попадает в область действия сил только через некоторое время, а рассеянные волны должны появляться только после того, как падающая волна достигнет области действия сил. Если начальное состояние описывается волновым пакетом, то значение импульса в падающей волне будет задано с неопределенностью $\Delta p \sim \hbar/R$, где R — линейные размеры пакета. Во всех случаях, когда эксперименты ведутся с хорошо коллимированными и достаточно монохроматическими пучками частиц, размеры волновых пакетов значительно ($R \gg r_0$) превышают размеры атомных систем. Поэтому неопределенность значений импульса в пакете волн будет очень мала по сравнению с изменением импульса, обусловленным действием потенциала, приводящего к рассеянию. Этим оправдывается упрощение, вводимое заменой волновых пакетов плоскими волнами.

§ 109. Метод парциальных волн в теории рассеяния

Если потенциал поля, в котором происходит рассеяние, обладает сферической симметрией, то момент количества движения является интегралом движения. Другими словами, состояния, соответствующие разиым значениям углового момента, в рассеянии участвуют независимо. Поэтому удобно представить падающую волну в виде суперпозиции парциальных волн, относящихся к каждому моменту количества движения.

Выберем ось z координатной системы вдоль направления импульса падающей волны; тогда можно написать

$$\varphi_a(r) = e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, i^l j_l(kr)\, P_l(\cos\theta), \qquad (109,1)$$

С помощью (109,8) и (109,9) можно выразить через фазовые смещения дифференциальное сечение упругого рассеяния (109,12) в элемент телесного угла $d\Omega$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |A(\theta)|^2 =$$

$$= k^{-2} \sum_{l,\, l'} (2l+1)(2l'+1) P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta) \sin\delta_l \sin\delta_{l'} \cos(\delta_l - \delta_{l'}). \quad (109,11)$$

Интегрируя это выражение по всем углам при учете

$$\int P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta)\, d\Omega = \frac{4\pi}{2l+1} \delta_{ll'},$$

получим интегральное сечение упругого рассеяния

$$\sigma = 4\pi k^{-2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2\delta_l. \quad (109,12)$$

Итак, интегральное сечение рассеяния можно представить в виде суммы парциальных сечений рассеяния σ_l, относящихся к определенным значениям l:

$$\sigma = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l,$$

где

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)|1 - S_l|^2. \quad (109,13)$$

Множитель $(2l+1)$ в (109,13) можно рассматривать как статистический вес l-й парциальной волны, т. е. как число состояний, различающихся квантовым числом m.

Из (109,13) следует, что возможное максимальное значение сечения рассеяния равно

$$(\sigma_l)_{\text{макс}} = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1). \quad (109,14)$$

Из (109,8) при учете (109,9) следует, что мнимая часть амплитуды рассеяния вперед имеет вид

Сравнивая это значение с (109,12), мы убедимся, что интегральное сечение упругого рассеяния связано с мнимой частью амплитуды рассеяния вперед простым соотношением

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} A(0), \qquad (109,15)$$

которое называется *оптической теоремой.*

Применение метода парциальных волн особенно удобно в том случае, когда силы взаимодействия, определяющие потенциальную энергию $V(r)$, имеют малый радиус действия d (таковы, например, ядерные силы, силы, действующие между нейтральными атомами и др.). В таких случаях в рассеянии частиц малой энергии будут участвовать только парциальные волны с малыми значениями l. В этом легко убедиться на основе простых качественных соображений. На расстоянии r, превышающем радиус действия d, на частицу в состоянии с квантовым числом l действуют только центробежные силы отталкивания с потенциальной энергией $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$. Поэтому частицы в основном будут двигаться на расстояниях r, удовлетворяющих неравенству

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \leqslant \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = E, \qquad (109,16)$$

где E — энергия относительного движения. Из (109,16) следует, что расстояние $r_{0l} = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k}$ можно назвать расстоянием наибольшего сближения. При значениях $r < r_{0l}$ вероятность обнаружения частицы экспоненциально мала. Если радиус действия d меньше r_{0l}, то соответствующие парциальные волны почти не попадают в область действия $V(r)$ и не участвуют в рассеянии. Следовательно, парциальные волны с квантовым числом l, удовлетворяющим неравенству

$$kd < \sqrt{l(l+1)}, \qquad (109,17)$$

Умножая первое из этих уравнений на g_l, а второе на R_l, вычитая из первого полученного уравнения второе и интегрируя от 0 до ρ, находим равенство

$$\left[g_l \frac{dR_l}{dr} - R_l \frac{dg_l}{dr}\right]_{r=\rho} = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^\rho V(r) R_l(r) g_l(r)\, dr. \qquad (109{,}18)$$

Как было показано в § 35, решение уравнения для функции g_l имеет вид

$$g_l(r) = kr j_l(kr),$$

где $j(kr)$ — сферическая функция Бесселя. Если выбрать ρ достаточно большим, чтобы можно было для g_l использовать всимптотическое значение

$$g_l(r) = \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right), \quad kr \gg l, \qquad (109{,}19)$$

и искать асимптотическое решение для функции $R_l(r)$ в виде

$$R_l(r) = \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right), \qquad (109{,}20)$$

то, подставляя эти асимптотические значения в левую часть равенства (109,18) находим уравнение, определяющее фазовое смещение δ_l, если известно решение R_l, соответствующее асимптотическому значению (109,20),

$$k \sin \delta_l = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^\rho V(r) R_l(r) g_l(r)\, dr. \qquad (109{,}21)$$

Полученное уравнение является точным. Для приближенной оценки величины фазовых смещений можно в (109,21) подставить вместо $R_l(r)$ функцию $g_l(r)$; тогда получим

$$k \sin \delta_l \approx -\frac{2\mu k^2}{\hbar^2} \int_0^\rho V(r) r^2 j_l^2(kr)\, dr. \qquad (109{,}22)$$

Если d — область действия потенциала и $kd \ll 1$, то для сферической функции Бесселя можно использовать асимптотическое значение

$$j_l(kr) \approx \frac{(kr)^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2l+1)}.$$

Тогда из (109,22) находим

$$\sin \delta_l \approx -\frac{2\mu (kd)^{2l+1}}{\hbar^2 [1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2l+1)]^2} \int_0^d V(r) \left(\frac{r}{d}\right)^{2l+1} r\, dr. \qquad (109{,}23)$$

Из (109,23) следует, что фазовые смещения являются нечетными функциями k. С ростом l, при $kd \ll 1$, фазовые смещения быстро уменьшаются. Например,

$$\frac{\delta_1}{\delta_0} \sim \frac{(kd)^2}{9}, \quad \frac{\delta_2}{\delta_0} \sim \frac{(kd)^4}{225}, \quad \frac{\delta_3}{\delta_0} \sim \frac{(kd)^6}{11\,025}.$$

Сравнение (109,19) и (109,20) показывает, что фазовые смещения δ_l определяют изменение фазы асимптотической радиаль-

ной функции (109,19) под влиянием центрально-симметричного поля $V(r)$. При отталкивании фазовые смещения отрицательны. Вычисление фаз рассеяния с помощью выражения (109,22) соответствует борновскому приближению. Оно справедливо при условии, когда

$$|\sin\delta_l| \approx |\delta_l| \ll 1.$$

Если энергия относительного движения такова, что $kd \ll 1$, то говорят, что происходит рассеяние медленных частиц. Из (109,17) и (109,23) следует, что *при столкновении медленных частиц в рассеянии участвуют только s-волны* ($l = 0$), т. е. отличным от нуля является только фазовое смещение δ_0.

Исследование рассеяния парциальных s-волн сводится к решению уравнения (109,5) при $l = 0$, т. е. уравнения

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2\right) R_0(r) = 2\mu V(r)\hbar^{-2} R_0(r). \qquad (109{,}24)$$

Чтобы определить фазовое смещение δ_0, надо решение уравнения (109,24) преобразовать при больших значениях r к виду

$$R_0(r) = e^{i\delta_0}\sin(kr + \delta_0), \qquad (109{,}25)$$

который получается из (109,7) при $S_0 = \exp(2i\delta_0)$. Решение уравнения (109,24) будет исследовано в следующем параграфе.

Как было показано выше, при рассеянии частиц малой энергии в рассеянии участвуют только s-волны ($l = 0$) и дифференциальное сечение рассеяния не зависит от угла рассеяния

$$d\sigma_0 = \frac{\sigma_0}{4\pi} d\Omega = \frac{\sin^2\delta_0}{k^2} d\Omega. \qquad (109{,}26)$$

Если в рассеянии участвуют волны с несколькими значениями l, то, согласно (109,11), дифференциальное сечение рассеяния будет определяться интерференцией волн с различными значениями l. Например, если в рассеянии участвуют волны с $l = 0$ и $l = 1$, то

$$d\sigma = \frac{1}{k^2}[\sin^2\delta_0 + 6\sin\delta_0\sin\delta_1\cos(\delta_0 - \delta_1)\cos\theta + 9\sin^2\delta_1\cos^2\theta]\, d\Omega.$$

Следовательно, интерференция рассеянных s- и p-волн приводит к нарушению симметрии рассеяния вперед и назад по отношению к углу 90°, которая имелась бы при рассеянии одних только s- или p-волн.

Если рассеяние характеризуется небольшим числом отличных от нуля фазовых смещений, то, определяя дифференциальное сечение рассеяния как функцию угла θ, можно с помощью (109,11) вычислить фазовые смещения. Такая обработка экспериментальных данных носит название *фазового анализа сечений рассеяния.*

Задачей теории рассеяния является вычисление фазовых смещений или амплитуды рассеяния по заданной потенциальной энергии взаимодействия $V(r)$. В ряде случаев (например, в ядерной физике) приходится решать обратную задачу — определения вида потенциала по измеренным значениям фазовых смещений. Чем большее число фазовых смещений известно, тем большие сведения можно получить о характере $V(r)$.

§ 110*. Упругое рассеяние медленных частиц

Как было показано в предыдущем параграфе, рассеяние медленных частиц ($kd \ll 1$) определяется уравнением

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2\right) R_0(r) = 2\mu V(r)\hbar^{-2} R_0(r), \tag{110,1}$$

с граничным условием

$$R_0(0) = 0 \tag{110,2}$$

при $r = 0$, и асимптотической формой

$$R_0(r) = C \sin(kr + \delta_0) \tag{110,3}$$

на больших расстояниях. Прежде чем исследовать общее решение этого уравнения, рассмотрим простейшие случаи.

а) Рассеяние на сферической прямоугольной потенциальной яме

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & \text{если } r \leqslant d, \\ 0, & \text{если } r > d, \end{cases}$$

соответствующей притяжению. Решение (110,3) удовлетворяет уравнению (110,1) для всех значений $r \geqslant d$. Внутри ямы уравнение (110,1) принимает вид

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + K^2\right) R_{01}(r) = 0, \quad R_{01}(0) = 0, \tag{110,4}$$

где

$$K^2 = k^2 + K_0^2, \quad K_0^2 = \frac{2\mu V_0}{\hbar^2}. \tag{110,4а}$$

Уравнения (110,4) удовлетворяются волновой функцией

$$R_{01}(r) = C_1 \sin Kr. \tag{110,5}$$

Поскольку нас интересует только фазовое смещение, то вместо приравнивания волновых функций и их первых производных достаточно приравнять при $r = d$ логарифмические производные $\frac{1}{R}\frac{dR}{dr}$ функций (110,3) и (110,5). Таким образом, получаем

$$k \operatorname{ctg}(kd + \delta_0) = K \operatorname{ctg}(Kd). \tag{110,6}$$

Если ввести обозначение

$$K \operatorname{ctg}(Kd) \equiv D^{-1} \tag{110,7}$$

для логарифмической производной волновой функции внутренней области при $r = d$, то из (110,6) следует

$$\operatorname{tg}\delta_0 = \frac{kD - \operatorname{tg}(kd)}{1 + kD\operatorname{tg}(kd)}, \tag{110,8}$$

или

$$\delta_0 = \operatorname{arc}\operatorname{tg}(kD) - kd. \tag{110,8а}$$

Фазовое смещение δ_0, определяемое из (110,8), является многозначной функцией, и нас интересуют только главные значения, лежащие в интервале $-\pi/2 \leqslant \delta_0 \leqslant \pi/2$.

При малых энергиях относительного движения $\operatorname{tg} kd \approx kd + \frac{(kd)^3}{3} + \ldots$, поэтому (110,8) принимает более простой вид

$$\operatorname{tg}\delta_0 \approx \frac{k\left[D - d - \frac{(kd)^3}{3k}\right]}{1 + k^2 Dd}.$$

При выполнении неравенств $kd \ll 1$ и $k^2Dd \ll 1$ значение $\operatorname{tg}\delta_0$ еще более упрощается:

$$\operatorname{tg}\delta_0 \approx k(D - d) = kd\left(\frac{\operatorname{tg}(Kd)}{Kd} - 1\right). \tag{110,9}$$

В этом случае интегральное сечение рассеяния

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 \approx 4\pi(D - d)^2 = 4\pi d^2\left(1 - \frac{\operatorname{tg}(Kd)}{Kd}\right)^2. \tag{110,10}$$

При малых энергиях относительного движения и глубоких потенциальных ямах выполняется приближенное равенство

$$K^2 = k^2 + K_0^2 \approx K_0^2. \tag{110,11}$$

Поэтому эффективное сечение упругого рассеяния на глубокой сферической прямоугольной яме при малых энергиях относительного движения будет выражаться формулой

$$\sigma_0 = 4\pi d^2\left(1 - \frac{\operatorname{tg}(K_0 d)}{K_0 d}\right)^2. \tag{110,12}$$

Из (110,9) и (110,10) следует, что при выполнении равенства

$$\operatorname{tg}(Kd) = Kd \tag{110,13}$$

фазовое смещение и эффективное сечение рассеяния равны нулю. Таким образом, при некоторых значениях глубины и размеров потенциальной ямы последняя не приводит к рассеянию s-волн, энергия которых такова, что выполняется равенство (110,13). Это явление получило название *эффекта Рамзауера.*

функции и затем в полученном выражении заменить z на $-z$. Следовательно,

$$\psi^{(-)} = Ce^{ikz}\mathbf{F}(i\lambda,\ 1,\ -ik\eta), \qquad (111,17)$$

где $\eta = r + z$. Легко убедиться, что решение (111,17) может быть получено из уравнения (111,4) путем подстановки

$$\psi^{(-)}(\xi,\ \eta) = \exp\left(-ik\,\frac{\xi-\eta}{2}\right)\Phi(\eta).$$

Если желательно выделить парциальное рассеяние кулоновским полем частицы в состоянии с определенным орбитальным моментом, то надо подставить в уравнение Шредингера с кулоновским потенциалом $V(r) = \pm Z_1 Z_2 e^2/r$ волновую функцию (109,4), тогда радиальная функция $R_l(r)$ будет удовлетворять уравнению

$$\frac{d^2R_l(r)}{dr^2} + \left(k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R_l(r) = 0, \qquad (111,18)$$

где $U(r) = 2k\lambda/r$; λ определено выражением (111,7).

Решение этого уравнения, удовлетворяющее граничному условию $R_l(0) = 0$, имеет вид

$$\frac{1}{r}R_l(r) =$$

$$= \frac{e^{-\frac{\pi\lambda}{2}}\,|\Gamma(l+1+i\lambda)|}{(2l+1)!}(2kr)^l e^{ikr}\mathbf{F}(i\lambda + l - 1;\quad 2l+2;\ -2ikr), \qquad (111,19)$$

где $\mathbf{F}(a;\ b;\ x)$ — вырожденная гипергеометрическая функция (см. мат. дополнение, (Г, 11)). Решение (111,19) при $kr \gg 1$ принимает асимптотический вид

$$kR_l(r) \Rightarrow \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l - \lambda\ln 2kr\right). \qquad (111,20)$$

При этом фаза парциального кулоновского рассеяния определяется равенством

$$e^{2i\delta_l} = \frac{\Gamma(l+1+i\lambda)}{\Gamma(l+1-i\lambda)}. \qquad (111,21)$$

Из (111,19) следует, что квадрат волновой функции в s-состоянии в точке $r \approx 0$ определяется выражением

$$|\psi_s|^2 = \left|\frac{R_0(r)}{r}\right|^2_{r\approx 0} = e^{-\pi\lambda}\,|\Gamma(1+i\lambda)|^2 = \frac{2\pi\lambda}{e^{2\pi\lambda}-1}.$$

Для потенциала отталкивания и малых скоростей $\lambda \gg 1$, поэтому $|\psi_s|^2 \approx 2\pi\lambda e^{-2\pi\lambda}$. Множитель $\exp(-2\pi\lambda)$ измеряет проникновение частицы в кулоновский барьер и называется *множителем проникновения.*

§ 112. Эффекты обмена при упругом рассеянии одинаковых частиц без спина

В предыдущих параграфах рассматривались столкновения неодинаковых частиц, не имеющих спина. Рассмотрим теперь процесс упругого столкновения одинаковых частиц без спина. К таким частицам относятся, например, альфа-частицы, ядра атомов C^{12}, O^{16}, атомы инертных газов и др. При упругом рассеянии этих частиц их внутреннее состояние не меняется, поэтому состояние каждой частицы определяется указанием только ее положения в пространстве.

Как было показано в § 71, система, состоящая из двух частиц, не имеющих спина, может описываться только симметричными функциями по отношению к перестановке частиц. Это свойство симметрии волновой функции должно быть учтено и в теории рассеяния одинаковых частиц. Учет тождественности частиц приводит в теории рассеяния к новым эффектам, которые принято называть *эффектами обмена.*

В системе центра инерции относительное движение двух частиц определяется радиусом-вектором $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$, где $\boldsymbol{r}_1$ и $\boldsymbol{r}_2$ — координаты каждой частицы в отдельности. Если начальное состояние определяется относительным движением частиц вдоль оси z, то волновая функция системы для больших r без учета тождественности частиц имеет вид

$$\psi(\boldsymbol{r}) = e^{ikz} + \frac{A(\theta)}{r} e^{ikr}. \qquad (112,1)$$

В системе, состоящей из двух одинаковых бесспиновых частиц, функцию (112,1) следует симметризовать. Учтем, что при перестановке двух частиц вектор $\boldsymbol{r}$ меняет знак. Следовательно, в сферической системе координат $|\boldsymbol{r}|$ остается неизменным, а угол θ переходит в $\pi - \theta$. Поэтому симметричная волновая функция будет иметь вид

$$\psi_s(\boldsymbol{r}) = N\left(e^{ikz} + e^{-ikz} + \frac{A(\theta) + A(\pi - \theta)}{r} e^{ikr}\right), \qquad (112,2)$$

где N определяется из условия нормировки волновой функции. Первые два слагаемых в (112,2) определяют начальное движение обеих частиц в системе центра инерции: одна частица движется вдоль положительного направления оси z, а другая ей навстречу. При $N = 1$ функция (112,2) нормирована так, что плотность потока, соответствующего движению каждой сталкивающейся частицы, равна по абсолютной величине $v = \hbar k/\mu$, т. е. скорости относительного их движения (μ — приведенная масса). Второе слагаемое в (112,2) соответствует рассеянной

волне. При рассеянии на углы θ и $\pi-\theta$, как видно из рис. 22, имеются рассеянные частицы в направлении OB; поэтому число частиц, рассеянных в одну секунду в элемент телесного угла $d\Omega$ в направлении θ, равно

$$j_r r^2\, d\Omega = \frac{\hbar k}{\mu} |A(\theta) + A(\pi-\theta)|^2 d\Omega.$$

Следовательно, эффективное сечение упругого рассеяния, при котором одна из частиц отклоняется в направлении телесного угла $d\Omega$, равно

$$d\sigma = |A(\theta) + A(\pi-\theta)|^2 d\Omega. \qquad (112,3)$$

Без учета симметрии волновой функции эффективное сечение рассеяния одной частицы в направлении телесного угла $d\Omega$

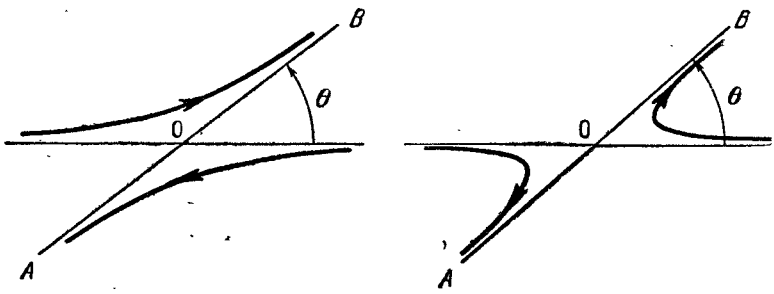


Рис. 22. Два возможных рассеяния одинаковых частиц, когда рассеянные частицы летят в направлении OA и OB.

равнялось бы просто сумме сечений рассеяния под углом θ и $\pi-\theta$, т. е.

$$d\sigma' = \{|A(\theta)|^2 + |A(\pi-\theta)|^2\} d\Omega. \qquad (112,4)$$

Разность сечений (112,3) и (112,4) обусловлена обменным эффектом, т. е. корреляцией в движении частиц, возникающей из-за симметрии состояния по отношению к операции перестановки частиц.

Применим полученный результат к случаю кулоновского рассеяния (например, рассеяние α-частицы на α-частице). Учитывая явный вид амплитуды кулоновского рассеяния (111,10), находим

$$d\sigma = \left(\frac{Z^2e^2}{2\mu v^2}\right)^2 \left\{\frac{1}{\sin^4(\theta/2)} + \frac{1}{\cos^4(\theta/2)} + \frac{2\cos[\lambda \ln \operatorname{tg}^2(\theta/2)]}{\sin^2(\theta/2)\cos^2(\theta/2)}\right\}, \qquad (112,5)$$

где $\lambda = Z^2e^2/(\hbar v)$. Эта формула впервые была получена Моттом, поэтому упругое рассеяние одинаковых бесспиновых частиц, обусловленное кулоновским взаимодействием, называется *моттовским рассеянием*. Последнее слагаемое в (112,5) обусловлено

эффектом обмена. Это слагаемое имеет наибольшее значение при $\theta = 90°$ (что соответствует углу 45° в лабораторной системе координат). При этом угле учет членов, соответствующих обмену, приводит к удвоению дифференциального сечения по отношению к сечению, полученному без учета обмена. Обменный эффект является существенно квантовым эффектом. При $\hbar \to 0$ величина $\lambda \to \infty$; следовательно, последнее слагаемое в (112,5) быстро осциллирует и, усредненное в очень малом интервале углов, приводит к исчезновению обменного эффекта. При малых скоростях относительного движения величина λ также велика, поэтому при усреднении сечения по некоторому интервалу углов члены, соответствующие обменному эффекту, исчезают. По тем же причинам можно не учитывать обменные эффекты при малых углах рассеяния.

§ 113. Обменные эффекты при упругом столкновении одинаковых частиц, обладающих спином

Если сталкивающиеся частицы обладают спином, то состояние системы определяется функцией, зависящей от координат и спинов. В общем случае при столкновении частиц интегралом движения является полный момент количества движения системы. В ряде случаев можно пренебречь маловероятным изменением ориентации спина при столкновении (см. § 121), тогда интегралами движения будут в отдельности полный спиновый момент и орбитальный момент количества движения. В этих случаях полная волновая функция Φ системы двух частиц может быть записана в виде произведения координатной ψ и спиновой функции χ. В системе центра инерции координатная функция зависит только от вектора $\boldsymbol{r}$, определяющего относительное движение. Спиновая функция $\chi(s_1 s_2)$ зависит от s_1 и s_2, определяющих ориентацию спинов обеих частиц относительно некоторого направления. Предположим, что в столкновении участвуют две одинаковые частицы со спином $^1/_2$ (электроны, протоны, некоторые ядра). Тогда суммарный спин системы либо равен 0, либо равен 1. В первом случае (синглетное спиновое состояние) координатная функция должна быть симметричной относительно перестановки частиц (см. § 72). Следовательно, координатная волновая функция будет иметь вид такой же, как функция (112,2) и сечение рассеяния

$$d\sigma_s = |A(\theta) + A(\pi - \theta)|^2 d\Omega, \quad \text{если} \quad S = 0. \qquad (113,1)$$

В триплетном спиновом состоянии, когда $S = 1$, координатная волновая функция антисимметрична, следовательно,

$$\psi_t(\boldsymbol{r}) = e^{ikz} - e^{-ikz} + \frac{A(\theta) - A(\pi - \theta)}{r} e^{ikr}, \qquad (113,2)$$

а сечение рассеяния

$$d\sigma_t = |A(\theta) - A(\pi - \theta)|^2 d\Omega, \quad \text{если} \quad S = 1. \qquad (113,3)$$

В частном случае, когда рассеяние обусловлено только кулоновскими силами, сечение рассеяния в синглетном спиновом состоянии совпадает с (112,5), а сечение рассеяния в триплетном спиновом состоянии равно

$$d\sigma_t = \left(\frac{Z^2e^2}{2\mu v^2}\right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} + \frac{1}{\cos^4(\theta/2)} - \frac{2\cos[\lambda \ln \operatorname{tg}^2(\theta/2)]}{\sin^2(\theta/2)\cos^2(\theta/2)} \right\}. \qquad (113,4)$$

Из (113,4) следует, что при $\theta = 90°$ (в системе центра инерции) эффективное сечение упругого рассеяния $d\sigma_t = 0$. Таким образом, если рассеяние происходит на частицах с определенной ориентацией спина, то в рассеянии под углом $\theta = 90°$ (в лабораторной системе этому углу будет соответствовать угол $\theta_л = 45°$) будут наблюдаться только частицы, имеющие ориентацию спина, противоположную ориентации спина частиц мишени.

Обычно рассеяние исследуется с неполяризованными пучками частиц на неполяризованных мишенях, поэтому наблюдается среднее значение эффективного сечения. Поскольку в синглетном спиновом состоянии имеется одна спиновая функция, а в триплетном состоянии — три, то среднее значение эффективного сечения будет равно (предполагается равновероятное осуществление каждого спинового состояния)

$$d\sigma = \frac{1}{4} d\sigma_s + \frac{3}{4} d\sigma_t =$$

$$= \left(\frac{Z^2e^2}{2\mu v^2}\right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} + \frac{1}{\cos^4(\theta/2)} - \frac{\cos[\lambda \ln \operatorname{tg}^2(\theta/2)]}{\sin^2(\theta/2)\cos^2(\theta/2)} \right\}, \qquad (113,5)$$

где

$$\lambda = \frac{Z^2e^2}{2\mu v^2}.$$

Хорошее согласие формулы (113,5) с экспериментальными данными было получено Вильямсом [111] при исследовании рассеяния электронов с энергией 20 кэВ в камере Вильсона.

Перейдем теперь к исследованию общего случая рассеяния одинаковых частиц спина s (в единицах $\hbar$). Симметрия координатной функции относительного движения частиц зависит от симметрии спиновой функции системы по отношению к перестановкам спинов частиц. Двум частицам со спином s соответствует $(2s+1)^2$ различных спиновых состояний, которые будут отличаться значениями суммарного спина системы и его проекциями. Пользуясь правилом векторного сложения (§ 41), можно показать, что суммарный спин S системы, состоящей из двух одина-

ковых частиц, будет пробегать $(2s+1)$ различных значений

$$S = 2s,\quad 2s-1,\quad 2s-2,\ \ldots,\ 0. \tag{113,6}$$

Если спиновая функция одной частицы есть φ_{sm}, то каждому значению S спина всей системы будет соответствовать волновая функция

$$\chi_{SM}(1,2) = \sum_{m_1 m_2} (s_1 s_2 m_1 m_2 \mid SM)\,\varphi_{s_1 m_1}(1)\,\varphi_{s_2 m_2}(2). \tag{113,7}$$

Учитывая свойство симметрии (41,18) коэффициентов векторного сложения и равенство $s_1 = s_2 = s$, мы убедимся, что при перестановке частиц спиновая функция $\chi_{SM}(1,2)$ изменяется по закону

$$\chi_{SM}(1,2) = (-1)^{2s-S}\chi_{SM}(2,1). \tag{113,8}$$

С другой стороны, в соответствии со свойствами системы тождественных частиц (§ 72), полная волновая функция Φ при перестановке двух частиц должна изменяться по закону

$$\Phi_{SM}(1,2) \equiv \psi_{SM}(1,2)\chi_{SM}(1,2) = (-1)^{2s}\Phi_{SM}(2,1), \tag{113,9}$$

т. е. эта функция симметрична, когда s — целое число, и антисимметрична, когда s — нецелое число. Сравнивая (113,8) и (113,9), мы приходим к заключению, что

$$\psi_{SM}(1,2) = (-1)^S \psi_{SM}(2,1). \tag{113,10}$$

Итак, координатная волновая функция системы, состоящей из двух одинаковых частиц, симметрична при четном и антисимметрична при нечетном полном спине системы.

Следствием этой общей теоремы является то, что при рассеянии двух одинаковых частиц дифференциальное сечение рассеяния будет определяться формулами

$$d\sigma^{(+)} = |A(\theta) + A(\pi-\theta)|^2\, d\Omega, \quad \text{если } S \text{ четно}, \tag{113,11}$$

$$d\sigma^{(-)} = |A(\theta) - A(\pi-\theta)|^2\, d\Omega, \quad \text{если } S \text{ нечетно}. \tag{113,12}$$

При рассеянии частиц с произвольной ориентацией спинов полный спин системы S не фиксируется, поэтому, если все возможные спиновые состояния равновероятны, то эффективное сечение рассеяния будет равно

$$d\sigma = W(S_{\text{ч}})\, d\sigma^{(+)} + W(S_{\text{нч}})\, d\sigma^{(-)}, \tag{113,13}$$

где $W(S_{\text{ч}})$, $W(S_{\text{нч}})$ — относительные числа спиновых состояний, соответствующих четным и нечетным значениям S. Из (113,6)

следует, что

$$W(S_{ч}) = \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{s+1}{2s+1}, & \text{если } s \text{ целое,} \\ \dfrac{s}{2s+1}, & \text{если } s \text{ полуцелое;} \end{array} \right\} \quad (113,14а)$$

$$W(S_{нч}) = \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{s}{2s+1}, & \text{если } s \text{ целое,} \\ \dfrac{s+1}{2s+1}, & \text{если } s \text{ полуцелое.} \end{array} \right\} \quad (113,14б)$$

Из (113,11) и (113,12) следует, что дифференциальное сечение рассеяния не изменяется при замене θ на $\pi - \theta$. Таким образом, общим свойством дифференциального сечения рассеяния одинаковых частиц является его симметрия в системе центра инерции относительно угла рассеяния $\theta = 90°$.

§ 114*. Общая теория неупругого рассеяния

В предыдущих параграфах исследовалось только упругое рассеяние, при котором не изменяются внутренние состояния сталкивающихся частиц. Чтобы рассмотреть неупругие столкновения, необходимо учесть внутренние степени свободы сталкивающихся частиц. Предположим, что происходит рассеяние частицы массы μ на сложной системе A, совокупность внутренних степеней свободы которой будем обозначать буквой ξ. Если масса частицы значительно меньше массы системы A (рассеяние электрона на атоме, рассеяние нуклона на атомном ядре и т. д.), то начало координат системы центра инерции будет совпадать с центром тяжести системы A. Будем предполагать, что падающая частица не тождественна частицам, входящим в состав A. Если обозначить через $\boldsymbol{r}$ координату падающей частицы, то уравнение Шредингера, определяющее рассеяние, будет иметь вид

$$\left(E_a - H(\xi) + \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\right)\Psi(\boldsymbol{r}, \xi) = W(\boldsymbol{r}, \xi)\Psi(\boldsymbol{r}, \xi), \quad (114,1)$$

где E_a — полная энергия; $H(\xi)$ — оператор Гамильтона, определяющий состояния системы A; $W(\boldsymbol{r}, \xi)$ — оператор взаимодействия частицы с системой A. Если $\varphi_b(\xi)$ и ε_b — собственные функции и собственные значения оператора $H(\xi)$, то собственные значения и собственные функции оператора

$$H_a = H(\xi) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \quad (114,2)$$

можно записать в виде

$$E_{bq} = \varepsilon_b + \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu}, \quad (114,3)$$

$$\Phi_{bq} = \varphi_b(\xi)\exp(i\boldsymbol{qr}). \quad (114,4)$$

Собственные функции нормированы условием

$$(2\pi)^{-3}\sum_b \int \varphi_b(\xi)\,\varphi_b^*(\xi')\exp\{iq(r-r')\}\,d^3q = \\ = \delta(\xi-\xi')\,\delta(r-r'). \quad (114,4а)$$

Предположим, что начальное состояние («падающая волна») определяется функцией

$$\Phi_a \equiv \Phi_{0k_a} = \varphi_0(\xi)\exp(ik_a r), \quad (114,5)$$

соответствующей основному состоянию системы A и относительному движению частицы и системы A с энергией $\hbar^2k_a^2/(2\mu)$; при этом $E_a = \varepsilon_0 + \hbar^2k_a^2/2\mu$. В конечной стадии рассеяния система A переходит в состояние φ_b, поэтому конечное состояние определяется функцией

$$\Phi_{bk_b} = \varphi_b(\xi)\exp(ik_b r),$$

соответствующей энергии $E_b = \varepsilon_b + \hbar^2k_b^2/(2\mu)$, где $\hbar^2k_b^2/(2\mu)$ — энергия относительного движения после рассеяния. В силу закона сохранения энергии при рассеянии должно выполняться равенство $E_a = E_b$, из которого следует, что энергия относительного движения после рассеяния определяется равенством

$$\frac{\hbar^2k_b^2}{2\mu} = \varepsilon_0 - \varepsilon_b + \frac{\hbar^2k_a^2}{2\mu}.$$

Различные конечные состояния, отличающиеся квантовыми числами b и, следовательно, внутренними энергиями системы A, называются *каналами рассеяния*. Канал рассеяния называется *открытым*, если начальное и конечное состояния удовлетворяют условию

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_b + \frac{\hbar^2k_a^2}{2\mu} \geqslant 0.$$

В этом случае энергия относительного движения частиц после рассеяния положительна, т. е. они могут удаляться на бесконечность (реальный процесс рассеяния). Канал рассеяния называется *закрытым*, если выполняется неравенство

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_b + \frac{\hbar^2k_a^2}{2\mu} < 0.$$

Нас интересуют решения уравнения (114,1), соответствующие «падающей волне» Φ_a и рассеянным, уходящим от центра волнам. Для получения таких решений удобно перейти от дифференциального уравнения к соответствующему интегральному уравнению. Вычислим предварительно функцию Грина G

оператора левой части уравнения (114,1). По определению, эта функция должна удовлетворять уравнению

$$(E_a - H_a)\, G(r\xi \mid r'\xi') = \delta(r - r')\,\delta(\xi - \xi'). \qquad (114,6)$$

При этом функция Грина, соответствующая уходящим от центра волнам, определяется выражением

$$G^{(+)}(r\xi \mid r'\xi') = \frac{\delta(r - r')\,\delta(\xi - \xi')}{E_a - H_0 + i\eta} = \sum_b g_b^{(+)}, \qquad (114,7)$$

где

$$g_b^{(+)} = (2\pi)^{-3} \int \frac{\Phi_{bq}(r\xi)\,\Phi_{bq}^*(r'\xi')}{E_a - E_{bq} + i\eta}\, d^3q =$$

$$= \frac{\mu}{4\pi^3\hbar^2}\,\varphi_b(\xi)\,\varphi_b^*(\xi') \int \frac{\exp\{iq\,(r - r')\}}{k_b^2 - q^2 + i\eta}\, d^3q, \qquad (114,7а)$$

$$k_b^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\varepsilon_0 - \varepsilon_b + \frac{\hbar^2 k_a^2}{2\mu}\right). \qquad (114,8)$$

Малая положительная величина η в (114,7а) определяет только правило обхода полюса, поэтому после вычисления интеграла следует переходить к пределу $\eta \to 0$.

Для открытых каналов, т. е. для состояний b, в которых $k_b^2 > 0$, функция Грина канала, согласно равенству (см. § 107),

$$\lim_{\eta \to 0} (2\pi)^{-3} \int \frac{\exp(iqr)}{k_b^2 - q^2 + i\eta}\, d^3q = -\frac{\exp(ik_b \mid r \mid)}{4\pi \mid r \mid} \qquad (114,9)$$

приводится к виду

$$g_b^{(+)}(r\xi \mid r'\xi') = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\,\varphi_b(\xi)\,\varphi_b^*(\xi')\,\frac{\exp(ik_b \mid r - r' \mid)}{\mid r - r' \mid}. \qquad (114,10)$$

Интегральное уравнение, соответствующее дифференциальному уравнению (114,1), при «падающей волне» Φ_a можно записать в виде

$$\Psi_a^{(+)}(r, \xi) = \Phi_a - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \sum_b \varphi_b(\xi) \times$$

$$\times \int \varphi_b^*(\xi')\,\frac{\exp(ik_b \mid r - r' \mid)}{\mid r - r' \mid}\, W(r'\xi')\,\Psi_a^{(+)}(r'\xi')\, d\xi'\, d^3r' +$$

$$+ \sum_{b'} \int g_{b'}^{(+)}(r\xi \mid r'\xi')\, W(r'\xi')\,\Psi_a^{(+)}(r'\xi')\, d\xi'\, d^3r', \qquad (114,11)$$

где первая сумма соответствует всем возможным открытым каналам (рассеяние и реакции); вторая сумма по b' соответствует всем закрытым каналам ($k_{b'}^2 < 0$). Функции Грина закрытых ка-

налов определяются непосредственно выражением (114,7а). Знак $+$ у функции $\Psi^{(+)}$ указывает, что эта функция соответствует уходящим от центра рассеянным волнам. Уравнение (114,11) часто записывают в символической форме

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_a + i\eta)^{-1} W \Psi_a^{(+)}, \qquad (114,11а)$$

предложенной Липпманом и Швингером [112].

Чтобы определить амплитуду рассеяния, надо найти асимптотическое значение (114,11) на больших расстояниях от центра, когда вклад в $\Psi_a^{(+)}(r, \xi)$ дают только открытые каналы (см. § 118). При больших значениях r $k_b|r - r'| \approx k_b r - k_b r'$, где k_b — волновой вектор в направлении радиуса-вектора r. Поэтому асимптотическое значение (114,11) при больших r можно записать в виде

$$\Psi^{(+)}(r, \xi) = \Phi_a(r, \xi) + \sum_b A_{ba} \varphi_b(\xi) \frac{e^{ik_b r}}{r}, \qquad (114,12)$$

где

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \varphi_b^*(\xi)\, e^{-ik_b r} W(r, \xi)\, \Psi_a^{(+)}(r, \xi)\, d^3r\, d\xi = \\ = -\mu (2\pi\hbar^2)^{-1} \langle \Phi_b | W | \Psi_a^{(+)} \rangle \qquad (114,13)$$

— амплитуда рассеяния из состояния Φ_a (114,5) в состояние

$$\Phi_b = \varphi_b(\xi) \exp(ik_b r),$$

соответствующее переходу системы A в состояние $\varphi_b(\xi)$ и рассеянию частицы в направлении вектора k_b с энергией относительного движения $\hbar^2 k_b^2/2\mu$. В частности, при $b = a$ амплитуда рассеяния (114,13) соответствует упругому рассеянию.

Чтобы определить дифференциальное сечение рассеяния, соответствующее переходу $a \to b$, надо умножить (114,12) на функцию $\varphi_b^*(\xi)$ и интегрировать по всем значениям внутренних переменных ξ; тогда получим для рассеянной волны выражение

$$F_{ba}(r) = \begin{cases} e^{ik_a r} + r^{-1} A_{aa} e^{ik_a r}, & \text{если } b = a, \\ r^{-1} A_{ba} e^{ik_b r}, & \text{если } b \neq a; \end{cases} \qquad (114,14)$$

θ — угол между k_a и направлением рассеяния. Следовательно, поток рассеянных частиц в единицу времени в телесный угол $d\Omega$ в направлении k_b равен $\frac{\hbar k_b}{\mu} |A_{ba}(\theta)|^2 d\Omega$.

Плотность потока падающих частиц равна $v_a = \hbar k_a/\mu$, поэтому искомое эффективное сечение рассеяния принимает вид

$$d\sigma_{ba} = \frac{k_b}{k_a} |A_{ba}(\theta)|^2 d\Omega = \frac{\mu^2 k_b}{(2\pi\hbar^2)^2 k_a} |\langle \Phi_b | W | \Psi_a^{(+)} \rangle|^2 d\Omega. \qquad (114,15)$$

Умножив (114,15) на плотность потока падающих частиц, получим число рассеянных частиц за одну секунду в элемент телесного угла $d\Omega$:

$$dP_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_b | W | \Psi_a^{(+)} \rangle|^2 \, d\rho_b, \qquad (114,16)$$

где

$$d\rho_b = \frac{\mu \hbar k_b \, d\Omega}{(2\pi\hbar)^3}$$

— число конечных состояний, приходящихся в единице объема на единичный интервал энергии.

Если функцию начального состояния Φ_a нормировать на одну частицу в объеме V, т. е. положить вместо (114,5)

$$\Phi_a = V^{-1/2} \varphi_0(\xi) \exp(i k_a r),$$

и число конечных состояний относить к объему V, т. е.

$$d\rho_b = \frac{V \mu \hbar k_b \, d\Omega}{(2\pi\hbar)^3},$$

то формула (114,16) будет определять вероятность перехода $a \to b$ в одну секунду при столкновении двух частиц, находящихся в объеме V.

Формулы (114,15) и (114,16) являются точными формулами, определяющими соответственно вероятность перехода в единицу времени (в состояниях непрерывного спектра) и эффективное сечение рассеяния. Для вычисления этих величин надо знать решение интегрального уравнения (114,11). Если заменить в этих выражениях значение $\Psi_a^{(+)}$ его нулевым приближением Φ_a, то получим соответственно эффективное сечение упругого и неупругого рассеяния в первом борновском приближении (большие скорости относительного движения)

$$d\sigma_{ba}^{(B)} = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k_b}{k_a} |\langle \Phi_b | W | \Phi_a \rangle|^2 \, d\Omega \qquad (114,17)$$

и вероятность перехода в единицу времени в первом приближении теории возмущений

$$dP_{ba}^{(B)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_b | W | \Phi_a \rangle|^2 \, d\rho_b, \qquad (114,18)$$

где матричный элемент определяется интегралом

$$\langle \Phi_b | W | \Phi_a \rangle = \int W_{b0}(r) \exp\{i (k_a - k_b) r\} \, d^3 r, \qquad (114,19)$$

в котором

$$W_{b0}(r) = \int \varphi_b^*(\xi) \, W(r, \xi) \, \varphi_0(\xi) \, d\xi.$$

§ 115. Рассеяние электрона на атоме без учета обмена

Применим результаты предыдущего параграфа к вычислению эффективного сечения упругого и неупругого рассеяния электронов на атоме с одним электроном. В этом параграфе мы будем предполагать, что электроны системы можно различать. Падающему электрону будет приписываться индекс 1, а электрону атома — индекс 2. Тождественность электронов будет учтена в § 117.

Электрон в атоме описывается оператором Гамильтона

$$H(2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}, \qquad (115,1)$$

собственные значения ε_n и собственные функции которого $\varphi_n(2)$ рассматривались в § 38. Относительное движение электрона 1 и атома определяется оператором $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2$ (масса атома значительно больше массы электрона); взаимодействие электрона с атомом характеризуется оператором

$$V_0(r_1 r_2) = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Ze^2}{r_1}. \qquad (115,2)$$

Таким образом, рассеяние электрона на атоме водорода определяется уравнением

$$(E_0 - H_0)\Psi(1, 2) = V_0(1, 2)\Psi(1, 2), \qquad (115,3)$$

где

$$H_0 = H(2) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2. \qquad (115,4)$$

Функцию Грина оператора H_0 (см. (114,10)), соответствующую решениям (115,3) в виде уходящих рассеянных волн, можно записать в виде

$$G^{(+)}(r_1 r_2 | r_1' r_2') = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\sum_n \varphi_n(r_2)\varphi_n^*(r_2')\frac{\exp(ik_n|r_1 - r_1'|)}{|r_1 - r_1'|}, \qquad (115,5)$$

где

$$\frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu} = \varepsilon_0 - \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu} = E_a - \varepsilon_n \geqslant 0.$$

Поэтому интегральное уравнение, соответствующее уравнению (115,3) и «падающей волне»

$$\Phi_0(1, 2) = e^{ik_0 r_1}\varphi_0(r_2),$$

приводится (если учесть только открытые каналы) к виду

$$\Psi_0^{(+)}(r_1 r_2) = \Phi_0(1, 2) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \times$$

$$\times \sum_n \varphi_n(r_2)\int \varphi_n^*(r_2')\frac{e^{ik_n|r_1 - r_1'|}}{|r_1 - r_1'|}V_0(r_1' r_2')\Psi_0^{(+)}(r_1' r_2')\, d^3 r_1' d^3 r_2'. \qquad (115,6)$$

После умножения уравнения (115,6) на $\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_2)$ и интегрирования по координатам второго электрона находим функцию

$$F_{n0}^{(+)}(\boldsymbol{r}_1) = \int \varphi_n^*(\boldsymbol{r}_2)\,\Psi_0^{(+)}(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)\,d^3r_2,$$

соответствующую рассеянной волне при возбуждении n-го состояния атома

$$f_{n0}^{(+)}(\boldsymbol{r}_1) = F_{n0}^{(+)}(\boldsymbol{r}_1) - e^{ik_0 r_1}\delta_{n0} =$$

$$= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \varphi_n^*(\boldsymbol{r}_2')\frac{e^{ik_n|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_1'|}}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_1'|}V_0(\boldsymbol{r}_1'\boldsymbol{r}_2')\,\Psi_0^{(+)}(\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2')\,d^3r_1'\,d^3r_2'. \quad (115,7)$$

На больших расстояниях от центра ($r_1 \to \infty$) функция (115,7) имеет асимптотический вид

$$f_{n0}^{(+)}(\boldsymbol{r}_1) = r_1^{-1}A_{n0}(\theta)\,e^{ik_n r_1}, \quad (115,8)$$

где амплитуда рассеяния электрона 1 под углом θ при возбуждении атома из состояния 0 в состояние n определяется выражением

$$A_{n0}(\theta) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle\Phi_n|\,V(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)\,|\Psi_0^{(+)}\rangle. \quad (115,9)$$

В матричном элементе (115,9)

$$\Phi_n = \varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\,e^{ik_n r_1} \quad (115,10)$$

— функция «конечного состояния»; Ψ_0^+ — решение интегрального уравнения (115,6).

Эффективное сечение рассеяния в элемент телесного угла $d\Omega$ равно

$$d\sigma_{n0} = \frac{k_n}{k_0}|\,A_{n0}(\theta)\,|^2\,d\Omega. \quad (115,11)$$

Вычисление эффективного сечения рассеяния сводится к решению интегрального уравнения (115,6) или системы связанных интегральных уравнений *), которая получится из (115,7) при

*) Подставляя (115,12) в (115,6) и умножая на $\varphi_n^*(\boldsymbol{r}_2)$, находим после интегрирования по переменным $\boldsymbol{r}_2$ систему уравнений

$$F_{n0}^{(+)}(\boldsymbol{r}_1) = \delta_{n0}e^{ik_0 r_1} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\sum_m \int V_{nm}(\boldsymbol{r}_1')\,F_{m0}^{(+)}(\boldsymbol{r}_1')\,\frac{e^{ik_n|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_1'|}}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_1'|}\,d^3r_1',$$

где

$$V_{nm}(\boldsymbol{r}_1) \equiv \int \varphi_m^*(\boldsymbol{r}_2)\,V_0(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)\,\varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\,d^3r_2.$$

Подставляя далее (115,12) в (115,9), находим выражение для амплитуды рассеяния через функции $F_{n0}^{(+)}(\boldsymbol{r}_1)$:

$$A_{n0} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\sum_m \int e^{ik_n r_1}V_{nm}(\boldsymbol{r}_1)\,F_{m0}^{(+)}(\boldsymbol{r}_1)\,d^3r_1.$$

подстановке

$$\Psi_0^{(+)}(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2) = \sum_n F_{n0}^{(+)}(\boldsymbol{r}_1)\,\varphi_n(\boldsymbol{r}_2). \qquad (115,12)$$

При больших скоростях падающего электрона можно применить борновское приближение, т. е. заменить в (115,9) $\Psi_0^{(+)}(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)$ на Φ_0. В этом случае

$$\langle\Phi_n|\,V(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)\,|\Phi_0\rangle = \int e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_1} V_{n0}(\boldsymbol{r}_1)\,d^3r_1,$$

где $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}_n$, $\hbar\boldsymbol{q}$ — импульс, переданный электроном атому при рассеянии

$$V_{n0}(\boldsymbol{r}_1) = \int \varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\,V(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)\,\varphi_0(\boldsymbol{r}_2)\,d^3r_2. \qquad (115,13)$$

В частном случае упругого рассеяния

$$\langle\Phi_0|\,V\,|\Phi_0\rangle = \int e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} V_{00}(\boldsymbol{r})\,d^3r \equiv V_{\boldsymbol{q}}, \qquad (115,14)$$

где V_{00} — усредненная по основному состоянию атомного электрона потенциальная энергия взаимодействия падающего электрона с атомом. Эту потенциальную энергию можно выразить с помощью уравнения Пуассона ($e < 0$)

$$\nabla^2 V_{00}(\boldsymbol{r}) = -4\pi e\rho(\boldsymbol{r}) \qquad (115,15)$$

через среднюю плотность электрического заряда в атоме

$$\rho(\boldsymbol{r}) = Ze\delta(\boldsymbol{r}) - en(\boldsymbol{r}),$$

где $n(\boldsymbol{r})$ — плотность электронов в основном состоянии атома. Подставляя в (115,15) разложения

$$V_{00}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int V_{\boldsymbol{q}} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}d^3q \quad \text{и} \quad \rho(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \rho_{\boldsymbol{q}} e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}d^3q,$$

получим

$$q^2 V_{\boldsymbol{q}} = 4\pi e\rho_{\boldsymbol{q}}.$$

Следовательно,

$$V_{\boldsymbol{q}} = \frac{4\pi e}{q^2}\int \rho(\boldsymbol{r})\,e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}d^3r = \frac{4\pi e^2}{q^2}[Z - F(\boldsymbol{q})], \qquad (115,16)$$

где

$$F(\boldsymbol{q}) \equiv \int n(\boldsymbol{r})\,e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}d^3r \qquad (115,17)$$

— *атомный формфактор*, который зависит от распределения плотности электрона в атоме и от величины $\hbar\boldsymbol{q}$ — импульса, передаваемого при рассеянии. Если плотность электронов

обладает центральной симметрией, то

$$F(q) = 4\pi q^{-1} \int_0^\infty rn(r) \sin(qr)\, dr. \qquad (115,18)$$

При упругом рассеянии

$$q = 2k \sin\frac{\theta}{2}, \quad k = |k_0|.$$

Подставляя (115,14) в (115,9), находим с помощью (115,11) и (115,16) в борновском приближении эффективное сечение упругого рассеяния электрона атомом

$$d\sigma = \left[\frac{2\mu e^2 (Z - F(q))}{\hbar^2 q^2}\right]^2 d\Omega = \left\{\frac{\mu e^2 [Z - F(2k \sin(\theta/2))]}{2\hbar^2 k^2 \sin^2(\theta/2)}\right\}^2 d\Omega. \qquad (115,19)$$

В заключение вычислим явный вид атомного формфактора (115,18) для основного состояния атома водорода. Волновая функция основного состояния в атоме водорода $\varphi_0(r) = \frac{\exp(-r/a)}{\sqrt{\pi}\, a^{3/2}}$, где a — боровский радиус. Следовательно, $n(r) = \frac{\exp(-2r/a)}{\pi a^3}$. Подставляя это значение в (115,17а), находим

$$F(q) = \frac{4}{a^3 q} \int_0^\infty \sin(qr)\, e^{-2r/a} r\, dr = \left[1 + \left(\frac{qa}{2}\right)^2\right]^{-2}. \qquad (115,20)$$

При малых углах рассеяния, когда

$$qa = 2ka \sin\frac{\theta}{2} \ll 1, \quad F(q) \approx 1 - \frac{1}{2} q^2 a^2.$$

Подставляя это значение в (115,19), находим (при $Z = 1$)

$$d\sigma = \mu^2 \left(\frac{ea}{\hbar}\right)^4 d\Omega, \quad qa \ll 1.$$

Таким образом, в области малых углов рассеяния эффективное сечение рассеяния не зависит от угла рассеяния.

При больших углах рассеяния, когда $qa \gg 1$, эффективное сечение рассеяния

$$d\sigma = \frac{\mu^2}{4} \left(\frac{e}{\hbar k \sin(\theta/2)}\right)^4 d\Omega$$

совпадает с резерфордовским рассеянием на ядре атома ($Z = 1$).

§ 116. Теория столкновений с перераспределением частиц. Реакции

В предыдущих параграфах этой главы развивалась теория рассеяния, при котором допускались только внутренние возбуждения сталкивающихся частиц без изменения их состава. Наряду с такими столкновениями могут происходить столкновения

сложных частиц, при которых в результате столкновений меняется состав частиц. Такие столкновения называют *реакциями* или *столкновениями с перераспределением частиц*. Будем исследовать только такие реакции, в результате которых в конечном состоянии получается две частицы.

При столкновении с перераспределением частиц система описывается оператором Гамильтона H, который можно представить в двух видах

$$H = H_a + V_a = H_b + V_b, \tag{116,1}$$

где H_a и H_b — эрмитовы операторы, описывающие кинетическую энергию относительного движения и внутренние состояния соответственно сталкивающихся и разлетающихся частиц; V_a и V_b — операторы взаимодействия соответственно сталкивающихся (входной канал) и разлетающихся (выходной канал) частиц.

Пусть

$$H_a = -\frac{\hbar^2}{2\mu_a}\nabla_a^2 + H_A(\xi) \tag{116,2}$$

— оператор Гамильтона кинетической энергии относительного движения (с приведенной массой μ_a) и внутреннего состояния сталкивающихся частиц. Его собственные значения и собственные функции соответственно равны

$$E_a = \frac{\hbar^2 k_a^2}{2\mu_a} + \varepsilon_{n_a} \geqslant 0, \tag{116,3}$$

$$\Phi_a = \varphi_{n_a}(\xi)\exp(i\boldsymbol{k}_a\boldsymbol{r}_a). \tag{116,4}$$

В результате столкновения происходит перераспределение составных частей столкнувшихся частиц. Оператор Гамильтона кинетической энергии и внутреннего состояния новых разлетающихся частиц обозначим через

$$H_b = -\frac{\hbar^2}{2\mu_b}\nabla_b^2 + H_b(\xi). \tag{116,5}$$

Пусть

$$E_{bq} = \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu_b} + \varepsilon_{n_b} \geqslant 0, \tag{116,6}$$

$$\Phi_{bq} = \varphi_{n_b}(\zeta)\exp(i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_b) \tag{116,7}$$

— собственные значения и собственные функции оператора H_b.

Задача о столкновении полностью определяется уравнением Шредингера

$$(E_a - H_a)\Psi_a = V_a\Psi_a \tag{116,8}$$

с должным образом определенными граничными условиями. В качестве граничного условия потребуем, чтобы на больших расстояниях от центра инерции всей системы функция Ψ_a изображалась суперпозицией волновой функции сталкивающихся частиц

$$\Phi_a^0 = \varphi_{n_a}(\xi)\exp(i\boldsymbol{k}_a\boldsymbol{r}_a), \tag{116,9}$$

соответствующей энергии $E_a = \frac{\hbar^2 k_a^2}{2\mu_a} + \varepsilon_{n_a}$ и рассеянных, уходящих от центра волн.

Удобно уравнение (116,8) заменить интегральным уравнением, учитывающим одновременно и граничные условия. Такое уравнение можно записать в символической форме (см. § 114)

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a^0 + (E_a - H_a + i\eta)^{-1} V_a \Psi_a^{(+)}. \tag{116,10}$$

Это уравнение удобно для нахождения асимптотики функции во входном канале. Волновая функция, удовлетворяющая интегральному уравнению (116,10), определяет все процессы рассеяния и реакции в системе. Она описывает как относительное движение, так и внутренние состояния всех частиц системы (во всех каналах).

Чтобы выделить процессы, связанные с реакциями в канале b, надо эту функцию преобразовать к виду, который при $r_b \to \infty$ соответствовал бы расходящейся рассеянной волне относительно переменной r_b.

В силу (116,1) функция $\Psi_a^{(+)} = \Psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}_a, \xi) = \Psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}_b, \zeta)$, удовлетворяющая уравнению (116,8) (и интегральному уравнению), одновременно удовлетворяет уравнению

$$(E_a - H_b)\Psi_a^{(+)} = V_b \Psi_a^{(+)}. \tag{116,11}$$

Это уравнение в символической форме имеет вид

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_b^0 + (E_a - H_b + i\eta)^{-1} V_b \Psi_a^{(+)},$$

удобный для нахождения асимптотики рассеянных волн в выходном канале. Функция Грина оператора левой части уравнения (116,11) для открытых каналов имеет вид

$$G(r_b\zeta\,|\,r_b'\zeta') = -\frac{\mu_b}{2\pi\hbar^2}\sum_{n_b}\varphi_{n_b}(\xi)\,\varphi_{n_b}^*(\zeta')\,\frac{\exp\{ik_b|r_b - r_b'|\}}{|r_b - r_b'|},$$

где

$$k_b^2 = \frac{2\mu_b}{\hbar^2}\left(\varepsilon_{n_a} - \varepsilon_{n_b} + \frac{\hbar^2 k_a^2}{2\mu_a}\right) \geqslant 0. \tag{116,12}$$

Учитывая, что при больших r_b могут быть только уходящие от центра волны, находим асимптотический вид функции Ψ_a^+ для больших значений r_b

$$\tilde{\Psi}_a^{(+)}(r_b, \zeta) = -\frac{\mu_b}{2\pi\hbar^2} \times$$

$$\times \sum_{n_b} \varphi_{n_b}(\zeta) \int \varphi_{n_b}^*(\zeta') \frac{\exp\{ik_b|r_b - r_b'|\}}{|r_b - r_b'|} V_b(r_b', \zeta') \Psi_a^{(+)}(r_b', \zeta') d\zeta' d^3 r_b',$$

или

$$\tilde{\Psi}_a^{(+)}(r_b, \zeta) = \sum_{n_b} \varphi_{n_b}(\zeta) A_{ba}(\boldsymbol{n}) \frac{\exp(ik_b r_b)}{r_b}, \qquad (116,13)$$

где

$$A_{ba}(\boldsymbol{n}) = \left(-\frac{\mu_b}{2\pi\hbar^2}\right) \langle \Phi_b | V_b | \Psi_a^{(+)} \rangle \qquad (116,14)$$

— амплитуда рассеяния, $\boldsymbol{n}$ — единичный вектор в направлении рассеяния

$$\Phi_b = \varphi_{n_b}(\zeta) \exp(i\boldsymbol{k}_b \boldsymbol{r}_b); \qquad (116,15)$$

$\boldsymbol{k}_b$ — волновой вектор рассеянной волны. Волновая функция $\Psi_a^{(+)}$, входящая в (116,14), является решением интегрального уравнения (116,10).

На опыте наблюдается поток частиц одного из продуктов реакции, соответствующий переходу в одно из состояний, изображаемых суммой (116,13). Поток этих частиц в единицу телесного угла в направлении $\boldsymbol{n}$ выражается через амплитуду рассеяния и равен $\frac{\hbar k_b}{\mu_b} |A_{ba}(\boldsymbol{n})|^2$. Разделив этот поток на плотность потока падающих частиц $\hbar k_0/\mu_a$, получим эффективное сечение соответствующей реакции

$$d\sigma_{ba} = \frac{\mu_b \mu_a k_b}{(2\pi\hbar^2)^2 k_0} |\langle \Phi_b | V_b | \Psi_a^{(+)} \rangle|^2 d\Omega,$$

где конечное состояние характеризуется функцией (116,15), а k_b определено соотношением (116,12).

Если в (116,14) заменить функцию $\Psi_a^{(+)}$ ее нулевым приближением Φ_a^0 (см. (116,10)), то получим амплитуду реакции в борновском приближении

$$A_{ba}^{\text{Б}}(\boldsymbol{n}) = \left(-\frac{\mu_b}{2\pi\hbar^2}\right) \langle \Phi_b | V_b | \Phi_a \rangle. \qquad (116,16)$$

С другой стороны, если бы мы исходили не из уравнения (116,8), а из уравнения (116,11), то амплитуда реакции в борновском приближении определялась бы выражением

$$A_{ba}^{\mathrm{B}}(\boldsymbol{n}) = -\left(\frac{\mu_b}{2\pi\hbar^2}\right)\langle\Phi_a|V_a|\Phi_b\rangle$$

и, следовательно, существенно отличалась бы от (116,16). Эта неоднозначность приближенных выражений связана с неортогональностью функций начального Φ_a и конечного Φ_b состояний, поскольку они являются функциями различных гамильтонианов H_a и H_b.

§ 117. Рассеяние электрона на атоме водорода с учетом обмена

В § 115 было рассмотрено рассеяние электрона атомом при условии, что падающий электрон и электрон атома считаются разными частицами. В этом случае асимптотическое значение волновой функции

$$\Psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2) = e^{i\boldsymbol{k}_a\boldsymbol{r}_1}\varphi_0(\boldsymbol{r}_2) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\sum_n \varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\int \varphi_n^*(\boldsymbol{r}_2')\frac{e^{ik_n|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_1'|}}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_1'|}V_a(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2')\Psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}_1'\boldsymbol{r}_2')\,d^3r_1'd^3r_2' \tag{117,1}$$

при больших значениях r_1 сводилось к виду

$$\Psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2) = e^{i\boldsymbol{k}_a\boldsymbol{r}_1}\varphi_0(\boldsymbol{r}_2) + \sum_n \varphi_n(\boldsymbol{r}_2)\,A_{na}(\theta)\exp(ik_nr_1)\frac{1}{r_1}, \tag{117,2}$$

где

$$A_{na} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle\Phi_n|V_a|\Psi_a^{(+)}\rangle;\quad \Phi_n = e^{i\boldsymbol{k}_n\boldsymbol{r}_1}\varphi_n(\boldsymbol{r}_2); \tag{117,3}$$

оператор V_a определен (115,2).

Если считать электроны различимыми, то наряду с указанным выше процессом рассеяния электрона 1 при возбуждении атома в n-е состояние, возможен еще процесс захвата электрона 1 в n-е состояние атома при испускании электрона 2 в направлении угла θ. Такой процесс соответствует столкновению с перераспределением частиц, описанному в предыдущем параграфе. В этом случае оператор взаимодействия между электроном 2 и атомом, в котором место электрона 2 занял электрон 1, имеет вид

$$V_b(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2) = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Ze^2}{r_2}, \tag{117,4}$$

и конечному состоянию соответствует функция

$$\Phi_b(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2) = \varphi_n(\boldsymbol{r}_1)\exp(i\boldsymbol{k}_n\boldsymbol{r}_2).$$

Асимптотическое значение волновой функции $\Psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}_2\boldsymbol{r}_1)$ при больших значениях r_2 в соответствии с (116,13) можно записать в виде

$$\Psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}_2\boldsymbol{r}_1) = \sum_n \varphi_n(\boldsymbol{r}_1) B_{na}(\theta) \frac{\exp(ik_n r_2)}{r_2}, \quad \text{если } r_2 \text{ велико,} \qquad (117,5)$$

где

$$B_{na} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \Phi_b | V_b | \Psi_a^{(+)} \rangle. \qquad (117,6)$$

Следовательно, дифференциальное сечение рассеяния электрона с возбуждением атома в состояние n с одновременным обменом электронами определяется выражением

$$d\sigma_{na} = \frac{k_n}{k_a} |B_{na}(\theta)|^2 \, d\Omega. \qquad (117,7)$$

Чтобы учесть тождественность электронов, надо провести правильную симметризацию (по отношению к перестановке координат электронов 1 и 2) координатной волновой функции $\Psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)$, определяемой уравнением (117,1). В системе двух электронов симметрия координатной функции зависит от спинового состояния системы. Если при столкновении спины антипараллельны (синглетное спиновое состояние), то координатная волновая функция должна быть симметричной относительно перестановки $\boldsymbol{r}_1$ и $\boldsymbol{r}_2$, следовательно,

$$\Psi_s = \Psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2) + \Psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}_2\boldsymbol{r}_1). \qquad (117,8)$$

Учитывая (117,2) и (117,5), мы убедимся, что функция (117,8) при больших значениях r_1 имеет асимптотическое значение

$$\Psi_s = e^{ik_a r_1}\varphi_0(\boldsymbol{r}_2) + \sum_n \varphi_n(\boldsymbol{r}_2)[A_{na} + B_{na}] \frac{e^{ik_n r_1}}{r_1}, \quad \text{если } r_1 \text{ велико.} \qquad (117,9)$$

При больших значениях r_2 та же функция имеет асимптотический вид

$$\Psi_s = e^{ik_a r_2}\varphi_0(\boldsymbol{r}_1) + \sum_n \varphi_n(\boldsymbol{r}_1)[A_{na}(\theta) + B_{na}(\theta)] \frac{e^{ik_n r_2}}{r_2}, \quad \text{если } r_2 \text{ велико.} \qquad (117,9а)$$

Из (117,9) (или из (117,9а)) следует, что в синглетном спиновом состоянии дифференциальное сечение рассеяния

электрона на атоме с возбуждением атома в n-е состояние определяется выражением

$$d\sigma_s = |A_{na}(\theta) + B_{na}(\theta)|^2 d\Omega \frac{k_n}{k_a}.$$

Если при столкновении спины параллельны (триплетное спиновое состояние), то координатная волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки r_1 и r_2. Поэтому

$$\Psi_t = \Psi_a^{(+)}(r_1 r_2) - \Psi_a^{(+)}(r_2 r_1). \qquad (117,10)$$

Тогда, используя (117,2) и (117,5), получим асимптотические значения

$$\Psi_t = e^{ik_a r_1}\varphi_0(r_2) + \\ + \sum_n \varphi_n(r_2)[A_{na}(\theta) - B_{na}(\theta)]\frac{e^{ik_n r_1}}{r_1}, \quad \text{если } r_1 \text{ велико,}$$

$$\Psi_t = -e^{ik_a r_2}\varphi_0(r_1) - \\ - \sum_n \varphi_n(r_1)[A_{na}(\theta) - B_{na}(\theta)]\frac{e^{ik_n r_2}}{r_2}, \quad \text{если } r_2 \text{ велико.}$$

Следовательно, при рассеянии в триплетном спиновом состоянии

$$d\sigma_t = |A_{na}(\theta) - B_{na}(\theta)|^2 d\Omega \frac{k_n}{k_a}. \qquad (117,11)$$

Для неполяризованных электронных состояний эффективное сечение рассеяния электрона на атоме при его возбуждении в n-е состояние равно

$$d\sigma = \left(\frac{3}{4}|A_{na} - B_{na}|^2 + \frac{1}{4}|A_{na} + B_{na}|^2\right) d\Omega \frac{k_n}{k_a}.$$

В борновском приближении в формулах (117,3) и (117,6) надо заменить $\Psi_a^{(+)}(r_1 r_2)$ значением $e^{ik_a r_1}\varphi_0(r_2)$, тогда получим следующие выражения для амплитуд рассеяния:

$$A_{na}^{\text{Б}} = -\frac{\mu e^2}{2\pi\hbar^2}\int e^{i(k_a - k_n)r_1} W_{n0}^r(r_1)\, d^3 r_1,$$

где

$$W_{n0}(r_1) = \int \varphi_n^*(r_2)\left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{Z}{r_1}\right]\varphi_0(r_2)\, d^3 r_2;$$

$$B_{na}^{\text{Б}} = -\frac{\mu e^2}{2\pi\hbar^2}\int \varphi_n^*(r_1) e^{-ik_n r_2 + ik_a r_1}\left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{Z}{r_2}\right]\varphi_0(r_2)\, d^3 r_1 d^3 r_2.$$

§ 118. Матрица рассеяния

При изучении общих свойств процессов рассеяния и реакций удобно использовать оператор рассеяния $\hat{S}$, матричные элементы которого образуют *S-матрицу*, или *матрицу рассеяния*. Матрица рассеяния связывает начальное состояние системы, когда сталкивающиеся части системы еще находятся на бесконечном расстоянии, с конечными состояниями, соответствующими разлету продуктов реакции на бесконечные расстояния.

Пусть $\Phi_a(-\infty)$ — волновая функция начального состояния, характеризующая в момент времени $t=-\infty$ относительное движение двух подсистем и их внутренние состояния. Оператор рассеяния $\hat{S}$ определяет асимптотическое поведение волновой функции $\Psi_a(\infty)$ вне области взаимодействия, т. е. конечного состояния, возникающего к моменту $t=\infty$ после столкновения. Таким образом,

$$\Psi_a(\infty)=\hat{S}\Phi_a(-\infty). \tag{118,1}$$

Если H — полный эрмитов оператор Гамильтона системы, то оператор рассеяния $\hat{S}$ можно определить соотношением *)

$$\hat{S}=\lim_{t\to\infty,\ t_0\to-\infty}\hat{u}(t,\ t_0), \tag{118,2}$$

где

$$\hat{u}(t,\ t_0)=\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)\right\} \tag{118,3}$$

— унитарный оператор.

Функция $\Psi_a(\infty)$ характеризует все возможные процессы рассеяния и реакции, которые могут произойти после столкновения подсистем, находившихся при $t=-\infty$ в состоянии Φ_a. Обозначим через Φ_b одно из возможных конечных состояний, определяющих тип разлетающихся частиц, их внутренние состояния и относительное движение. Каждая из возможностей распада,

---

*) С помощью оператора Гамильтона H можно проследить за непрерывным изменением состояния от $\Phi_a(-\infty)$ до $\Psi_a(\infty)$. Гайзенберг высказал мнение, что такое подробное описание не является необходимым. Для описания процессов рассеяния и реакций достаточно знать асимптотическое поведение волновых функций до столкновения и после него, когда сталкивающиеся и разлетающиеся частицы являются свободными. В этом случае можно отказаться от уравнения Шредингера и понятия гамильтониана и рассматривать равенство (118,1) как определение оператора $\hat{S}$. При таком подходе оператор $\hat{S}$ и его матричные элементы, с помощью которых вычисляются вероятности различных процессов, являются основными величинами теории. Пока еще не удалось на этой основе построить последовательную теорию (без введения уравнения Шредингера), способную описать как реакции, так и все связанные состояния. По-видимому, теория, содержащая только S-матрицу, не будет достаточно полной.

характеризуемая индексом b, называется *каналом реакции*. Начальное состояние и конечное состояние, соответствующие упругому рассеянию, относятся к *входному каналу*, все остальные состояния соответствуют *выходным каналам*.

В теории S-матрицы рассматриваются только начальные и конечные состояния, соответствующие достаточно удаленным друг от друга подсистемам, когда можно пренебречь их взаимодействием. Поэтому начальное и конечное состояния соответствуют непрерывному спектру. При ядерной реакции происходит переход из определенного начального состояния (определяемого условиями эксперимента) в определенные конечные состояния непрерывного спектра.

Функции Φ_b (включающие как частный случай при $b = a$ и функцию Φ_a) образуют по определению полную ортонормированную систему функций, поэтому можно написать

$$\Psi_a(\infty) = \sum_b \Phi_b \langle \Phi_b | \Psi_a \rangle. \tag{118,4}$$

Квадрат модуля коэффициента разложения $\langle \Phi_b | \Psi_a \rangle$ в (118,4) определяет вероятность того, что при $t = \infty$ система находится в состоянии Φ_b. Используя (118,1), эту вероятность можно записать в виде

$$w_{ba} = |\langle \Phi_b | S | \Phi_a \rangle|^2 \equiv |S_{ba}|^2 \equiv |\langle b | S | a \rangle|^2. \tag{118,5}$$

Из унитарности оператора (118,3) следует унитарность оператора S и унитарность матрицы рассеяния. Унитарность матрицы рассеяния S определяется соотношением

$$S^\dagger S = 1, \tag{118,6}$$

или в подробной записи

$$\sum_b S^\dagger_{ab} S_{ba} = \sum_b |S_{ba}|^2 = 1. \tag{118,7}$$

Условие унитарности матрицы рассеяния (118,7), как легко видеть при учете (118,5), сводится к утверждению, что сумма всех вероятностей перехода равна 1. Условие унитарности (118,7) накладывает некоторое ограничение на элементы матрицы рассеяния.

Из определения (118,2) следует, что матрица рассеяния диагональна по квантовым числам, соответствующим интегралам движения в системе, т. е. относительно значений физических величин (полная энергия, момент количества движения и др.), операторы которых коммутируют с оператором H.

Квадраты модулей элементов матрицы рассеяния $\langle b|S|a \rangle$ определяют вероятности переходов (118,5) из состояния a в состояние b. Поэтому элементы матрицы рассеяния не могут зави-

сеть от выбора системы координат. В связи с этим элементы матрицы рассеяния могут быть функциями только таких интегралов движения, значения которых не зависят от выбора системы координат. Например, в простейшем случае упругого рассеяния частиц без спина (§ 109) матрица рассеяния содержала только диагональные элементы S_l, которые зависели от квантового числа l, характеризующего орбитальный момент количества движения и не зависели от квантового числа m_l, определяющего проекцию момента на ось z.

Если с падающей волной не происходит никаких изменений, то матричные элементы матрицы рассеяния равны $S_{ba} = \delta_{ba}$. Поэтому процесс рассеяния (и реакции) принято определять оператором $\mathscr{T} = S - 1$ с матричными элементами

$$\mathscr{T}_{ba} = \begin{cases} (S-1)_{aa}; \\ S_{ba}, \quad \text{если} \quad b \neq a. \end{cases} \tag{118,8}$$

Новый оператор $\mathscr{T}$ не унитарен. Из условия унитарности оператора рассеяния S следует

$$\mathscr{T}^\dagger \mathscr{T} = -(\mathscr{T} + \mathscr{T}^\dagger),$$

или в явном виде

$$\sum_c \mathscr{T}^\dagger_{ac} \mathscr{T}_{cb} = -(\mathscr{T}_{ab} + \mathscr{T}^\dagger_{ab}). \tag{118,8a}$$

Процесс рассеяния и реакций обычно характеризуется эффективным сечением, которое определяется как отношение числа переходов в единицу времени к плотности потока падающих частиц (в системе центра инерции).

Определим, как выражается вероятность перехода через матричные элементы $\mathscr{T}_{ba}$ или матричные элементы матрицы рассеяния S_{ba}. Учитывая, что энергия является одним из интегралов движения, можно написать

$$\langle b \,|\, S - 1 \,|\, a \rangle = -2\pi i \mathrm{T}_{ba} \delta(E_b - E_a), \tag{118,9}$$

где матричный элемент T_{ba} соответствует состояниям a и b, относящимся к одной и той же энергии. Поэтому T_{ba} называют матричными элементами *Т-оператора на энергетической поверхности* (см. § 101). Множитель $2\pi i$ выбран для удобства (см. ниже).

Матричные элементы Т-оператора на энергетической поверхности связаны с матричными элементами оператора $\mathscr{T}$ соотношением

$$\mathscr{T}_{ba} = -2\pi i \delta(E_b - E_a) \mathrm{T}_{ba}. \tag{118,9a}$$

Из равенства (118,9) находим

$$S_{ba} = \langle b \,|\, a \rangle - 2\pi i \mathrm{T}_{ba} \delta(E_b - E_a), \tag{118,10}$$

где $\langle b|a\rangle = \delta_{ba}$. Подставляя (118,10) в (118,5), можно вычислить вероятность перехода из состояния a в состояние b

$$w_{ba} = |S_{ba}|^2 = \langle b|a\rangle^2 + \\ + \left\{\frac{2}{\hbar}\langle b|a\rangle \operatorname{Im} \mathbf{T}_{ba} + \frac{2\pi}{\hbar}|\mathbf{T}_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a)\right\} 2\pi\hbar\delta(E_b - E_a).$$

Заменяя в этом выражении

$$2\pi\hbar\delta(E_b - E_a) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_b - E_a)\, t\right\} dt$$

и учитывая, что из-за наличия множителей $\langle b|a\rangle$ и $\delta(E_b - E_a)$ в фигурных скобках, в интеграле можно положить $E_b = E_a$, получим

$$w_{ba} = \langle b|a\rangle^2 + \left\{\frac{2}{\hbar}\langle b|a\rangle \operatorname{Im} \mathbf{T}_{ba} + \frac{2\pi}{\hbar}|\mathbf{T}_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a)\right\} \int dt.$$

Следовательно, средняя вероятность перехода в единицу времени

$$\tilde{P}_{ba} = \frac{2}{\hbar}\langle b|a\rangle \operatorname{Im} \mathbf{T}_{ba} + \frac{2\pi}{\hbar}|\mathbf{T}_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a). \qquad (118,11)$$

При $b \neq a$ вероятность перехода в единицу времени равна

$$\tilde{P}_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar}|\mathbf{T}_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a). \qquad (118,11а)$$

При $b = a$ это же выражение определяет и вероятность упругого рассеяния (в указанном перед формулой (118,8) смысле).

Чтобы получить сечение рассеяния и реакций надо разделить (118,11а) на плотность потока падающих частиц $j_a = \hbar k_a/\mu_a$. Таким образом, получим

$$\tilde{\sigma}_{ba} = \frac{2\pi\mu_a}{\hbar^2 k_a}|\mathbf{T}_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a). \qquad (118,12)$$

Конечные состояния лежат в непрерывном спектре. Если ввести число конечных состояний $\rho(E_b)$ в объеме V, приходящихся на единичный интервал энергий, и провести интегрирование по энергии конечных состояний, то можно преобразовать вероятность рассеяния и реакций $(a \to b)$ в единицу времени к следующему виду:

$$P_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar}|\mathbf{T}_{ba}|^2 \rho(E_b) = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle \Phi_b|\mathbf{T}|\Phi_a\rangle|^2 \rho(E_b). \qquad (118,13)$$

Сравнивая формулу (118,13) с вероятностью перехода в единицу времени в первом приближении теории возмущений (§ 93), мы убедимся, что это приближение соответствует замене в (118,13)

оператора рассеяния **T** оператором взаимодействия V, определяющим переход. Этот предельный переход оправдывает выбор множителя в (118,9).

Если система описывается оператором Гамильтона $H = H_0 + V$, где H_0 — оператор бесконечно удаленных частей системы, то вероятность перехода в единицу времени, как показано в § 114, определяется выражением

$$P_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_b | V | \Psi_a^{(+)} \rangle|^2 \rho(E_b), \qquad (118,13a)$$

где функция $\Psi_a^{(+)}$ является решением интегрального уравнения

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 + i\eta)^{-1} V \Psi_a^{(+)}; \qquad (118,14)$$

$E_a = E_b$ — энергия системы. Сравнивая (118,13) с (118,13а), мы видим, что с точностью до фазового множителя

$$\langle \Phi_b | \mathbf{T} | \Phi_a \rangle = \langle \Phi_b | V | \Psi_a^{(+)} \rangle. \qquad (118,15)$$

Если ввести оператор $\Omega^{(+)}$ с помощью соотношения

$$\Psi_a^{(+)} = \Omega^{(+)} \Phi_a,$$

то из (118,14) будет следовать операторное равенство

$$\Omega^{(+)} = 1 + (E_a - H_0 + i\eta)^{-1} V \Omega^{(+)}.$$

Чтобы выполнялось равенство (118,15), можно положить

$$\mathbf{T} = V\Omega^{(+)}, \qquad (118,15a)$$

тогда оператор **T** будет удовлетворять операторному уравнению

$$\mathbf{T} = V + V(E_a - H_0 + i\eta)^{-1} \mathbf{T}. \qquad (118,16)$$

Из операторного уравнения (118,16) следует

$$(E_a - H + i\eta)(E_a - H_0 + i\eta)^{-1} \mathbf{T} = V,$$

где $H = H_0 + V$ — полный оператор Гамильтона. Умножая полученное операторное равенство слева на $(E_a - H_0 + i\eta) \times (E_a - H + i\eta)^{-1}$, находим

$$\mathbf{T} = V + V(E_a - H + i\eta)^{-1} V. \qquad (118,16a)$$

Вспоминая общий вид амплитуды рассеяния (114,13), можно выразить амплитуду рассеяния непосредственно через матричный элемент оператора **T**. Для этого достаточно использовать соотношение (118,15), тогда имеем

$$A_{a'a} = -\frac{\mu_a}{2\pi\hbar^2} \langle \Phi_{a'} | \mathbf{T} | \Phi_a \rangle. \qquad (118,17)$$

Для вычисления эффективного сечения рассеяния и реакций надо подставить в формулу (118,13) явное выражение для $\rho(E_b)$ и разделить на плотность потока j_a падающих частиц. Во всех предыдущих параграфах этой главы мы нормировали плоские волны, описывающие движение свободных частиц, на плотность потока, численно равную скорости относительного движения, т. е.

$$\Phi_a = \varphi_a(\xi)\exp(i\boldsymbol{k}_a\boldsymbol{r}_a), \qquad j_a = \frac{\hbar k_a}{\mu_a},$$

$$\Phi_b = \varphi_b(\xi)\exp(i\boldsymbol{k}_b\boldsymbol{r}_b).$$

Число конечных состояний, приходящихся на единичный интервал энергии при рассеянии в направлении единичного вектора $\boldsymbol{n}_b$ в элемент телесного угла $d\Omega$, определяется выражением

$$d\rho(E_b) = \frac{\mu_b k_b\, d\Omega}{(2\pi)^3\hbar^2}.$$

Следовательно,

$$d\sigma_{ba} = j_a^{-1}\, dP_{ba}^{(\text{расс})} = \frac{\mu_a\mu_b k_b}{(2\pi\hbar^2)^2 k_a}\,|\langle\Phi_b|\mathbf{T}|\Phi_a\rangle|^2\, d\Omega. \qquad (118,18)$$

Если функции Φ_a и Φ_b сталкивающихся и разлетающихся частиц нормировать на дельта-функцию в энергетическом пространстве, т. е. положить

$$|aE_a\boldsymbol{n}_a\rangle = \left(\frac{k_a\mu_a}{8\pi^3\hbar^2}\right)^{1/2}\Phi_a,$$

$$|bE_b\boldsymbol{n}_b\rangle = \left(\frac{k_b\mu_b}{8\pi^3\hbar^2}\right)^{1/2}\Phi_b,$$

то эффективное сечение рассеяния и реакций (118,18) преобразуется к простому виду

$$d\sigma_{ba} = \frac{(2\pi)^4}{k_a^2}\,|\langle bE_b\boldsymbol{n}_b|\mathbf{T}|aE_a\boldsymbol{n}_a\rangle|^2\, d\Omega, \quad E_b = E_a. \qquad (118,19)$$

В формуле (118,19) начальное состояние задано значениями полной энергии E_a и единичным вектором $\boldsymbol{n}_a$ распространения падающих частиц. Состав частиц и их состояния определяются буквой a.

В центрально-симметричных полях интегралом движения частиц без спина является орбитальный момент количества движения, поэтому начальные состояния удобнее характеризовать парциальными волнами с определенными значениями квантового числа l. Это легко осуществить с помощью преобразования

$$\langle bE_b\boldsymbol{n}_b|\mathbf{T}|aE_a\boldsymbol{n}_a\rangle = \sum_{lm}\langle bE_b\boldsymbol{n}_b|\mathbf{T}|aE_a lm\rangle\langle lm|\boldsymbol{n}_a\rangle, \qquad (118,20)$$

где функция преобразования (см. § 27)

$$\langle lm|\boldsymbol{n}_a\rangle = Y_{lm}^*(\boldsymbol{n}_a). \qquad (118,20\text{а})$$

Если выбрать направление оси z вдоль вектора $\boldsymbol{n}_a$, то

$$Y_{lm}(\boldsymbol{n}_a) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\,\delta_{0m}.$$

Подставляя (118,20) в (118,19), получим

$$d\sigma_{ba} = \frac{4\pi^3}{k_a^2}\left|\sum_l \sqrt{2l+1}\,\langle bE_b\boldsymbol{n}_b|\,\mathbf{T}\,|aE_al0\rangle\right|^2 d\Omega, \quad E_b = E_a.$$

Учитывая далее, что матричные элементы оператора $\mathbf{T}$ в центрально-симметричном поле диагональны относительно квантовых чисел lm, имеем

$$\langle bE_a\boldsymbol{n}_b|\,\mathbf{T}\,|aE_al0\rangle = \langle \boldsymbol{n}_b|\,l0\rangle\,\langle bE_al0\,|\,\mathbf{T}\,|aE_al0\rangle = Y_{l0}(\boldsymbol{n}_b)\,\langle b\,|\,\mathbf{T}_l\,|\,a\rangle,$$

где

$$\langle b|\,\mathbf{T}_l\,|\,a\rangle = \langle bE_al0\,|\,\mathbf{T}\,|\,aE_al0\rangle.$$

Подставляя это значение в предыдущую формулу, находим

$$d\sigma_{ba} = \frac{4\pi^3}{k_a^2}\left|\sum_l \sqrt{2l+1}\,Y_{l0}(\boldsymbol{n}_b)\,\langle b\,|\,\mathbf{T}_l|\,a\rangle\right|^2 d\Omega. \qquad (118{,}21)$$

После интегрирования по всем направлениям испускания, а также учитывая ортогональность функций Y_{l0}, находим интегральное сечение рассеяния и реакций

$$\sigma_{ba} = \frac{4\pi^3}{k_a^2}\sum_l (2l+1)\,|\langle b\,|\,\mathbf{T}_l\,|\,a\rangle|^2. \qquad (118{,}22)$$

Если ввести матрицу рассеяния $\mathbf{S}^E$ на поверхности энергии с помощью соотношения

$$\langle b\,|\,S\,|\,a\rangle = \mathbf{S}^E_{ba}\delta(E_b - E_a), \qquad (118{,}23)$$

то, используя равенство (118,9), можно найти связь между матричными элементами оператора $\mathbf{T}$ и матрицы рассеяния

$$\mathbf{S}^{El}_{ba} - \delta_{ba} = -2\pi i\,\langle b\,|\,\mathbf{T}_l\,|\,a\rangle.$$

Подставляя это значение в (118,22), находим интегральное сечение рассеяния и реакции

$$\sigma_{ba} = \frac{\pi}{k_a^2}\sum_l (2l+1)\,|\mathbf{S}^{El}_{ba} - \delta_{ba}|^2. \qquad (118{,}24)$$

Дифференциальное сечение (118,21) при этом принимает вид

$$d\sigma_{ba} = \frac{\pi}{k_a^2}\left|\sum_l \sqrt{2l+1}\,Y_{l0}(\boldsymbol{n}_b)\,(\mathbf{S}^{El}_{ba} - \delta_{ba})\right|^2 d\Omega. \qquad (118{,}25)$$

Сумма всех сечений реакций σ_{ba} по всем возможным каналам $b \neq a$ называется *полным сечением реакции* и обозначается буквой σ_r. Таким образом,

$$\sigma_r = \sum_{b\,(b\neq a)} \sigma_{ba} = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{b\neq a} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left| S_{ba}^{El} \right|^2. \qquad (118{,}26)$$

Из (118,24) следует, что интегральное сечение упругого рассеяния

$$\sigma_e \equiv \sigma_{aa} = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left| S_{aa}^{El} - 1 \right|^2. \qquad (118{,}27)$$

Условие унитарности матрицы рассеяния можно записать в виде

$$\sum_{b\,(b\neq a)} \left| S_{ba}^{El} \right|^2 + \left| S_{aa}^{El} \right|^2 = 1. \qquad (118{,}28)$$

Поэтому полное сечение реакции (118,26) можно выразить через матричный элемент S_{aa}^{El}, соответствующий только входному каналу

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\left(1 - \left| S_{aa}^{El} \right|^2\right). \qquad (118{,}29)$$

Если возможно только упругое рассеяние, то $S_{ba}^{El} = 0$ при $b \neq a$. Поэтому из (118,28) следует $\left| S_{aa}^{El} \right|^2 = 1$ и $S_{aa}^{El} = \exp(2i\delta_l)$, где δ_l — действительные фазовые смещения. Если возможно неупругое рассеяние и реакции, то некоторые матричные элементы $S_{ba}^{El} \neq 0$ и $\left| S_{aa}^{El} \right|^2 < 1$. Положим $S_{aa}^{El} = \eta_l e^{2i\delta_l}$, тогда

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\left(1 - \eta_l^2\right). \qquad (118{,}29\text{а})$$

Далее, из (118,27) находим

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\left(1 + \eta_l^2 - 2\eta_l \cos 2\delta_l\right). \qquad (118{,}30)$$

При $\eta_l = 0$ парциальное сечение реакции σ_r достигает максимального значения $(\sigma_r^l)_{\text{макс}} = (2l+1)\frac{\pi}{k_a^2}$. При этом парциальное сечение упругого рассеяния имеет такую же величину. При $\eta_l = 1$, $\delta_l = \pi/2$ парциальное сечение упругого рассеяния достигает максимального значения

$$(\sigma_e^l)_{\text{макс}} = \frac{4(2l+1)\pi}{k_a^2}, \quad \text{при этом} \quad \sigma_r^l = 0.$$

Вернемся теперь к выражению (118,11), определяющему вероятность перехода в единицу времени. Если просуммировать это выражение по всем возможным состояниям b (включая и a), то, учитывая, что $\sum_b w_{ba} = 1$, получим

$$0 = \frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} \mathbf{T}_{aa} + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_b |\mathbf{T}_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a).$$

Согласно (118,11а), второе слагаемое в этом равенстве определяет полную вероятность P_a в единицу времени рассеяния и реакций из состояния «a» во все возможные состояния той же энергии. Таким образом, полная вероятность рассеяния и реакций в единицу времени выражается через мнимую часть диагонального элемента матрицы $\mathbf{T}_{ba}$ с помощью простого соотношения

$$P_a \equiv \sum_b \frac{2\pi}{\hbar} |\mathbf{T}_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a) = -\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} \mathbf{T}_{aa}.$$

Разделив это равенство на плотность потока падающих частиц $\hbar k_a/\mu_a$ и учитывая равенство (118,12), определяющее сечение реакций и рассеяния, и амплитуду рассеяния (118,17), можно выразить полное сечение σ через мнимую часть амплитуды рассеяния вперед

$$\sigma = \sum_b \sigma_{ba} = \frac{4\pi}{k_a} \operatorname{Im} A_{aa}. \qquad (118,31)$$

Это соотношение носит название *оптической теоремы*. Частный случай этой теоремы при наличии только упругого рассеяния был рассмотрен в § 109.

В начале этого параграфа уже отмечалось, что S-матрица диагональна относительно значений физических величин, операторы которых коммутируют с оператором Гамильтона системы. На математическом языке это свойство можно записать в виде:

$$\left.\begin{aligned} &\text{если } [\hat{U}, H] = 0, \text{ то } S = \hat{U}^{-1} S \hat{U}, \\ &\text{или более подробно,} \\ &\langle b|S|a\rangle = \langle \hat{U}b|S|\hat{U}a\rangle. \end{aligned}\right\} \qquad (118,32)$$

Из (118,32) вытекает два рода следствий: а) правила отбора в реакциях и рассеянии; б) некоторые указания о структуре матрицы или амплитуды рассеяния.

В общем случае *правила отбора в реакциях и рассеянии* можно сформулировать как утверждение, что в начальном

и конечном состояниях должны сохраняться собственные значения всех операторов, коммутирующих с оператором Гамильтона системы. Правила отбора позволяют сделать ряд весьма полезных утверждений о характере протекания реакций. Покажем это на двух примерах.

а) Реакция образования двух нейтронов при захвате медленного π-мезона дейтроном. Начальной стадией этой реакции является образование π-мезонного атома в $1s$ состоянии. Спин дейтрона равен 1, спин π^--мезона равен нулю, орбитальный момент в $1s$ состоянии равен нулю. Таким образом, полный момент в начальном состоянии равен 1, а четность равна внутренней четности π^--мезона (внутренняя четность протона и нейтрона предполагается одинаковой). В конечном состоянии образуется система двух нейтронов. Система двух нейтронов в силу принципа Паули (см. § 72) может находиться в следующих антисимметричных (с учетом спина) состояниях

$$^1S_0,\quad ^3P_0,\quad ^3P_1,\quad ^3P_2,\quad ^1D_2,\quad \ldots$$

Полный момент системы и четность, согласно правилам отбора, не изменяются при реакции. Поскольку в начальном состоянии полный момент равен 1, то из написанных возможных состояний системы двух нейтронов в данной реакции может осуществиться только состояние, соответствующее полному спину 1. Таким состоянием является $^3P_1$, т. е. состояние с $L = S = J = 1$. Так как $L = 1$, то это состояние нечетное. Следовательно, начальное состояние реакции должно также быть нечетным. Это возможно только при условии, что внутренняя четность π^--мезона отрицательна. Итак, реакции $\pi^- + d \to 2n$, протекающие при малых энергиях (эксперименты Пановского [113]) показывают, что π^--мезон является псевдоскалярной частицей.

б) Распад Be_8 на две α-частицы. В настоящее время хорошо известно, что ядро бериллия Be_8 является нестабильным ядром и за время $\sim 10^{-16}$ *сек* распадается на две α-частицы. В реакции $p + Li_7 \to Be_8^*$ при энергии протонов, близкой к 0,4 МэВ, образуется возбужденное ядро бериллия Be_8^* с энергией возбуждения $\sim 17{,}6$ МэВ. Это возбужденное ядро не распадается на две α-частицы пока не отдаст свое возбуждение в виде γ-кванта (M1-излучение) и не перейдет в основное состояние. Невозможность распада возбужденного Be_8^* на две α-частицы легко объяснить правилами отбора. Возбужденный уровень Be_8^*, соответствующий энергии возбуждения 17,6 МэВ, имеет момент, равный 1, и положительную четность, а система двух α-частиц может находиться только в состояниях с четным моментом: 0, 2, 4, ..., так как спин α-частицы равен нулю и симметричная волновая функция системы, состоящей из двух α-частиц, может

иметь только четные значения орбитального момента, характеризующего их относительное движение. После излучения γ-кванта бериллий переходит в основное состояние, имеющее момент 0 и сразу же распадается на две α-частицы.

Из равенства (118,32) вытекает далее, что если H инвариантно относительно некоторых преобразований, то и S-матрица (и амплитуда рассеяния) должна быть инвариантной относительно тех же преобразований. Например, если в системе действуют ядерные и электромагнитные силы, то оператор H инвариантен относительно пространственного вращения и отражения. Следовательно, амплитуда рассеяния должна быть скаляром. Так, при взаимодействии нуклонов с ядрами нулевого спина или при рассеянии π-мезонов на нуклонах состояние системы характеризуется спиновой матрицей σ, начальным волновым вектором k_a и конечным волновым вектором k_b. Из этих величин можно построить скаляр вида

$$A + B\sigma[k_a \times k_b], \qquad (118,33)$$

где A и B — некоторые функции скаляров k_a^2, k_b^2 и $(k_a k_b)$, т. е. функции энергии относительного движения и косинуса угла рассеяния. Следовательно, (118,33) является наиболее общим видом амплитуды рассеяния частиц со спином $^1/_2$ на частицах нулевого спина.

§ 119*. Обращение времени и детальное равновесие

Оператор Гамильтона всех задач теории рассеяния инвариантен относительно изменения знака времени, т. е. замены будущего прошедшим. Используя инвариантность оператора Гамильтона по отношению к изменению знака времени, можно получить весьма общие соотношения, связывающие вероятности переходов и эффективные сечения прямых и обратных процессов.

По отношению к операции обращения времени, $t \to -t$, все физические величины делятся на два класса. К первому классу принадлежат физические величины, не изменяющиеся при обращении времени. Такими величинами являются: координаты точки, полная энергия, кинетическая энергия и др., которые содержат время только в четных степенях. Ко второму классу физических величин относятся скорость, импульс, угловой момент, спиновый момент и все другие, которые содержат время в нечетной степени.

Рассмотрим уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi_a}{\partial t} = H\psi_a, \qquad (119,1)$$

определяющее изменение с течением времени некоторого состояния ψ_a. Обозначим через ψ_{-a} волновую функцию состояния,

оператор $\hat{O}=\hat{O}_A$ заменяет векторный потенциал $\boldsymbol{A}$ на $-\boldsymbol{A}$, в этом случае $\Theta=\hat{O}_A\hat{K}$ и $\boldsymbol{r}_{-a}=\boldsymbol{r}_a$, $\hat{\boldsymbol{p}}_{-a}=-\boldsymbol{p}_a$. В импульсном представлении $\hat{\boldsymbol{p}}=\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{r}=i\hbar\nabla_p$, поэтому $\Theta=\hat{O}_A\hat{O}_p\hat{K}$, где оператор $\hat{O}_p$ определен выше.

в) Оператор Гамильтона содержит спиновые операторы. Например,

$$H=\frac{1}{2M}\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2-\frac{e\hbar\sigma}{2Mc}\operatorname{rot}\boldsymbol{A}+V(\boldsymbol{r}).$$

В этом случае для выполнения операторного равенства (119,4) в координатном представлении необходимо, чтобы оператор $\hat{O}=\hat{O}_A\hat{Q}_\sigma$, где $\hat{Q}_A$ совпадает с определенным выше оператором, заменяющим $\boldsymbol{A}$ на $-\boldsymbol{A}$, и $\hat{Q}_\sigma$ — спиновый оператор, удовлетворяющий операторному равенству

$$\hat{O}_\sigma\sigma^*=-\sigma\hat{O}_\sigma.$$

Если векторная матрица σ выбрана в представлении, где

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

то $\hat{O}_\sigma=i\sigma_y=\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$. Таким образом,

$$\Theta=i\hat{O}_A\sigma_y\hat{K}. \tag{119,9}$$

Легко убедиться, что спиновая матрица $i\sigma_y$, входящая в оператор обращения времени, действуя на волновую функцию состояния с определенным значением проекции спина на ось z, меняет значение проекции спина на противоположное:

$$i\sigma_y\chi_{1/2,\,1/2}=-\chi_{1/2,\,-1/2},\quad i\sigma_y\chi_{1/2,\,-1/2}=\chi_{1/2,\,1/2}.$$

Из (119,9) следует, что оператор обращения времени для частицы, имеющей спин $1/2$, удовлетворяет равенству $\Theta^2=-1$.

Если система состоит из n частиц спина $1/2$, то оператор обращения времени получается из (119,9) простым обобщением

$$\Theta_n=\hat{O}_A i^n\sigma_{1y}\sigma_{2y}\ldots\sigma_{ny}K. \tag{119,9а}$$

Легко убедиться, что двукратное применение оператора обращения времени осуществляется оператором $\Theta_n^2=(-1)^n$, где n — число частиц в системе. Этот результат позволяет получить очень важное заключение о возможной кратности вырождения уровней энергии в стационарных состояниях систем, находящихся в произвольном электрическом поле (без внешнего магнитного).

Оператор Гамильтона системы, на которую не действует внешнее магнитное поле, инвариантен относительно операции обра-

щения времени. Поэтому, если функция ψ определяет стационарное состояние с энергией E, то и волновая функция $\Theta_n\psi$ определяет состояние с той же энергией. Если ψ и $\Theta_n\psi$ отличаются лишь фазовым множителем, т. е. если

$$\Theta_n\psi = a\psi, \tag{119,10}$$

где $|a|^2 = 1$, то оба состояния тождественны (отсутствует вырождение). Подействуем на обе части равенства (119,10) оператором обращения времени. Преобразуя затем правую часть, имеем

$$\Theta_n^2\psi = \Theta_n(a\psi) = a^*(\Theta_n\psi) = a^*a\psi = \psi.$$

Учитывая, что $\Theta_2^n = (-1)^n$, мы приходим к заключению, что равенство (119,10) может выполняться только при условии четного числа частиц в системе.

Таким образом, в системе с нечетным числом частиц (следовательно, с полуцелым значением полного спина) кратность вырождения уровней в произвольном электрическом поле не может быть меньше 2 (*теорема Крамерса*). В связи с этим внешнее электрическое поле может полностью снять вырождение только у систем, состоящих из четного числа частиц спина $^1/_2$. У систем с нечетным числом частиц кратность вырождения может быть снижена только до 2.

Перейдем к выводу связи между матричными элементами прямого и обращенного по времени перехода. Для этого рассмотрим матричный элемент

$$\mathbf{T}_{-a,\,-b} \equiv \langle\Phi_{-a}|\,\mathbf{T}\,|\Phi_{-b}\rangle.$$

Используя определение (119,5), можно написать

$$\Phi_{-a} = \Theta\Phi_a = \hat{O}\Phi_a^*, \quad \Phi_{-b} = \hat{O}\Phi_b^*.$$

Следовательно,

$$\mathbf{T}_{-a,\,-b} = \langle\hat{O}\Phi_a^*|\,\mathbf{T}\,|\,\hat{O}\Phi_b^*\rangle = \langle\Phi_a^*|\,\hat{O}^\dagger\mathbf{T}\hat{O}\,|\,\Phi_b^*\rangle. \tag{119,11}$$

Учитывая (118,16а), (119,4) и эрмитовость операторов V и H, можно показать, что

$$\hat{O}^\dagger\mathbf{T}\hat{O} = (\mathbf{T}^\dagger)^* = \tilde{\mathbf{T}}.$$

Поэтому

$$\langle\Phi_a^*|\,\hat{O}^\dagger\mathbf{T}\hat{O}\,|\,\Phi_b^*\rangle = \langle\Phi_b|\,\mathbf{T}\,|\Phi_a\rangle = \mathbf{T}_{ba}.$$

Используя это равенство, получаем из (119,11) связь между матричными элементами прямого и обращенного по времени перехода

$$\mathbf{T}_{ba} = \mathbf{T}_{-a,\,-b}. \tag{119,12}$$

Из равенства (118,10) при учете (119,12) следует аналогичное соотношение для матричных элементов матрицы рассеяния

$$S_{ba} = S_{-a,-b}. \tag{119,13}$$

Согласно (118,13), вероятность перехода $a \to b$ в единицу времени выражается через квадрат модуля матрицы перехода $\mathbf{T}_{ba}$ и плотность конечных состояний $\rho(E_b)$. Поэтому из (119,12) следует *теорема взаимности*, связывающая вероятности прямого и обращенного во времени переходов

$$\frac{P_{ba}}{\rho(E_b)} = \frac{P_{-a,-b}}{\rho(E_a)}. \tag{119,14}$$

В случае, когда плотности конечных состояний обоих процессов равны друг другу, то равны и вероятности прямого и обращенного во времени переходов.

Если оператор Гамильтона инвариантен относительно операции инверсии пространственных координат $(x, y, z) \to (-x, -y, -z)$, то при одновременном проведении операции инверсии и обращения времени импульсы и скорости частиц не меняются, компоненты моментов количества движения меняют знак. Поэтому в системах, не содержащих спиновых переменных, состояния $|a\rangle$ и $|-a\rangle$ эквивалентны, т. е. волновые функции этих состояний могут отличаться только фазовым множителем. В этом случае имеют место равенства абсолютных величин матричных элементов прямых $a \to b$ и обратных $b \to a$ переходов, т. е.

$$|\mathbf{T}_{ba}| = |\mathbf{T}_{ab}|,$$

и матричные элементы соответствующей матрицы рассеяния удовлетворяют равенству $|S_{ba}| = |S_{ab}|$. В таких системах имеет место *детальное равновесие*, при котором равны

$$\frac{P_{ba}}{\rho(E_b)} = \frac{P_{ab}}{\rho(E_a)}$$

— вероятности прямого и обратного переходов, отнесенные к одному конечному состоянию.

Если состояние системы характеризуется и ориентацией спинов, то в состояниях $|a\rangle$ и $|-a\rangle$ проекции спинов отличаются знаком. В этом случае детальное равновесие выполняется только для вероятностей, усредненных по проекциям спинов начального и конечного состояний *). Такое равновесие иногда называют *полудетальным*.

Если оператор взаимодействия, вызывающий переход, инвариантен относительно пространственных вращений, то переход

*) Отметим, что уже Больцман указал на возможность нарушения детального равновесия при классическом описании столкновений между молекулами несферической формы.

между состояниями $|a\rangle$ и $|b\rangle$, характеризуемыми квантовыми числами jm, происходит при сохранении полного момента и его проекции на любое направление. В этом случае матричные элементы T_{ba} не зависят от магнитных квантовых чисел. Поскольку в этом случае состояния $|a\rangle$ и $|-a\rangle$ отличаются только знаком магнитных квантовых чисел, то

$$|\mathrm{T}_{ba}|=|\mathrm{T}_{-a,-b}|=|\mathrm{T}_{ab}|.$$

Следовательно, и в этом случае имеет место детальное равновесие.

В первом борновском приближении детальное равновесие выполняется для всех систем. Действительно, в первом борновском приближении имеем

$$\mathrm{T}_{ba}^{(\mathrm{Б})}\equiv(\Phi_b|\,V\,|\Phi_a)=(\Phi_a\,|\,V\,|\Phi_b)^*=\mathrm{T}_{ab}^{*(\mathrm{Б})},$$

следовательно,

$$|\mathrm{T}_{ab}^{(\mathrm{Б})}|^2=|\mathrm{T}_{ba}^{(\mathrm{Б})}|^2.$$

Теоремы взаимности (119,13) и унитарности матрицы рассеяния накладывают дополнительные условия на ее элементы и сокращают число независимых параметров, определяющих матрицу рассеяния. Для реакции, идущей по N возможным каналам, комплексная матрица рассеяния содержит $2N^2$ вещественных параметров. Вследствие унитарности матрицы рассеяния и теоремы взаимности только $\frac{1}{2}N(N+1)$ из этих параметров являются независимыми. Для доказательства этого утверждения запишем матрицу рассеяния в следующем виде:

$$S=\frac{1-\frac{i}{2}R}{1+\frac{i}{2}R}, \qquad (119,15)$$

где R — эрмитова матрица, т. е. $R=R^{\dagger}$. Представление (119,15) удобно тем, что в этом случае унитарность матрицы S выполняется автоматически: $S^{\dagger}=S^{-1}$. Из (119,15) следует

$$\frac{i}{2}R=\frac{1-S}{1+S}.$$

Эрмитова матрица R (порядка N) обладает такими же свойствами симметрии (119,13), как и матрица S. Следовательно, в представлении полного момента матрица R эрмитова и симметрична. Поэтому она имеет $\frac{1}{2}N(N+1)$ независимых вещественных параметров, которые полностью определяют рассеяние и реакции.

В заключение этого параграфа рассмотрим различные эквивалентные выражения вероятностей переходов и сечений реакций. Как было показано в § 118, вероятности переходов и сечения реакций пропорциональны квадрату матричного элемента

$$\mathbf{T}_{ba} \equiv \langle \Phi_b | \mathbf{T} | \Phi_a \rangle, \tag{119,16}$$

где Φ_a и Φ_b — соответственно волновые функции начального и конечного состояний, а оператор $\mathbf{T}$ определен операторным уравнением

$$\mathbf{T} = V + V (E_a - H_0 + i\eta)^{-1} \mathbf{T}, \tag{119,17}$$

где V — оператор взаимодействия; H_0 — оператор, определяющий относительное движение и внутренние свойства сталкивающихся частиц. Используя равенство (118,15)

$$\mathbf{T}\Phi_a = V\Psi_a^{(+)},$$

тот же матричный элемент $\mathbf{T}_{ba}$ можно записать в виде

$$\mathbf{T}_{ba} = \langle \Phi_b | V | \Psi_a^{(+)} \rangle, \tag{119,18}$$

где $\Psi_a^{(+)}$ — волновая функция, удовлетворяющая интегральному уравнению

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 + i\eta)^{-1} V\Psi_a^{(+)}, \tag{119,19}$$

соответствующему уходящей рассеянной волне при падающей волне Φ_a.

Введем теперь функцию $\Psi_b^{(-)}$ с помощью равенства

$$\Phi_b \mathbf{T} = \Psi_b^{(-)} V; \tag{119,20}$$

тогда матричный элемент (119,16) можно записать в виде

$$\mathbf{T}_{ba} = \langle \Psi_b^{(-)} | V | \Phi_a \rangle. \tag{119,21}$$

Для вывода уравнения, определяющего функцию $\Psi_b^{(-)}$ в (119,21), и выяснения ее смысла, умножим уравнение (119,17) слева на функцию Φ_b. Используя равенство

$$\Phi_b V (E_a - H_0 + i\eta)^{-1} = (E - H_0 - i\eta)^{-1} V\Phi_b,$$

следующее из эрмитовости операторов H_0 и V, имеем

$$\Phi_b \mathbf{T} = \Phi_b V + (E - H_0 - i\eta)^{-1} V\Phi_b \mathbf{T}.$$

Учитывая (119,20), из этого уравнения получаем уравнение, которому удовлетворяет функция $\Psi_b^{(-)}$

$$\Psi_b^{(-)} = \Phi_b + (E - H_0 - i\eta)^{-1} V \Psi_b^{(-)}. \qquad (119,22)$$

Вспоминая рассуждения, проведенные в § 107, можно сказать, что интегральное уравнение (119,22) определяет волновую функцию $\Psi_b^{(-)}$, соответствующую функции конечных состояний Φ_b и представляющую сходящуюся к центру волну.

Итак, матричный элемент $\mathbf{T}_{ba}$ может быть определен тремя выражениями

$$\mathbf{T}_{ba} = \langle \Phi_b | \mathbf{T} \Phi_a \rangle = \langle \Phi_b | V | \Psi_a^{(+)} \rangle = \langle \Psi_a^{(-)} | V | \Phi_a \rangle, \qquad (119,23)$$

где оператор $\mathbf{T}$ удовлетворяет операторному уравнению (119,17), функция $\Psi_a^{(+)}$ удовлетворяет интегральному уравнению (119,19), а функция $\Psi_b^{(-)}$ удовлетворяет интегральному уравнению (119,22).

§ 120. Рассеяние медленных нейтронов атомными ядрами

Эффективные сечения рассеяния нейтронов на атомных ядрах определяются ядерными силами и зависят от свойств ядер и энергии относительного движения нейтрона и ядра. Точное вычисление эффективных сечений рассеяния в настоящее время невыполнимо из-за плохого знания волновых функций, определяющих основное и возбужденные состояния атомных ядер, и больших математических трудностей. Приходится прибегать к некоторым упрощениям. Одно из таких упрощений базируется на малом радиусе ($\sim 10^{-13}$ см) действия ядерных сил. Область взаимодействия нейтрона с ядром практически совпадает с объемом ядра. Если обозначить наименьший радиус, при котором еще не проявляются ядерные силы, буквой R, то при энергии относительного движения $\hbar^2 k^2/(2\mu)$, соответствующей неравенству $kR \ll 1$, в рассеянии участвуют только s-волны ($l = 0$). Неравенство $kR \ll 1$ выполняется в сравнительно широком интервале энергий (0—5 МэВ). Нейтроны таких энергий называют *медленными нейтронами.*

Если в первом приближении не учитывать спинов нейтрона и ядра, то вне области действия сил ($r \gg R$) волновая функция относительного движения нейтрона и ядра в s-состоянии может быть записана в виде

$$r\psi(r) = e^{-ikr} - S_0 e^{ikr}, \quad S_0 = \mathbf{S}_{aa}^{E0}. \qquad (120,1)$$

Эта функция нормирована на поток падающих частиц, численно равный скорости относительного движения. Согласно (118,29) и

(118,27), в этом случае полное сечение реакции и сечение упругого рассеяния выражаются через S_0 простыми формулами

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k^2}(1 - |S_0|^2), \tag{120,2}$$

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2}|1 - S_0|^2. \tag{120,3}$$

Элемент матрицы рассеяния S_0 можно выразить через безразмерную логарифмическую производную функции (120,1) при $r = R$

$$f(E) = R\left\{\frac{\frac{d}{dr}(r\psi)}{r\psi}\right\}_{r=R} = -ix\frac{1 + S_0 e^{2ix}}{1 - S_0 e^{2ix}}, \tag{120,4}$$

где $x \equiv kR$.

Выделим в логарифмической производной вещественную и мнимую части, положив $f(E) = f_0 - ih$; тогда, разрешая предыдущее равенство относительно S_0, находим

$$S_0 = -e^{-2ix}\frac{(x-h) - if_0}{(x+h) + if_0}.$$

Подставляя это значение в (120,2) и (120,3), получаем

$$\sigma_r = \frac{4\pi}{k^2}\frac{xh}{(x+h)^2 + f_0^2}, \tag{120,5}$$

$$\sigma_e = \frac{4\pi}{k^2}\left|\frac{x}{i(x+h) - f_0} + e^{ix}\sin x\right|^2. \tag{120,6}$$

Так как функция $r\psi$ и ее производная должны быть непрерывны, то значение $f(E)$ при $r = R$ полностью определяется условиями во внутренней области $r \leqslant R$. Величины f_0 и h являются функциями энергии относительного движения. Если $h = 0$, то $f = f_0$, $|S_0|^2 = 1$, $\sigma_r = 0$, т. е. имеется только упругое рассеяние, не сопровождающееся какими-либо реакциями.

Значение энергии E_r, при которой $f_0(E_r) = 0$, называют *резонансной энергией*. При резонансной энергии сечения реакции (120,5) и упругого рассеяния (120,6) достигают максимальных (резонансных) значений. Разложим $f_0(E)$ вблизи одной из резонансных энергий в ряд по степеням разности $E - E_r$; тогда

$$f_0(E) = \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{E=E_r}(E - E_r) + \ldots$$

Ограничившись первым членом разложения и введя обозначения

$$\Gamma_e = -\frac{2x}{\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)_{E=E_r}}, \quad \Gamma_r = -\frac{2h}{\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)_{E=E_r}}, \tag{120,7}$$

можно преобразовать сечение реакции (120,5) к виду

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_r \Gamma_e}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2/4}, \qquad (120,8)$$

где $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_r$. В тех же обозначениях сечение упругого рассеяния имеет вид

$$\sigma_e = 4\pi | A_{\text{рез}} + A_{\text{пот}} |^2, \qquad (120,9)$$

где

$$A_{\text{рез}} = \frac{1}{k} \frac{\Gamma_e/2}{E - E_r - \frac{i}{2}\Gamma} \qquad (120,10)$$

называется *амплитудой резонансного* или *внутреннего рассеяния*,

$$A_{\text{пот}} = \frac{1}{k} e^{ix} \sin x \qquad (120,11)$$

называется *амплитудой внешнего* или *потенциального рассеяния*, так как эта часть амплитуды рассеяния зависит только от радиуса R и от энергии относительного движения. Иногда $A_{\text{пот}}$ называют амплитудой рассеяния на непроницаемой сфере. Это название связано с тем, что сечение рассеяния, обусловленное только этой частью амплитуды, равно

$$\sigma_e = 4\pi | A_{\text{пот}} |^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 (kR) \approx 4\pi R^2. \qquad (120,12)$$

Если бы ядро представляло абсолютно отражающую сферу радиуса R, то при $r = R$ волновая функция обращалась бы в нуль. В этом случае $A_{\text{рез}} = 0$, и сечение рассеяния определялось бы только формулой (120,12).

Разделение амплитуды упругого рассеяния на две части: амплитуду резонансного и амплитуду потенциального рассеяния — зависит от выбора значения R и является некоторым формальным приемом. На опыте измеряется только сумма $A_{\text{рез}} + A_{\text{пот}}$.

Подставляя (120,10) и (120,11) в (120,9), находим сечение упругого рассеяния

$$\sigma_e = \frac{4\pi}{k^2} \left| \frac{\frac{1}{2}\Gamma_e}{E - E_r - \frac{i}{2}\Gamma} + e^{ikR} \sin (kR) \right|^2. \qquad (120,13)$$

Введем обозначение

$$2 (E - E_r) = \Gamma \operatorname{ctg} \delta, \qquad (120,14)$$

тогда

$$\frac{\frac{1}{2}\Gamma_e}{E-E_r-\frac{i}{2}\Gamma}=\frac{\Gamma_e}{\Gamma}\sin\delta\, e^{i\delta},$$

и (120,13) принимает симметричный вид

$$\sigma_e=\frac{4\pi}{k^2}\left|\frac{\Gamma_e}{\Gamma}\sin\delta\, e^{i\delta}+\sin(kR)\,e^{ikR}\right|^2. \qquad (120,15)$$

Фазовое смещение δ, определяемое формулой (120,14), является функцией энергии. В случае изолированного резонанса при $E\gg E_r$ фазовое смещение $\delta\approx 0$; при приближении E к резонансной энергии фазовое смещение $\delta\to\pi/2$; при переходе E через резонансное значение E_r фазовое смещение скачком изменяется до $-\pi/2$ и при дальнейшем уменьшении энергии фазовое смещение снова стремится к нулю.

Полученные формулы (120,8) и (120,13) описывают рассеяние при энергиях, находящихся вблизи резонанса E_r. В области, мало отличающейся от E_r, амплитуда резонансного рассеяния значительно больше амплитуды потенциального рассеяния, поэтому сечение упругого рассеяния при $E\approx E_r$ приближенно выражается только через квадрат модуля амплитуды резонансного рассеяния

$$(\sigma_e)_{\text{рез}}=\frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e^2}{(E-E_r)^2+\Gamma^2/4}. \qquad (120,16)$$

Формулы (120,8), (120,13) и (120,16) называются *формулами Брейта — Вигнера* или *дисперсионными формулами* для изолированного резонансного уровня и l, равного нулю.

Из (120,8) и (120,16) следует, что при значении $|E-E_r|=\Gamma/2$ эффективное сечение уменьшается в два раза по сравнению с максимальным значением; следовательно, Γ равно ширине резонансной кривой (изображающей зависимость сечения от энергии) при значении сечения, равном половине максимального. Величину Γ часто называют *шириной резонансного уровня*. Величину Γ_e называют частичной шириной, отвечающей упругому рассеянию нейтронов во входном канале, так как она определяет вероятность упругого рассеяния (120,16). Величину Γ_r называют частичной шириной, отвечающей реакции.

Рассмотрим теперь простейшие случаи, при которых можно вычислить логарифмическую производную (120,4). При энергии нейтронов, заключенной в интервале от нескольких МэВ до 40 МэВ, столкновение нейтрона с ядрами со средним и большим атомным весом сопровождается почти полным поглощением нейтронов, т. е. ядро можно рассматривать для таких нейтронов как абсолютно черное тело. Если в грубом приближении представить

движение нейтрона внутри ядра функцией $\varphi(r)$, то условие полного поглощения нейтронов ядром математически выразится предположением, что волновая функция φ внутри ядра описывается только сходящейся сферической волной, т. е.

$$r\varphi = \text{const}\, e^{-iKr}, \tag{120,17}$$

где $K^2 = k^2 + K_0^2$ — волновое число нуклона внутри ядра; $K_0 \sim$ $\sim 10^{13}$ см $^{-1}$ — волновое число внутри ядра при нулевой энергии падающих частиц. В рассматриваемой модели ядра (черное тело) внутренние свойства ядра характеризуются двумя параметрами: K_0 и R.

Значение логарифмической производной волновой функции (120,17) на поверхности ядра равно

$$f = -iX, \tag{120,18}$$

где $X = KR$. Следовательно, в этом случае логарифмическая производная является чисто мнимой: $f_0 = 0$, $h = X$. Подставляя эти значения в (120,5), находим

$$\sigma_r = \frac{4\pi x X}{k^2 (x + X)^2} = \frac{4\pi K}{k (k + K)^2}.$$

При $k \ll K$ получаем приближенное выражение

$$\sigma_r \approx \frac{4\pi}{kK} \approx \frac{\text{const}}{\sqrt{E}}.$$

В противоположном предельном случае, когда возможно только упругое рассеяние, волновую функцию нейтрона внутри ядра следует рассматривать как суперпозицию сходящейся и расходящейся, сдвинутой по фазе на некоторую величину 2ζ, волн, т. е.

$$r\varphi = e^{-iKr} + e^{i(Kr + 2\zeta)}.$$

В этом случае логарифмическая производная f имеет только действительное значение

$$f = f_0 = -X \operatorname{tg}(X + \zeta). \tag{120,19}$$

Аргумент тангенса $X + \zeta \equiv Z(E)$ является функцией энергии относительного движения нейтрона и ядра. Резонансные значения энергии E_r определяются условием $Z(E_r) = n\pi$, где n — целое число. В окрестности одной из резонансных энергий можно написать

$$Z(E) = \frac{\pi}{D}(E - E_r),$$

где $\frac{\pi}{D} \equiv \left(\frac{\partial Z}{\partial E}\right)_{E=E_r}$. Следовательно, в области r-го резонанса логарифмическая производная

$$f_0 = -KR\,\mathrm{tg}\left\{\frac{\pi}{D}(E-E_r)\right\}.$$

В малой области изменения E можно пренебречь зависимостью K от E, тогда из (120,7) получим ширину Γ_e для упругого рассеяния

$$\Gamma_e = \frac{2kD}{\pi K}.$$

При этом сечение упругого рассеяния вблизи резонансной энергии, согласно (120,16), примет вид

$$(\sigma_e)_{\text{рез}} = \frac{4\pi D^2}{\pi^2 K^2 (E-E_r)^2 + k^2 D^2}.$$

§ 121. Рассеяние поляризованных нуклоиов и поляризация нуклоиов при рассеянии на ядрах нулевого спина

В теории атомного ядра (см., например, [73]) показывается, что упругое рассеяние нуклонов ядрами можно описать, введя комплексный потенциал со спин-орбитальным взаимодействием

$$V(r, \sigma) = -(1+i\xi)V(r) + \frac{a}{r}\frac{dV(r)}{dr}\sigma L, \qquad (121,1)$$

где $\boldsymbol{L} = -i[\boldsymbol{r} \times \nabla]$, a — постоянная, имеющая размерность квадрата длины. Мнимая часть потенциала $i\xi V(r)$ учитывает поглощение нуклонов ядром.

Исследуем упругое рассеяние нуклонов на таком потенциале. Уравнение Шредингера, определяющее процесс рассеяния, имеет вид

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r, \sigma)\Psi, \qquad (121,2)$$

где μ — приведенная масса нуклона и ядра: $\hbar^2 k^2/(2\mu)$ — энергия их относительного движения; $\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1(r) \\ \psi_2(r) \end{pmatrix}$.

Функция Грина оператора левой части уравнения (121,2), соответствующая расходящимся сферическим волнам, как показано в § 107, имеет вид

$$G^{(+)} = -(4\pi)^{-1}\frac{\exp\{ik|r-r'|\}}{|r-r'|};$$

поэтому общее решение уравнения (121,2), соответствующее начальному состоянию, определяемому функцией

$$\Phi_a(\boldsymbol{r}, \sigma) = e^{i\boldsymbol{k}_a\boldsymbol{r}}\chi_{1/2 m_s}, \tag{121,3}$$

можно записать в виде

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \Phi_a - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{\exp\{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|\}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} V(\boldsymbol{r}'\sigma)\,\Psi(\boldsymbol{r}')\,d^3r', \tag{121,4}$$

$\chi_{1/2 m_s}$—спиновая функция, на которую действует векторная спиновая матрица Паули $\boldsymbol{\sigma}$. При этом $\chi_{1/2\,1/2} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$, $\chi_{1/2\,-1/2} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$.

На больших расстояниях от ядра $k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'| \approx kr - \boldsymbol{k}_b\boldsymbol{r}'$, $\boldsymbol{k}_b = k\frac{\boldsymbol{r}}{r}$, поэтому асимптотическое значение (121,4) можно записать в виде

$$\Psi = \Phi_a + \mathrm{F}_{m_s}\frac{\exp(ikr)}{r}, \tag{121,5}$$

где амплитуда рассеяния F_{m_s} определяется интегралом

$$\mathrm{F}_{m_s} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \exp(-i\boldsymbol{k}_b\boldsymbol{r}')\,V(\boldsymbol{r}'\sigma)\,\Psi(\boldsymbol{r}')\,d^3r'. \tag{121,6}$$

Для вычисления F_{m_s} надо знать решение интегрального уравнения (121,4). При достаточно больших энергиях относительного движения можно ограничиться первым борновским приближением. Подставляя в (121,6) значение (121,1) и $\Psi \approx \Phi_a$, получим

$$\mathrm{F}_{m_s} = \{A(\theta) + \sigma\boldsymbol{n}B(\theta)\}\chi_{1/2 m_s}, \tag{121,7}$$

где

$$A(\theta) = \frac{\mu(1+i\zeta)}{2\pi\hbar^2}\int V(r)\,e^{i(\boldsymbol{k}_a-\boldsymbol{k}_b)\boldsymbol{r}}\,d^3r = \frac{2\mu(1+i\zeta)}{\hbar^2}\int V(r)\,j_0(qr)\,r^2\,dr, \tag{121,8}$$

$q = |\boldsymbol{k}_a - \boldsymbol{k}_b| = 2k\sin(\theta/2)$; $j_0(qr)$ — сферическая функция Бесселя;

$$B(\theta) = -\frac{\mu a}{2\pi\hbar^2(\sigma\boldsymbol{n})}\int \frac{1}{r}\frac{dV}{dr}e^{-i\boldsymbol{k}_b\boldsymbol{r}}(\sigma\boldsymbol{L})\,e^{i\boldsymbol{k}_a\boldsymbol{r}}\,d^3r = $$

$$= i\frac{2\mu k^2 a}{\hbar^2 q}\sin\theta\int j_1(qr)\frac{dV}{dr}r^2\,dr; \tag{121,9}$$

$\boldsymbol{n}$ — единичный вектор, перпендикулярный к плоскости рассеяния, определяемый равенством

$$[\boldsymbol{k}_a \times \boldsymbol{k}_b] = \boldsymbol{n}k^2\sin\theta. \tag{121,10}$$

Квадрат амплитуды рассеяния (121,6) определяет дифференциальное сечение рассеяния поляризованных нуклонов. Если нуклоны не поляризованы, то надо провести усреднение по двум возможным состояниям поляризации $m_s = {}^1/_2, -{}^1/_2$. Тогда получим

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2}\sum_{m_s} |F_{m_s}|^2 = |A(\theta)|^2 + |B(\theta)|^2. \qquad (121,11)$$

Если $V(r) = V_0\rho(r)$, то, согласно (121,8) и (121,9), имеем

$$A(\theta) = \frac{2\mu(1+i\zeta)V_0}{\hbar^2}\int \rho(r)\, j_0(qr)\, r^2\, dr, \qquad (121,12)$$

$$B(\theta) = i\frac{2\mu V_0 ak^2 \sin\theta}{\hbar^2 q} I(q), \qquad (121,13)$$

где

$$I(q) \equiv \int_0^\infty j_1(qr)\frac{d\rho}{dr} r^2\, dr. \qquad (121,14)$$

Используя равенство $x^2 j_0(x) = \frac{d}{dx}(x^2 j_1(x))$ и выполняя в (121,12) интегрирование по частям, преобразуем $A(\theta)$ к виду

$$A(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 q}(1+i\zeta)V_0 I(q). \qquad (121,15)$$

Если предположить, что зависимость потенциалов от радиуса можно представить прямоугольной ямой, т. е.

$$\rho(r) = \begin{cases} 1, & \text{если } r \leqslant R, \\ 0, & \text{если } r > R, \end{cases}$$

то

$$-\frac{d}{dr}\rho(r) = \delta(r-R).$$

В этом случае, интегрируя (121,14) и используя явное выражение для сферической функции Бесселя (см. § 35), имеем

$$I(q) = j_1(qR)R^2 = \frac{\sin(qR)}{q^2} - \frac{R\cos(qR)}{q}.$$

Подставляя (121,13) и (121,15) в равенство (121,11), находим дифференциальное сечение рассеяния неполяризованных нуклоиов на ядрах нулевого спина

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2\mu I(q)}{\hbar^2 q}\right)^2 \{(1+\zeta^2) + k^4 a^2 \sin^2\theta\} V_0^2.$$

Рассмотрим теперь рассеяние поляризованных нуклонов. Пусть нуклоны с проекцией спина, направленной вдоль оси z,

движутся вдоль оси y (рис. 23). При отклонении нуклонов в плоскости x, y влево на угол θ (рис. 23, *а*) единичный вектор $\boldsymbol{n}$, определяемый равенством (121,10), направлен вдоль оси z, следовательно, $\boldsymbol{n}\boldsymbol{\sigma} = \sigma_z$. Поэтому из (121,7) при учете (121,13) и (121,15) имеем

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{влево}} = |\mathbf{F}_{1/2,\,\sigma_z}(\theta)|^2 = |A(\theta) + B(\theta)|^2 = \left(\frac{2\mu I(q) V_0}{\hbar^2 q}\right)^2 \{1 + [ak^2 \sin\theta - \zeta]^2\}. \quad (121,16)$$

При отклонении нуклонов в плоскости xy вправо на угол θ (рис. 23, *б*) единичный вектор $\boldsymbol{n}$ направлен против оси z, следовательно, $\boldsymbol{n}\boldsymbol{\sigma} = -\sigma_z$. Поэтому

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{вправо}} = |\mathbf{F}_{1/2,\,-\sigma_z}(\theta)|^2 = |A(\theta) - B(\theta)|^2 = \left(\frac{2\mu I(q) V_0}{\hbar^2 q}\right)^2 \{1 + [ak^2 \sin\theta + \zeta]^2\}. \quad (121,17)$$

Из (121,16) и (121,17) следует, что если $\zeta \neq 0$, то интенсивность рассеяния поляризованных нуклонов вправо или влево по отно-

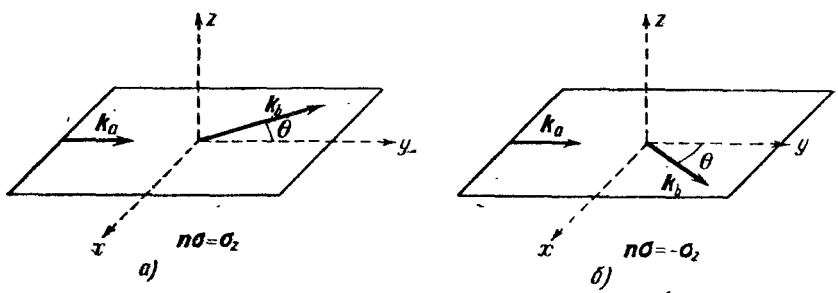


Рис. 23. Рассеяние поляризованных нуклонов, проекция спина которых направлена вдоль оси z.

шению к направлению движения первичного пучка различны. Нуклоны со спином, направленным вдоль оси z, рассеиваются с меньшей вероятностью влево, чем под тем же углом вправо. При рассеянии нуклонов со спином, направленным против оси z, соотношение между вероятностями рассеяния вправо и влево будет обратным. Таким образом, исследование право-левой асимметрии упруго рассеянных нуклонов позволяет судить о их поляризации.

При рассеянии неполяризованных нуклонов на потенциале (121,1) они частично поляризуются. Величина и направление

поляризации рассеянных нуклонов характеризуются *вектором поляризации*, который определяется следующим равенством:

$$\boldsymbol{P} = \frac{\sum\limits_{m_s} \langle \Psi_{\text{расс}} | \sigma | \Psi_{\text{расс}} \rangle}{\sum\limits_{m_s} \langle \Psi_{\text{расс}} | \Psi_{\text{расс}} \rangle}.$$

Подставляя в это выражение значение $\Psi_{\text{расс}} = \mathrm{F}_{m_s}(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}$ и учитывая (121,7), преобразуем его к виду

$$\boldsymbol{P}(\theta) = \frac{\sum\limits_{m_s} \mathrm{F}^*_{m_s}(\theta)\,\mathrm{F}_{m_s}(\theta)\,\sigma}{\sum\limits_{m_s} \mathrm{F}^*_{m_s}(\theta)\,\mathrm{F}_{m_s}(\theta)} = \boldsymbol{n}\frac{A^*(\theta)B(\theta) + A(\theta)B^*(\theta)}{|A(\theta)|^2 + |B(\theta)|^2}, \qquad (121{,}18)$$

где единичный вектор $\boldsymbol{n}$ определяется равенством (121,10). Итак, вектор поляризации всегда перпендикулярен плоскости рассеяния. Абсолютная величина вектора поляризации называется *степенью поляризации*.

Если подставить в (121,18) значения $A(\theta)$ и $B(\theta)$, определяемые равенствами (121,13) и (121,15), то получим

$$\boldsymbol{P}(\theta) = -\boldsymbol{n}\frac{\frac{2\zeta}{(1+\zeta)^2}\,ak^2\sin\theta}{1 + \frac{a^2k^4\sin^2\theta}{1+\zeta^2}}. \qquad (121{,}19)$$

Из (121,19) следует, что степень поляризации будет наибольшей при углах рассеяния $\theta \sim 90°$. Степень поляризации пропорциональна величине спин-орбитального взаимодействия и отношению ζ мнимой части оптического потенциала к действительной.

Из (121,18) следует, что поляризация при упругом рассеянии возможна лишь в том случае, когда амплитуда рассеяния (121,7) содержит как слагаемое $A(\theta)$, не зависящее от ориентации спина, так и слагаемое $(\sigma\boldsymbol{n})B(\theta)$, зависящее от ориентации спина.

§ 122*. Теория рассеяния при наличии взаимодействий двух типов. Приближение искаженных волн

В ряде задач теории рассеяния и реакций потенциал взаимодействия можно разбить на два слагаемых. Так, при ядерном взаимодействии заряженных частиц, наряду с ядерным взаимодействием $V_{\text{яд}}$, надо учитывать кулоновское взаимодействие V_Q между сталкивающимися и разлетающимися частицами; при столкновении нуклонов со сложными ядрами энергия взаимодействия может быть представлена в виде суммы некоторого

эффективного «оптического» потенциала $V_{\text{оп}}$, определяющего упругое рассеяние и «остаточного» потенциала $V_{\text{ост}}$. В таких случаях часто необходимо учесть раздельно влияние обеих частей потенциала. Для исследования возможности такого разделения предположим, что оператор Гамильтона можно записать в виде

$$H = H_0 + V_A + V_B.$$

Согласно общей формуле (118,11а), вероятность перехода в единицу времени из состояния Φ_a в состояние Φ_b определяется выражением

$$P_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathbf{T}_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a),$$

где

$$\mathbf{T}_{ba} = \langle \Phi_b | V_A + V_B | \Psi_a^{(+)} \rangle. \tag{122,1}$$

Волновая функция $\Psi_a^{(+)}$ соответствует падающей волне Φ_a и удовлетворяет интегральному уравнению

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 + i\eta)^{-1} (V_A + V_B) \Psi_a^{(+)}. \tag{122,2}$$

Введем волновую функцию φ^-, описывающую сходящуюся волну при рассеянии только в поле V_B и соответствующую конечному состоянию Φ_b, т. е.

$$\varphi_b^{(-)} = \Phi_b + (E_a - H_0 - i\eta)^{-1} V_B \varphi_b^{(-)}. \tag{122,3}$$

Определим из этого уравнения функцию Φ_b и подставим в (122,1), тогда получим

$$\mathbf{T}_{ba} = \langle \varphi_b^{(-)} | V_A | \Psi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{-} | V_B | \Psi_a^{(+)} \rangle - \\ - \langle \varphi_b^{(-)} | V_B (E_a - H_0 + i\eta)^{-1} (V_A + V_B) | \Psi_a^{(+)} \rangle.$$

Подставляя во второе слагаемое полученного уравнения значение $\Psi_a^{(+)}$ из (122,2), находим

$$\mathbf{T}_{ba} = \langle \varphi_b^{(-)} | V_A | \Psi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{(-)} | V_B | \Phi_a \rangle. \tag{122,4}$$

Используя формулу (119,23), можно написать

$$\langle \varphi_b^{(-)} | V_B | \Phi_a \rangle = \langle \Phi_b | V_B | \varphi_a^{(+)} \rangle \equiv \mathbf{T}_{ba}(B), \tag{122,5}$$

где функция $\varphi_b^{(-)}$ удовлетворяет уравнению (122,3), а $\varphi_a^{(+)}$ — интегральному уравнению

$$\varphi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 + i\eta)^{-1} V_B \varphi_a^{(+)}. \tag{122,6}$$

Таким образом, матричный элемент $\mathbf{T}_{ba}(B)$ (122,5) определяет переход из состояния Φ_a в состояние Φ_b под влиянием только оператора V_B.

Чтобы выяснить физический смысл первого слагаемого в матричном элементе (122,4), преобразуем интегральное уравнение (122,2) к эквивалентному виду

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 - V_A - V_B + i\eta)^{-1}(V_A + V_B)\Phi_a. \quad (122,7)$$

Уравнение (122,7) следует непосредственно из (118,16а), если учесть, что $\mathbf{T}\Phi_a = V\Psi_a^{(+)}$ (в данном случае $V = V_A + V_B$). Уравнение (122,6) также можно заменить эквивалентным уравнением

$$\varphi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 - V_B + i\eta)^{-1} V_B \Phi_a. \quad (122,8)$$

Вычитая из уравнения (122,7) уравнение (122,8) и учитывая операторное тождество

$$A^{-1} - B^{-1} \equiv A^{-1}(B - A)B^{-1},$$

получим

$$\Psi_a^{(+)} = \varphi_a^{(+)} + (E_a - H_0 - V_A - V_B + i\eta)^{-1} V_A \times$$
$$\times [\Phi_a + (E - H_0 - V_B + i\eta)^{-1} V_B \Phi_a].$$

Согласно (122,8), выражение в квадратных скобках равно $\varphi_a^{(+)}$, таким образом получаем интегральное уравнение

$$\Psi_a^{(+)} = \varphi_a^{(+)} + (E_a - H_0 - V_A - V_B + i\eta)^{-1} V_A \varphi_a^{(+)}.$$

или эквивалентное ему уравнение

$$\Psi_a^{(+)} = \varphi_a^{(+)} + (E_a - H_0 - V_B + i\eta)^{-1} V_A \Psi_a^{(+)}. \quad (122,9)$$

Итак, интегральное уравнение (122,9) определяет расходящуюся волну $\Psi_a^{(+)}$, которая возникает в результате рассеяния на V_A волн $\varphi_a^{(+)}$, являющихся решениями уравнения (122,6). Поэтому можно сказать, что матричный элемент, входящий в (122,4),

$$\mathbf{T}_{ba}(A) \equiv \langle \varphi_b^- | V_A | \Psi_a^{(+)} \rangle \quad (122,10)$$

определяет амплитуду вероятности рассеяния на потенциале V_A волн, рассеянных («искаженных») потенциалом V_B.

Все полученные выше соотношения являются точными, так как при их выводе мы не делали никаких дополнительных упрощающих предположений.

Если в матричном элементе (122,10) заменить, согласно уравнению (122,9) функцию $\Psi_a^{(+)}$ ее нулевым приближением, то получим матричный элемент перехода

$$\mathbf{T}_{ba}^{\text{иск}}(A) = \langle \varphi_b^{(-)} | V_A | \varphi_a^{(+)} \rangle, \quad (122,11)$$

который называют матричным элементом перехода в *приближении «искаженных волн»*, так как в этом матричном элементе

стоят функции начального и конечного состояний не в виде плоских волн (как в борновском приближении), а в виде решений уравнений (122,6) и (122,3), учитывающих «искажение» волновых функций начальных и конечных состояний потенциалом V_B. Существенно, что функция $\varphi_b^{(-)}$, входящая в (122,10) и (122,11) и соответствующая конечному состоянию Φ_b, является решением интегрального уравнения (122,3). Таким образом, асимптотика функции $\varphi_b^{(-)}$ соответствует суперпозиции плоской волны конечного состояния Φ_b и сходящейся сферической волны, обусловленной действием потенциала V_B.

Если оператор V_B соответствует кулоновскому взаимодействию, то уравнение (122,3) допускает точное решение. Тогда действие второго потенциала V_A (например, ядерного взаимодействия) может быть учтено методом искаженных волн при вычислении (122,11) или точно, если решить интегральное уравнение (122,9) и подставить значение $\Psi_a^{(+)}$ в (122,10).

В § 111 были найдены функции типа $\varphi_b^{(-)}$, имеющие асимптотику в виде плоской волны Φ_b и сходящейся сферической волны, обусловленной кулоновским полем, путем решения эквивалентного дифференциального уравнения. Функции φ_b^- используются при вычислении фотоэффекта на атомах, когда желают учесть взаимодействие электрона с кулоновским полем ядра, и в теории ядерных реакций, когда учитывают кулоновское взаимодействие продуктов реакции (см. по этому поводу также работу Брейта и Бете [114]).

Полный матричный элемент перехода $a \to b$ согласно (122,4), (122,5) и (122,10), изображается суммой матричных элементов

$$T_{ba} = \langle \Phi_b | V_B | \varphi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{(-)} | V_A | \Psi_a^{(+)} \rangle.$$

В частном случае, когда можно использовать метод искаженных волн, т. е. заменить $\Psi_a^{(+)}$ функцией $\varphi_a^{(+)}$, удовлетворяющей интегральному уравнению (122,8), имеем

$$T_{ba}^{\text{иск}} = \langle \Phi_b | V_B | \varphi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{(-)} | V_A | \varphi_a^{(+)} \rangle.$$

§ 123*. Дисперсионные соотношения в теории рассеяния

Дисперсионными соотношениями в теории рассеяния называются интегральные соотношения, связывающие действительную и мнимую части амплитуды (или матрицы) рассеяния. В этом параграфе мы рассмотрим простейшие дисперсионные соотношения для нерелятивистских энергий относительного движения взаимодействующих частиц.

Дисперсионные соотношения впервые были введены Крамерсом и Кронингом (1927 г.), которые установили интегральные

соотношения между мнимой и действительной частями диэлектрической проницаемости вещества. На примере диэлектрической проницаемости легко выяснить физические условия, приводящие к дисперсионным соотношениям, поэтому мы кратко остановимся на выводе этих соотношений.

В слабых электромагнитных полях вектор индукции $\boldsymbol{D} = \mathscr{E} + 4\pi\boldsymbol{P}$, где $\boldsymbol{P}$ — электрический момент единицы объема диэлектрика, линейно связан с напряженностью $\mathscr{E}$ электрического поля. В полях, изменяющихся с течением времени, из-за эффектов запаздывания значение электрического момента $\boldsymbol{P}$ единицы объема вещества в данный момент времени зависит, вообще говоря, от значений $\mathscr{E}$ во все предыдущие времена. Эта зависимость выражается интегральным соотношением

$$\boldsymbol{D}(t) = \mathscr{E}(t) + \int_0^\infty F(\tau)\,\mathscr{E}(t-\tau)\,d\tau. \qquad (123,1)$$

В согласии с принципом причинности интегрирование в (123,1) производится лишь по времени, предшествующему времени t. В случае изотропных тел $F(\tau)$ — конечная вещественная функция времени*) и притом такая, что интеграл в (123,1) всегда сходится. Это обстоятельство является следствием того, что значение $\boldsymbol{D}(t)$ должно быть конечным при конечном $\mathscr{E}$ и не должно зависеть от значений $\mathscr{E}$ в очень отдаленные моменты времени. Следовательно, при $t \to \infty$ функция $F(t)$ достаточно быстро стремится к нулю. Интервал значений τ, в котором функция $F(t)$ заметно отличается от нуля, определяется временем запаздывания процессов, приводящих к установлению электрической поляризуемости диэлектрика.

Перейдем в (123,1) к компонентам Фурье для индукции и напряженности электрического поля, т. е. положим

$$\boldsymbol{D}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \boldsymbol{D}(\omega)\,e^{-i\omega t}\,d\omega, \qquad \mathscr{E}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathscr{E}(\omega)\,e^{-i\omega t}\,d\omega.$$

Тогда, вводя диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega)$ с помощью соотношения $\boldsymbol{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\,\mathscr{E}(\omega)$, получаем

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \int_0^\infty F(\tau)\,e^{i\omega\tau}\,d\tau. \qquad (123,2)$$

Эта формула определяет зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, т. е. *закон дисперсии*. В общем случае функция $\varepsilon(\omega)$ комплексна. Непосредственно из определения

*) В общем случае $F(t)$ является симметричным тензором второго ранга, компоненты которого являются функциями времени.

следует, что она удовлетворяет равенству

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^*(-\omega). \tag{123,3}$$

Если выделить действительную и мнимую части с помощью соотношения

$$\varepsilon(\omega) = \alpha(\omega) + i\sigma(\omega), \tag{123,4}$$

то используя (123,3), получим два равенства

$$\alpha(-\omega) = \alpha(\omega), \quad \sigma(-\omega) = -\sigma(\omega), \tag{123,5}$$

которые показывают, что действительная часть диэлектрической постоянной является четной, а мнимая — нечетной функцией частоты.

Соотношение (123,2) определяет диэлектрическую проницаемость как функцию действительной переменной. Рассмотрим теперь ε как функцию комплексной переменной, т. е. положим

$$\varepsilon(z) = 1 + \int_0^\infty F(\tau)\, e^{iz\tau}\, d\tau, \tag{123,6}$$

где $z = \omega + i\gamma$, $\gamma \geqslant 0$. При $\gamma < 0$ интеграл расходится. Поэтому для значений $\gamma < 0$ функция $\varepsilon(z)$ определяется как аналитическое продолжение формулы (123,6).

Поскольку $F(\tau)$ конечна во всей области значениий $0 \leqslant \tau < \infty$, то функция $\varepsilon(z)$ в верхней полуплоскости z, включающей вещественную ось, т. е. при $\gamma \geqslant 0$, имеет конечное значение. Этот результат является следствием принципа причинности, благодаря которому интегрирование в (123,6) выполняется только для значений $\tau \geqslant 0$. При стремлении z в верхней полуплоскости к бесконечности функция $\varepsilon(z)$ стремится к единице.

Рассмотрим теперь интеграл

$$I = \int_C \frac{\varepsilon(z) - 1}{z - \omega}\, dz,$$

в котором интегрирование проводится по бесконечно большому замкнутому контуру C, идущему в положительном направлении вдоль всей действительной оси, обходя сверху по бесконечно малой окружности радиуса ρ точку $z = \omega$ и замыкающемуся бесконечно удаленной полуокружностью, лежащей в верхней полуплоскости переменной z. При $z \to \infty$ значение $\varepsilon(z) - 1$ стремится к нулю, поэтому подынтегральная функция стремится к нулю быстрее, чем $1/z$, и интеграл I сходится. Поскольку подынтегральная функция не имеет особых точек внутри контура C, то этот интеграл равен нулю. С другой стороны, интегрирование в I по бесконечно удаленной полуокружности дает

нулевой вклад, а интегрирование вдоль всей действительной оси приводит к выражению

$$0 = I = \lim_{\rho \to 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\omega-\rho} \frac{\varepsilon(z)-1}{z-\omega} dz + \int_{\omega+\rho}^{\infty} \frac{\varepsilon(z)-1}{z-\omega} dz \right\} - i\pi[\varepsilon(\omega)-1],$$

где слагаемое $-i\pi[\varepsilon(\omega)-1]$ появилось в результате интегрирования по бесконечно малой полуокружности, обходящей точку $z=\omega$ по часовой стрелке.

Полученное равенство можно записать в виде

$$\varepsilon(\omega)-1 = \frac{\mathscr{P}}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon(z)-1}{z-\omega} dz, \qquad (123,7)$$

где $\mathscr{P}$ указывает на то, что интеграл в (123,7) вычисляется в смысле главного значения. Отделяя в (123,7) действительную и мнимую части, получаем два равенства, которые называются *дисперсионными соотношениями Крамерса — Кронинга*

$$\alpha(\omega)-1 = \frac{\mathscr{P}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma(z)}{z-\omega} dz, \quad \sigma(\omega) = \frac{\mathscr{P}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha(z)-1}{\omega-z} dz.$$

Учитывая, что согласно (123,5) функция $\sigma(z)$ является нечетной, а функция $\alpha(z)$ — четной функцией действительной переменной z, можно преобразовать эти равенства к виду

$$\alpha(\omega)-1 = \frac{2}{\pi} \mathscr{P} \int_{0}^{\infty} \frac{z\sigma(z)}{z^2-\omega^2} dz, \qquad (123,8)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{2\omega\mathscr{P}}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\alpha(z)-1}{\omega^2-z^2} dz. \qquad (123,9)$$

Формулы (123,8) и (123,9) позволяют вычислить функцию $\alpha(\omega)$, если известна функция $\sigma(\omega)$, или вычислить функцию $\sigma(\omega)$, если известна функция $\alpha(\omega)$.

Поглощение энергии диэлектрическим веществом определяется мнимой частью диэлектрической проницаемости. Поскольку интеграл $\mathscr{P} \int_{0}^{\infty} \frac{dz}{\omega^2-z^2}$ тождественно равен нулю, то из (123,9) непосредственно следует, что в среде без дисперсии, т. е. когда $\alpha(\omega) = \text{const}$, мнимая часть диэлектрической проницаемости равна нулю. Другими словами, любая диспергирующая среда одновременно является и поглощающей средой.

В § 98 была получена формула для действительной части диэлектрической проницаемости (при условии пренебрежения затуханием)

$$\alpha(\omega) - 1 = \frac{4\pi e^2 N}{\mu} \sum_k \frac{f_{k0}}{\omega_{k0}^2 - \omega^2}.$$

Это выражение можно преобразовать к виду

$$\alpha(\omega) - 1 = \frac{4\pi e^2 N}{\mu} \mathcal{P} \int_0^\infty \sum_k \frac{f_{k0}\delta(z - \omega_{k0})}{z^2 - \omega^2} dz. \qquad (123,10)$$

Сравнивая (123,10) с (123,8), находим явное выражение мнимой части диэлектрической проницаемости через силы осцилляторов переходов

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2 N}{\mu\omega} \sum_k f_{k0}\delta(\omega - \omega_{k0}). \qquad (123,11)$$

Если учесть время жизни возбужденных состояний, то дельта-функции в правой части равенства (123,11) заменяются более плавными функциями с максимумами при значениях $\omega = \omega_{k0}$. Пользуясь теоремой о сумме сил осцилляторов (98,10), путем интегрирования равенства (123,11) получаем интегральное равенство

$$\int_0^\infty \sigma(\omega)\,\omega\, d\omega = \frac{2e^2\pi^2 N}{\mu} \sum_k f_{k0} = \frac{2e^2\pi^2 NZ}{\mu},$$

где N — число атомов в единице объема; Z — число электронов в атоме.

Для иллюстрации основных идей, используемых при выводе дисперсионных соотношений в теории рассеяния, рассмотрим простейший пример s-рассеяния бесспиновых частиц центрально-симметричным полем. Согласно § 109, радиальную часть волновой функции, описывающей s-рассеяние в потенциальном поле конечного радиуса действия, можно записать в виде

$$R(r, t) = r\psi(r, t) = C\{e^{-ikr} - S(k)e^{ikr}\}e^{-iEt/\hbar}. \qquad (123,12)$$

В (123,12) мы включили также зависимость от времени. Диагональный элемент матрицы рассеяния $S(k)$ является функцией энергии относительного движения или волнового числа k. По определению, матрица рассеяния $S(k)$ является оператором, преобразующим расходящуюся часть падающей волны e^{ikr} в функцию $S(k)e^{ikr}$, описывающую рассеянную волну. Заменяя в (123,12) k на $-k$, получим

$$R(r, t) = CS(-k)\{e^{-ikr} - S^{-1}(-k)e^{ikr}\}e^{-iEt/\hbar}. \qquad (123,13)$$

Сравнивая (123,13) и (123,12), мы убедимся, что матрица s-рассеяния должна удовлетворять равенству

$$S(k)=S^{-1}(-k), \quad \text{или} \quad S(k)S(-k)=1. \tag{123,14}$$

Далее из унитарности матрицы рассеяния (см. § 118) следует равенство

$$S^{-1}(k)=S^{*}(k). \tag{123,15}$$

Матрица рассеяния $S(k)$, определенная как функция действительного переменного, может быть аналитически продолжена на область комплексных значений волнового числа k. Комплексным значениям волнового числа

$$k=q_1+iq_2 \tag{123,16}$$

соответствуют комплексные значения энергии

$$E=E_0-\frac{i}{2}\hbar\Lambda=\frac{\hbar^2}{2\mu}[(q_1^2-q_2^2)+2iq_1q_2]. \tag{123,17}$$

Комплексные значения энергии используются в физике для описания нестационарных состояний системы. Величина Λ, входящая в (123,17), определяет вероятность «распада» системы в единицу времени и называется *постоянной распада*. Она положительна, если квадрат модуля волновой функции убывает с течением времени (радиоактивный распад), и отрицательна, если квадрат модуля волновой функции возрастает с течением времени, например при захвате нуклона ядром.

Если аналитически продолжить $S(k)$ на область комплексных значений k, то свойство матрицы рассеяния, выраженное равенством (123,14), сохраняется. Однако равенство (123,15), выражающее унитарность матрицы S, становится несправедливым. Сравнивая при $t=0$ (123,12) с его комплексно сопряженным значением, можно убедиться, что должно выполняться соотношение

$$S^{-1}(k)=S^{*}(k^{*}). \tag{123,18}$$

Из условия (123,18) следует, что если S-матрица равна нулю в некоторой точке k_1 комплексной плоскости, то она обязательно должна иметь полюс в точке $k_1'=k_1^{*}$, расположенной симметрично относительно действительной оси.

Исследуем, какие физические явления описывает матрица рассеяния, рассматриваемая как функция комплексных волновых чисел:

а) Волновое число k действительно ($q_2=0$). В этом случае матрица рассеяния описывает истинные процессы рассеяния.

б) Волновое число k является чисто мнимым ($q_1 = 0$), т. е.

$$k = iq_2, \quad E = -\frac{\hbar^2 q_2^2}{2\mu}. \tag{123,19}$$

Отрицательным энергиям могут соответствовать связанные состояния системы. Для этого необходимо, чтобы квадрат модуля волновой функции был конечен, т. е. должно выполняться равенство

$$|C^2| \int_0^\infty |e^{q_2 r} - S(iq_2) e^{-q_2 r}|^2 dr =$$

$$= \text{конечному числу.}$$

Для выполнения этого условия необходимо, чтобы

$$q_2 < 0 \quad \text{и} \quad S(iq_2) = 0. \tag{123,20}$$

Итак, связанным состояниям системы соответствуют нули функции $S(k)$, лежащие на отрицательной мнимой оси, и полюсы функции $S(k)$, симметрично расположенные на положительной оси.

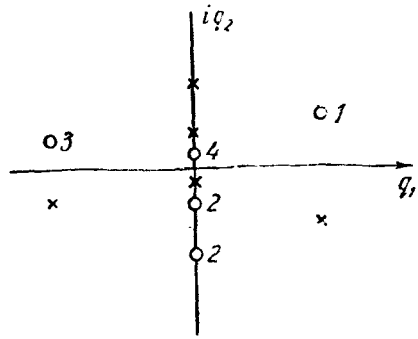


Рис. 24. Нули (кружки) и полюсы (крестики) матрицы рассеяния $S(k)$ на комплексной плоскости $k = q_1 + iq_2$. Нули *1* соответствуют захвату, нули *2* — связанным состояниям, нули *3* — радиоактивному распаду системы, нули *4* — виртуальным состояниям.

Можно показать, что функция $S(k)$ не должна иметь нулей в нижней комплексной полуплоскости, кроме нулей на мнимой оси. Допустим, что $S(k)$ имеет нуль в IV квадранте, т. е. при значении $k_1 = q_1 + iq_2$, где $q_1 > 0$ и $q_2 < 0$; тогда функция (123,12) при $k = k_1$ будет иметь вид

$$\psi = \frac{C}{r} \exp\left\{-i\left(q_1 r + \frac{E_0}{\hbar} t\right)\right\} \exp\left(-q_2 r - \frac{1}{2}\Lambda t\right),$$

$$\Lambda = -2\hbar q_1 q_2/\mu.$$

Такой функции соответствует входящий внутрь сферы радиуса r поток с плотностью, в каждый момент времени t равной

$$j_r = -\frac{|C|^2 \hbar q_1}{\mu r^2} \exp(-2q_2 r - \Lambda t).$$

Но это противоречит уменьшению с течением времени квадрата модуля волновой функции внутри сферы радиуса r из-за временного множителя $\exp(-\Lambda t)$, так как $\Lambda = -\frac{\hbar 2 q_1 q_2}{\mu} > 0$. Таким же образом можно показать, что функция $S(k)$ не имеет нулей в III квадранте ($q_1 < 0$, $q_2 < 0$). Следствием (123,18) тогда будет отсутствие полюсов в верхней полуплоскости (за

исключением полюсов на положительной мнимой оси). На рис. 24 указаны возможные положения нулей и полюсов матрицы рассеяния $S(k)$ на комплексной плоскости $k = q_1 + iq_2$. Нули функции $S(k)$ при $q_1 > 0$ и $q_2 > 0$ соответствуют процессам захвата. Нули функции $S(k)$ при $q_1 < 0$ и $q_2 > 0$ соответствуют процессам распада.

Итак, процессы распада определяются условием $S(q_1 + iq_2) = 0$ при $q_1 < 0$ и $q_2 > 0$. В этом случае энергия состояния комплексна: $E = \hbar\left(\omega_0 - \frac{1}{2}\Lambda t\right)$, где $\omega_0 \equiv \frac{\hbar(q_1^2 - q_2^2)}{2\mu}$; $\Lambda = -\frac{2\hbar q_1 q_2}{\mu} < 0$, и волновая функция (123,12) принимает вид

$$\psi(r, t) = \frac{C}{r} \exp\left\{-i(q_1 r - \omega_0 t) + q_2 r - \frac{\Lambda}{2} t\right\}.$$

Таким образом,

$$|\psi(r, 0)|^2 = \frac{|C|^2}{r} \exp(-\Lambda t - 2q_2 r),$$

и поток, выходящий из сферы радиуса r, имеет плотность $j_r = -\frac{\hbar q_1}{\mu}|\psi(r, t)|^2$. Следовательно, процессы распада отвечают квазистационарным состояниям системы, т. е. состояниям с размытыми энергетическими уровнями, ширина которых $\hbar\Lambda$ определяется временем жизни τ с помощью равенства $\Lambda = \hbar/\tau$. Квазистационарные состояния проявляются в рассеянии в виде резонансных максимумов на кривой, изображающей зависимость сечения рассеяния от энергии (см. § 125).

Если для некоторого состояния системы матрица рассеяния обращается в нуль на положительной мнимой оси ($q_1 = 0$, $q_2 > 0$), то соответствующая волновая функция на больших расстояниях экспоненциально возрастает. Такие состояния называют *виртуальными*, или *антисвязанными*. Виртуальные состояния, в отличие от распадающихся квазистационарных состояний, имеют $\Lambda = 0$ и отрицательное значение энергии $E = -\hbar^2 q_2^2/(2\mu)$. Однако они не могут отражать реальных стационарных состояний, так как соответствующие им радиальные волновые функции экспоненциально возрастают при удалении от центра.

Нулю матрицы рассеяния при $k = iq_2$ ($q_2 > 0$) должен соответствовать полюс при $k = -iq_2$. Поэтому матрица рассеяния должна иметь вид $S(k) \sim (k - iq_2)/(k + iq_2)$ и сечение упругого s-рассеяния (120,3) будет иметь вид

$$\sigma_l = \frac{\pi}{k^2}|1 - S(k)|^2 \approx \frac{4\pi}{k^2 + q_2^2}.$$

Аналогичное поведение сечений s-рассеяния соответствует и связанным состояниям. Однако соответствующие им волновые функции экспоненциально убывают при удалении от центра.

Виртуальные состояния можно рассматривать как предельный случай распадающихся состояний при стремлении q_1 к нулю. Тогда плотность потока j_r также стремится к нулю.

Виртуальные состояния могут возникнуть при уменьшении потенциальной энергии притяжения в системах со связанными состояниями. Пусть, например, потенциал притяжения имеет вид $\xi U(r)$, где ξ — безразмерный параметр. Предположим, что при некотором значении ξ в системе имеется стационарное состояние с $q_1 = 0$, $q_2 < 0$ и энергией $E = -\hbar^2 q_2^2/(2\mu)$. По мере уменьшения ξ значение q_2 увеличивается, следовательно, его абсолютное значение и энергия E уменьшаются. При некотором значении ξ_0 они оба принимают нулевые значения. При дальнейшем уменьшении ξ величина q_2, пройдя через нулевое значение, сделается положительной и связанное состояние перейдет в виртуальное.

В качестве примера, иллюстрирующего зависимость матрицы рассеяния от волнового числа k, рассмотрим рассеяние нейтрона на протоне. Как было указано в § 110, такое рассеяние характеризуется в синглетном спиновом состоянии длиной рассеяния $a_s = -2{,}5 \cdot 10^{-12}$ см, а в триплетном спиновом состоянии — длиной рассеяния $a_t = 4{,}3 \cdot 10^{-13}$ см. Учитывая (110,15) и связь матрицы s-рассеяния с фазовым смещением

$$S = e^{2i\delta_0} = \frac{\operatorname{ctg}\delta_0 + i}{\operatorname{ctg}\delta_0 - i}, \tag{123,21}$$

находим

$$S(k) = \begin{cases} \left(\frac{i}{a_s} + k\right)\left(\frac{i}{a_s} - k\right)^{-1} & \text{при синглетном рассеянии,} \\ \left(\frac{i}{a_t} + k\right)\left(\frac{i}{a_t} - k\right)^{-1} & \text{при триплетном рассеянии.} \end{cases} \tag{123,22}$$

Таким образом, матрица рассеяния $S(k)$ в триплетном спиновом состоянии имеет нулевое значение (соответствующее связанному состоянию системы — дейтрон) на отрицательной мнимой оси при значении $k = -i/a_t = -i2{,}32 \cdot 10^{12}$ см$^{-1}$. Энергия этого состояния $E_t = -\hbar^2/(2\mu a_t^2) \approx -2{,}23$ МэВ. Синглетному спиновому состоянию соответствует нуль функции $S(k)$ на положительной оси при значении $k = -i/a_s = i0{,}40 \cdot 10^{12}$ см$^{-1}$. Энергия этого виртуального состояния $E_s = -0{,}066$ МэВ.

В общем случае упругое рассеяние в центрально-симметричном поле характеризуется набором диагональных матричных элементов S_l, которые, согласно (109,8), связаны с амплитудой рассеяния соотношением

$$A(\theta) = \frac{i}{2k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)(1 - S_l). \tag{123,23}$$

Таким образом, амплитуда рассеяния также является функцией волнового числа k, и ее можно аналитически продолжить в область комплексных значений k. При этом нулям и полюсам матрицы рассеяния будут соответствовать нули и полюсы функции $kA(\theta)$. В частном случае рассеяния в кулоновском поле (см. (111,10)) эта функция имеет вид

$$kA(\theta) = \frac{\lambda\Gamma(1+i\lambda)}{2\Gamma(1-i\lambda)} \frac{\exp[-2i\lambda \ln\sin(\theta/2)]}{\sin^2(\theta/2)},$$

где

$$\lambda = \pm \frac{Z_1 Z_2 e^2 \mu}{\hbar^2 k}. \qquad (123,24)$$

Нули функции $kA(\theta)$ соответствуют значениям λ, при которых аргумент гамма-функции $\Gamma(1-i\lambda)$ равен целому отрицательному числу или нулю, т. е. при значениях $i\lambda = n$, где $n = 1, 2, \ldots$ Подставляя эти значения в (123,24), находим значения k, при которых функция $kA(\theta)$ обращается в нуль

$$k = k_n = \pm \frac{iZ_1 Z_2 e^2 \mu}{\hbar^2 n}. \qquad (123,25)$$

где знак плюс соответствует случаю отталкивания, а знак минус — случаю притяжения. Таким образом, при кулоновском притяжении между частицами функция $kA(\theta)$ имеет нули, лежащие на отрицательной мнимой оси, при значениях

$$k_n = -\frac{iZ_1 Z_2 e^2 \mu}{\hbar^2 n}.$$

Этим значениям k соответствуют связанные состояния с энергией

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu} = -\frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 n^2}.$$

При $Z_2 = 1$ эта формула в точности совпадает (см. § 38) с дискретными уровнями энергии электрона в поле ядра заряда $Z_1 e$.

Итак, связанным состояниям системы соответствуют нули функции $kA(\theta)$ на отрицательной мнимой оси. Обратная теорема не всегда справедлива.

В некоторых случаях матрица рассеяния может иметь лишние нули, не соответствующие связанным состояниям. Лишние нули матрицы рассеяния всегда отсутствуют в системах с потенциалом конечного радиуса действия. Поэтому при вычислении спектра связанных состояний можно исключить лишние нули, заменив реальный потенциал потенциалом с обрезанным краем на некотором достаточно большом расстоянии R. Затем в выражениях, определяющих нули матрицы рассеяния этой модифицированной системы, следует перейти к пределу $R \to \infty$ (см. примеры в книге [115]).

Амплитуда и матрица рассеяния являются аналитическими функциями в комплексной плоскости $k = q_1 + iq_2$. Это их свойство является следствием принципа причинности, согласно которому причина должна предшествовать следствию. Аналитические свойства матрицы рассеяния зависят от вида потенциальной энергии.

Используя аналитические свойства матрицы рассеяния и амплитуды рассеяния на потенциале конечного радиуса действия, можно по аналогии с рассмотренным выше случаем диэлектрической проницаемости установить ряд полезных (см. работы [116—119]) интегральных соотношений, которые также носят название *дисперсионных соотношений*. Здесь мы рассмотрим только простейшие дисперсионные соотношения для амплитуды рассеяния вперед $A_0 = A(0)$.

Дисперсионные соотношения для амплитуды рассеяния вперед легко получить, если учесть, что для любой аналитической функции $f(z)$ от комплексного переменного z согласно теореме Коши можно написать равенство

$$\oint \frac{f(z')\,dz'}{z'-z} = 2\pi i \sum_m \rho_m,$$

где интегрирование ведется по замкнутому контуру, не включающему точку z, $\sum_m \rho_m$ обозначает сумму вычетов от всех полюсов функции $f(z)$ внутри контура. Если точка z лежит на действительной оси и функция $f(z)$ не имеет полюсов на действительной оси и убывает достаточно быстро при $z \to \infty$ в верхней полуплоскости, то при соответствующем выборе контура интегрирования последнее равенство можно преобразовать к виду

$$\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z')\,dz'}{z'-z} - i\pi f(z) = 2\pi i \sum_m \rho_m. \qquad (123{,}26)$$

Здесь знак $\mathcal{P}$ указывает, что интеграл следует вычислить в смысле главного значения в точке $z = z'$. Из (123,26) непосредственно следует связь между мнимой и действительной частями функции $f(z)$ на действительной оси

$$\operatorname{Re} f(z) = \frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} f(z')\,dz'}{z'-z} - 2\operatorname{Re}\sum_m \rho_m. \qquad (123{,}27)$$

Если взаимодействие между частицами обладает конечным радиусом действия, то амплитуда рассеяния вперед при $k \to \infty$ стремится к конечному действительному пределу $A_0(\infty)$. Следовательно, функция $f(k) = A_0(k) - A_0(\infty)$ будет стремиться к

нулю при $k \to \infty$ и к ней можно применить соотношение (123,27); тогда получим

$$\operatorname{Re} A_0(k) - A_0(\infty) = \frac{1}{\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} A_0(k')}{k' - k} dk' - 2 \operatorname{Re} \sum_m \rho_m, \qquad (123,28)$$

где ρ_m — вычеты функции $A_0(k)$, соответствующие связанным состояниям.

При рассеянии медленных частиц $S_l \neq 1$ только для $l = 0$, поэтому, согласно (123,23), имеем

$$A_0 = \frac{i}{2k}(1 - S_0).$$

Если выразить S_0 через длину рассеяния a согласно (123,22), то получим

$$A_0(k) = \frac{ik - 1/a}{k^2 + 1/a^2}. \qquad (123,29)$$

Из этого равенства следует, что при s-рассеянии $A_0(\infty) = 0$.

Действительная часть амплитуды рассеяния является четной функцией k, а мнимая часть нечетной функцией. В частном случае это утверждение следует непосредственно из (123,29). В общем случае в этом легко убедиться, если выразить с помощью равенства $S_l = \exp(2i\delta_l)$ амплитуду рассеяния вперед через фазовые смещения

$$A_0 = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (\cos \delta_l \sin \delta_l + i \sin^2 \delta_l)(2l + 1),$$

и учесть, что, согласно (109,23), фазовые смещения являются нечетными функциями k ($\delta_l \sim k^{2l+1}$). В общем случае такая нечетность фазовых смещений следует из (123,14), если учесть, что $S(k) = \exp[2i\delta(k)]$.

Учитывая нечетность $\operatorname{Im} A_0(k)$, можно написать

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} A_0(k')\, dk'}{k' - k} = 2 \int_0^{\infty} \frac{k' \operatorname{Im} A_0(k')\, dk'}{(k')^2 - k^2}.$$

Используя далее связь (118,31) между мнимой частью амплитуды рассеяния вперед и полным сечением

$$\operatorname{Im} A_0(k) = \frac{k\sigma(k)}{4\pi},$$

можно преобразовать (123,28) к виду

$$\operatorname{Re} A_0(k) - A_0(\infty) = \frac{1}{2\pi^2}\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{(k')^2\sigma(k')\,dk'}{(k')^2 - k^2} - 2\operatorname{Re}\sum_m \rho_m. \quad (123,30)$$

Равенства (123,28) и (123,30) называются дисперсионными соотношениями для амплитуды рассеяния вперед.

§ 124*. Матрица рассеяния в плоскости комплексных моментов

В § 123 было показано, что аналитическое продолжение матрицы рассеяния с вещественной оси волновых чисел $k = q_1$ в комплексную плоскость $k = q_1 + iq_2$ позволяет связать ряд важных свойств квантовых систем с особенностями матрицы рассеяния в комплексной плоскости k. В центрально-симметричном поле матрица рассеяния зависит как от волнового числа k, так и от квантового числа l, определяющего орбитальный момент. Поэтому интересно исследовать поведение матрицы рассеяния при ее аналитическом продолжении в комплексную плоскость l. В этой плоскости только целочисленные значения $l = 0, 1, 2, \ldots$ соответствуют реальным орбитальным моментам системы.

При исследовании аналитических свойств матрицы рассеяния в плоскости комплексных значений l удобно ввести величину $\lambda = l + 1/2$. Тогда реальным моментам будут соответствовать значения $\lambda = 1/2, 3/2, \ldots$ При этом уравнение (109,5) для радиальной функции $R_l(r)$ преобразуется к виду

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\lambda^2 - 1/4}{r^2} - U(r)\right\} R(k, \lambda; r) = 0, \quad (124,1)$$

где функция $R(k, \lambda; r)$ удовлетворяет граничному условию

$$\lim_{r\to 0} \frac{R(k, \lambda; r)}{r^{\lambda + 1/2}} = 0. \quad (124,2)$$

Рассмотрим вначале s-состояние. Тогда уравнение (124,1) и условие (124,2) принимают вид

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U(r)\right] R\left(k, \frac{1}{2}; r\right) = 0, \quad (124,3)$$

$$R(k, 1/2; 0) = 0. \quad (124,4)$$

Если на бесконечности потенциал спадает быстрее r^{-2}, то уравнение (124,3) имеет два независимых решения $f(k, 1/2; r)$ и $f(-k, 1/2; r)$, удовлетворяющих граничным условиям

$$f\left(\pm k, \frac{1}{2}; r\right) \underset{r\to\infty}{\to} e^{\mp ikr}, \text{ или } \lim_{r\to\infty} e^{\pm ikr} f\left(\pm k, \frac{1}{2}; r\right) = 1. \quad (124,5)$$

Такие решения называются *решениями Йоста*. Они удовлетворяют интегральному уравнению

$$f\left(k, \tfrac{1}{2}; r\right) = e^{-ikr} + \frac{1}{k}\int_r^\infty \sin k(r'-r)\,U(r')\,f\left(k, \tfrac{1}{2}; r'\right)dr'. \tag{124,6}$$

Из решений Йоста можно составить линейную комбинацию, образующую функцию

$$R\left(k, \tfrac{1}{2}; r\right) = \frac{i}{2f(-k)\,k}\left[f(-k)\,f\left(k, \tfrac{1}{2}; r\right) - f(k)\,f\left(-k, \tfrac{1}{2}; r\right)\right], \tag{124,7}$$

удовлетворяющую граничному условию (124,4), если

$$f(k) \equiv f(k, 1/2; 0) \quad \text{и} \quad f(-k) \equiv f(-k, 1/2; 0). \tag{124,8}$$

Функции (124,8) называются *функциями Йоста*.

Учитывая (124,6), мы убедимся, что при $r \to \infty$ функция (124,7) принимает асимптотический вид

$$R\left(k, \tfrac{1}{2}; r\right) = \frac{i}{2k}\left[e^{-ikr} - \frac{f(k)}{f(-k)}\,e^{ikr}\right].$$

Сравнив это выражение с (109,7) при $l = 0$, находим, что функции Йоста (124,8) связаны с матрицей s-рассеяния соотношением

$$S_0(k) = \frac{f(k)}{f(-k)}. \tag{124,9}$$

Учитывая равенство $f(-k) = f^*(k)$ и связь $S_0(k) = e^{2i\delta_0(k)}$ матрицы рассеяния с фазой рассеяния, находим

$\delta_0(k) = \arg f(k)$, т. е. $\delta_0 = \varphi(k)$, если $f(k) = \sqrt{|f(k)|}\,e^{i\varphi(k)}$.

Решения Йоста для общего уравнения (124,1) обозначим через $f(\pm k, \lambda; r)$. Они должны удовлетворять граничным условиям

$$\lim_{r\to\infty} e^{\pm ikr} f(\pm k, \lambda; r) = 1. \tag{124,10}$$

Решение уравнения (124,1), удовлетворяющее граничному условию (124,2), можно выразить через решения Йоста

$$R(k, \lambda; r) = \frac{i^{\lambda+1/2}}{2kf(-k, \lambda)}\{f(-k, \lambda)\,f(k, \lambda; r) - f(k, \lambda)\,f(-k, \lambda; r)\}, \tag{124,11}$$

где

$$f(\pm k, \lambda) \equiv f(\pm k, \lambda; 0)$$

— *функции Йоста*.

Асимптотическое значение (124,11) при $r \to \infty$ в соответствии с (124,10) принимает вид

$$R(k, \lambda; r) \underset{r\to\infty}{=} \frac{i^{\lambda+1/2}}{2k}\left\{e^{-ikr} - \frac{f(k, \lambda)}{f(-k, \lambda)} e^{ikr}\right\}. \qquad (124,11а)$$

Сравнивая это выражение с (109,7), находим связь матрицы рассеяния с функциями Йоста

$$S(\lambda, k) = e^{-\frac{i\pi}{2}(\lambda-1/2)} \frac{f(k, \lambda)}{f(-k, \lambda)}. \qquad (124,12)$$

Предположим теперь, что λ принимает произвольные комплексные значения, и исследуем поведение полученных выше выражений на комплексной плоскости λ. Можно показать, что функция Йоста $f(k, \lambda)$ является аналитической функцией в полуплоскости $\mathrm{Re}\,\lambda > 0$ и удовлетворяет равенству

$$f(k, \lambda) = f^*(-k^*, \lambda^*). \qquad (124,13)$$

Из равенства (124,13) и выражения (124,12) следует условие комплексной унитарности матрицы рассеяния

$$S^*(k^*, \lambda^*) = S^{-1}(k, \lambda).$$

Согласно (124,12), при фиксированном k матрицы рассеяния имеют полюсы при значениях $\lambda_j(k)$, удовлетворяющих уравнению

$$f(-k, \lambda) = 0. \qquad (124,14)$$

Эти полюсы называются *полюсами Редже*. Если уравнение (124,14) имеет одно решение для каждого вещественного k^2, то функция $\lambda_j(k)$ изображает на комплексной плоскости λ кривую, которую называют *траекторией Редже*. При наличии нескольких решений уравнения (124,14) каждому решению соответствует своя траектория Редже. Если функция $\lambda(k)$ вещественна при $k^2 < 0$, то ее полуцелым положительным значениям будут соответствовать связанные состояния системы. Комплексным значениям $\lambda(k)$ при $k^2 > 0$, вещественная часть которых близка к полуцелым значениям, а мнимая мала, соответствуют резонансы в системе.

Если $k = -iq_2$, то значения $q_2^{(l)}$, удовлетворяющие равенству

$$\lambda_j(q_2^l) - \frac{1}{2} = l, \quad l = 0, 1, 2 \ldots,$$

будут определять связанные состояния с энергией $E = -\hbar^2(q_2^l)^2/2\mu$ и орбитальным моментом, соответствующим квантовому числу l.

В качестве примера рассмотрим траектории Редже для частицы, движущейся в кулоновском поле $V(r) = -Ze^2/r$. Как было показано в §111, фаза $\delta_l(k)$ кулоновского рассеяния определяется формулой (111,21), следовательно, матрица рассеяния выражается формулой

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)} = \frac{\Gamma(l+1+i\zeta_k)}{\Gamma(l+1-i\zeta_k)}, \qquad (124,15)$$

где

$$\zeta_k = \frac{Ze^2\mu}{k\hbar^2}. \qquad (124,16)$$

Если аналитически продолжить выражение (124,15) на область комплексных значений $l = l(k)$, то полюсы S-матрицы будут соответствовать таким значениям $l = l(k)$, при которых аргумент гамма-функции $\Gamma(l+1+i\zeta)$ равен нулю или целому отрицательному числу, т. е.

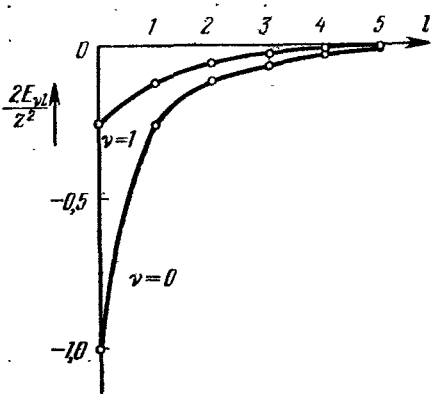


Рис. 25. Две первые траектории Редже для водородного атома. Кружки на кривых изображают реальные состояния.

$$l(k) + 1 + i\zeta_k = -\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \ldots \qquad (124,17)$$

Каждому значению ν будет соответствовать своя траектория Редже. Те места этой траектории, в которых $l(k)$ принимает целые значения $l = 0, 1, \ldots$, будут соответствовать связанным состояниям. Согласно (124,16) и (124,17), такие состояния имеют волновое число

$$k = -\frac{iZe^2\mu}{\hbar^2(\nu+l+1)}$$

и энергию в атомных единицах $\left(\frac{\mu e^4}{\hbar^2}\right)$

$$E_{\nu l} = \frac{\hbar^2k^2}{2\mu}\left(\frac{\mu e^4}{\hbar^2}\right)^{-1} = -\frac{Z^2}{2(\nu+l+1)^2}, \quad \nu = 0, 1, 2, \ldots \qquad (124,18)$$

Сравнивая (124,18) с (38,14), мы убедимся, что эти выражения совпадают и число ν является радиальным квантовым числом n_r, определяющим число узлов радиальной волновой функции стационарных состояний водородоподобного атома. На рис. 25 изображены две первые траектории Редже для значений $\nu = 0$ и $\nu = 1$.

§ 125. Потенциальное и резонансное рассеяние

В § 123 было показано, что процессам распада квазистационарных состояний отвечают нули матрицы рассеяния при комплексных значениях $k_0 = q_1 - iq_2$, $q_1 > 0$, $q_2 > 0$, которым соответствуют энергии

$$E = E_0 - \frac{i}{2}\Gamma_0, \tag{125,1}$$

где

$$E_0 = \frac{\hbar^2(q_1^2 - q_2^2)}{2\mu}, \quad \Gamma_0 = -\frac{2\hbar^2 q_1 q_2}{\mu}. \tag{125,2}$$

Исследуем более подробно вид матрицы рассеяния для энергий, близких к E_0. Согласно (124,12) и (124,13), при фиксированном вещественном l матрица рассеяния как функция волнового числа k выражается через функции Йоста

$$S_l(k) = (-i)^l \frac{f(k)}{f(-k)} = (-i)^l \frac{f(k)}{f^*(k)}. \tag{125,3}$$

Волновое число k_0 распадающихся состояний удовлетворяет уравнению $f(k_0) = 0$, поэтому, разлагая функцию Йоста в области значений k_0 и ограничиваясь учетом только линейных членов, получаем

$$f(k) = a(k - k_0) = a(k - q_1 + iq_2).$$

Следовательно, при $k \approx k_0$ матрица рассеяния (125,3) принимает вид

$$S_l(k) \approx (-i)^l \frac{a(k - q_1 + iq_2)}{a^*(k - q_1 - iq_2)}. \tag{125,4}$$

Введем обозначения

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad E_r = \frac{\hbar^2 k q_1}{2\mu}, \quad \Gamma_r = -\frac{2\hbar^2 q_2 k}{2\mu}, \quad e^{2i\delta_l(0)} = (-1)^l \frac{a}{a^*}. \tag{125,5}$$

Тогда выражение (125,4) преобразуется к виду

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l} = e^{2i\delta_l(0)} \left\{ 1 - \frac{i\Gamma_r}{E - E_r + \frac{i}{2}\Gamma_r} \right\}. \tag{125,6}$$

Второе слагаемое в (125,6) имеет резонансный характер. Величины E_r и Γ_r называют, соответственно, *энергией* и *шириной резонанса*. Сравнивая (125,5) и (125,2), мы убедимся, что при $q_2 \ll q_1$ они связаны с энергией и шириной квазистацнонарного уровня соотношениями

$$E_r = \frac{k}{q_1} E_0 \quad \text{и} \quad \Gamma_r = \frac{k}{q_1}\Gamma_0.$$

Из (125,6) следует, что при $E - E_r \gg \Gamma_r$ фазовое смещение $\delta_l = \delta_l(0)$. Следовательно, $\delta_l(0)$ определяет фазовое смещение

вдали от резонанса. В окрестности резонансного уровня, используя равенство

$$\frac{ix-1}{ix+1}=\exp\{2i\operatorname{arctg}x\},$$

из выражения (125,6) получаем

$$\delta_l=\delta_l(0)-\operatorname{arctg}\frac{\Gamma_r}{2(E-E_r)}. \qquad (125,7)$$

Это равенство указывает, что возрастание E при переходе через значение E_r сопровождается изменением δ_l на π. Первое слагаемое в (125,7) называется *фазой потенциального*, а второе — *резонансного рассеяния* (см. также § 120).

Зная элемент матрицы рассеяния, можно с помощью (109,13) вычислить сечение упругого парциального рассеяния

$$\sigma_l=\frac{\pi}{k^2}(2l+1)|1-S_l|^2=\frac{\pi(2l+1)}{k^2}\left\{|1-e^{2i\delta_l^{(0)}}|^2+\right.$$
$$\left.+2\operatorname{Re}\frac{\left[e^{2i\delta_l^{(0)}}-1\right]i\Gamma_r}{E-E_r+\frac{i}{2}\Gamma_r}+\frac{\Gamma_r^2}{(E-E_r)^2+\Gamma^2/4}\right\}. \qquad (125,8)$$

Первое слагаемое в (125,8) описывает потенциальное рассеяние. Если $\delta_l(0)\ll 1$, то сечение потенциального рассеяния

$$\sigma_l^{\text{пот}}\approx\frac{4\pi(2l+1)}{k^2}\delta_l^2(0). \qquad (125,9)$$

В случае s-рассеяния на бесконечно высоком потенциальном барьере радиуса R, согласно § 110, фазовое смещение $\delta_0(0)=-kR$, следовательно, сечение потенциального рассеяния

$$\sigma_0^{\text{пот}}=4\pi R^2$$

совпадает с поперечным сечением барьера.

Третье слагаемое в (125,8) описывает резонансное рассеяние. При резонансной энергии $E=E_r$ оно достигает максимального значения

$$\sigma_{l,\,\text{макс}}^{\text{рез}}=\frac{4\pi(2l+1)}{k^2}. \qquad (125,10)$$

При $E=E_r\pm\Gamma/2$ сечение резонансного рассеяния равняется половине максимального значения (125,10). Согласно (125,7), при резонансе фаза резонансного рассеяния

$$(\delta_l)_{\text{рез}}\simeq\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi,$$

где n — положительное или отрицательное целое число.

Второе слагаемое в (125,8) описывает интерференцию между резонансным и потенциальным рассеянием.

§ 126. Когереитное и некогерентное рассеяние медлеиных нейтронов

Если нейтроны (или другие частицы) рассеиваются веществом с упорядоченной структурой и длина волны сравнима с расстоянием между ядрами, то в рассеянии наблюдаются интерференционные эффекты. Поскольку расстояние между ядрами в твердых и жидких телах порядка $\sim 10^{-8}$ см, то указанные выше условия выполняются для нейтронов с энергией, не превышающей 0,025 эВ (что соответствует длине волны $\sim 1{,}8 \times \times 10^{-8}$ см). Такие нейтроны называют *тепловыми нейтронами*.

Для тепловых нейтронов безусловно выполняется неравенство $ka \ll 1$, где a — размер атомного ядра. Поэтому тепловые нейтроны являются медленными нейтронами и их рассеяние на отдельном ядре возможно только в состояниях, описываемых парциальными волнами с $l = 0$. Следовательно, рассеяние тепловых нейтронов сферически симметрично. Для данной энергии относительного движения и определенного спинового состояния рассеяние характеризуется матрицей рассеяния с одним отличным от единицы матричным элементом S_0, так что соответствующая волновая функция задачи рассеяния может быть записана в виде

$$\psi(r) = \frac{B}{r}(e^{-ikr} - S_0 e^{ikr}). \qquad (126,1)$$

Чтобы найти связь между элементом матрицы рассеяния S_0 и амплитудой рассеяния, выделим из асимптотического значения волновой функции задачи рассеяния

$$\psi = e^{ikz} + \frac{A}{r} e^{ikr}$$

парциальную s-волну, которую обозначим через ψ_0. Учитывая, что при больших значениях z

$$e^{ikz} \approx \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, i^l \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr},$$

находим

$$\psi_0 = \frac{i}{2rk}[e^{-ikr} - (1 + 2ikA)\, e^{ikr}]. \qquad (126,2)$$

Сравнивая (126,2) с (126,1), получаем искомое соотношение

$$S_0 = 1 + 2ikA. \qquad (126,3)$$

Это соотношение следует непосредственно и из (109,10). Амплитуда рассеяния A является комплексным числом. Полагая $A = \alpha + i\beta$, находим сечение упругого рассеяния

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2}|1 - S_0|^2 = 4\pi|A|^2 = 4\pi(\alpha^2 + \beta^2), \qquad (126,4)$$

и сечение реакции

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k^2}(1 - |S_0|^2) = \frac{4\pi\beta}{k} - 4\pi(\alpha^2 + \beta^2) = \frac{4\pi\beta}{k} - \sigma_e. \qquad (126,5)$$

Из (126,4) и (126,5) следует, что полное сечение рассеяния и реакции (в соответствии с оптической теоремой (118,31)) зависит только от мнимой части амплитуды рассеяния

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_r = \frac{2\pi}{k^2}(1 - \operatorname{Re} S_0) = \frac{4\pi\beta}{k}. \qquad (126,6)$$

Если известны сечения упругого рассеяния σ_e и полное сечение рассеяния σ_t, то из (126,4) и (126,6) можно определить значение β и значение вещественной части амплитуды рассеяния α (последнее с точностью до знака). Таким образом,

$$A = \pm\left[\frac{\sigma_e}{4\pi} - \left(\frac{k\sigma_t}{4\pi}\right)^2\right]^{1/2} + i\frac{k\sigma_t}{4\pi}. \qquad (126,7)$$

Если амплитуда рассеяния не зависит от спинового состояния системы, то рассеянная волна будет когерентной по отношению к падающей волне, т. е. между ними возможна интерференция. Если амплитуда рассеяния зависит от спинового состояния системы, то не все рассеяние является когерентным по отношению к падающей волне. Возникающая при рассеянии некогерентность может быть названа *спиновой некогерентностью*, так как она обусловлена зависимостью рассеяния от спина системы двух сталкивающихся частиц. Перейдем к исследованию спиновой некогерентности.

Если ядро-мишень имеет спин, равный I, то соответственно двум возможным спиновым состояниям системы $J = I + 1/2$, $I - 1/2$ рассеяние тепловых нейтронов будет определяться двумя амплитудами рассеяния A_+ и A_-. Введем проекционные операторы

$$\eta_+ = \frac{I + 1 + 2\hat{I}\hat{s}}{2I + 1}, \quad \eta_- = \frac{I - 2\hat{I}\hat{s}}{2I + 1}. \qquad (126,8)$$

Если учесть, что $\hat{J} = \hat{I} + \hat{s}$ и $2\hat{I}\hat{s} = \hat{J}^2 - \hat{I}^2 - \hat{s}^2$, то легко убедиться, что действие проекционных операторов (126,8) на спиновую функцию системы χ_{JM} определяется следующими равенствами:

$$\eta_+\chi_{JM} = \begin{cases} \chi_{JM}, & \text{если } J = I + 1/2, \\ 0, & \text{если } J = I - 1/2; \end{cases}$$

$$\eta_-\chi_{JM} = \begin{cases} 0, & \text{если } J = I + 1/2, \\ \chi_{JM}, & \text{если } J = I - 1/2, \end{cases}$$

так как

$$2\hat{I}\hat{s}=\begin{cases} I & \text{для } J=I+1/2, \\ -(I+1) & \text{для } J=I-1/2. \end{cases}$$

С помощью проекционных операторов (126,8) можно записать волновую функцию относительного движения нейтрона и ядра в виде

$$\psi=\left(e^{ikz}+A_{\text{эфф}}\frac{e^{ikr}}{r}\right)\chi_{JM},$$

где

$$A_{\text{эфф}}=\eta_+A_++\eta_-A_-=\frac{1}{2I+1}\{(I+1)A_++IA_-+2\hat{I}\hat{s}(A_+-A_-)\}. \tag{126,9}$$

Часть амплитуды рассеяния (126,9), равная

$$A_{\text{ког}}=(2I+1)^{-1}\{(I+1)A_++IA_-\}, \tag{126,10}$$

носит название *амплитуды когерентного рассеяния*, а оставшаяся часть

$$A_{\text{ик}}=(2I+1)^{-1}2I\hat{s}(A_+-A_-)=B\hat{I}\hat{s} \tag{126,11}$$

носит название *амплитуды некогерентного рассеяния*. Амплитуда некогерентного рассеяния равна нулю, если $A_+=A_-$, т. е. в тех случаях, когда амплитуда рассеяния не зависит от спинового состояния. Так, например, для всех четно-четных ядер (спин $I=0$) $A_{\text{ик}}=0$. Очень малое значение $A_{\text{ик}}$ имеет ядро Be^9 и некоторые другие нечетные ядра.

Скалярное произведение операторов $\hat{I}\hat{s}$, входящее в амплитуду некогерентного рассеяния, можно преобразовать к виду

$$\hat{I}\hat{s}=I_zs_z+\frac{1}{2}(I_x+iI_y)(s_x-is_y)+\frac{1}{2}(I_x-iI_y)(s_x+is_y). \tag{126,12}$$

Как показано в § 40, операторы I_x+iI_y и I_x-iI_y, соответственно увеличивают и уменьшают на единицу проекцию момента количества движения на ось z. Поэтому два последних оператора в (126,12) соответствуют переориентации спина нейтрона.

Сечение упругого рассеяния на одном ядре, усредненное по спиновым состояниям, определяется выражением

$$\sigma_e=4\pi\langle|A_{\text{эфф}}|^2\rangle=4\pi\langle|A_{\text{ког}}+B\hat{I}\hat{s}|^2\rangle,$$

где

$$B=2(2I+1)^{-1}(A_+-A_-). \tag{126,13}$$

Если ориентации спинов нейтрона и ядра не коррелированы, то $\langle\hat{I}\hat{s}\rangle=0$, а

$$\langle(\hat{I}\hat{s})^2\rangle=\langle(\hat{I}_x^2\hat{s}_x^2+\hat{I}_y^2\hat{s}_y^2+\hat{I}_z^2\hat{s}_z^2)\rangle=\frac{I(I+1)}{4},$$

так как $\langle s_x^2\rangle = \langle s_y^2\rangle = \langle s_z^2\rangle = 1/4$. Таким образом, усредненное по спиновым состояниям сечение упругого рассеяния можно записать в виде

$$\sigma_e = \sigma_{\text{ког}} + \sigma_{\text{нк}},$$

где

$$\sigma_{\text{ког}} = 4\pi |A_{\text{ког}}|^2 = 4\pi \left| \frac{I+1}{2I+1} A_+ + \frac{I}{2I+1} A_- \right|^2, \quad (126,14)$$

$$\sigma_{\text{нк}} = 4\pi B^2 \langle (\hat{\boldsymbol{I}}\hat{\boldsymbol{s}})^2 \rangle = \frac{4\pi I(I+1)}{(2I+1)^2} |A_+ - A_-|^2. \quad (126,15)$$

Общее сечение упругого рассеяния нейтронов на ядре равно

$$\sigma_e = \sigma_{\text{ког}} + \sigma_{\text{нк}} = 4\pi \left\{ \frac{I+1}{2I+1} |A_+|^2 + \frac{I}{2I+1} |A_-|^2 \right\}. \quad (126,16)$$

Вычислим теперь усредненное по спиновым состояниям сечение рассеяния тепловых нейтронов двумя одинаковыми ядрами с некоррелированными спинами. Амплитуда рассеяния нейтронов каждым ядром, согласно (126,9), может быть записана в виде

$$A_{\text{эфф}} = A_{\text{ког}} + B\hat{\boldsymbol{I}}\hat{\boldsymbol{s}},$$

где $A_{\text{ког}}$ и B определены соответственно (126,10) и (126,13). Поэтому

$$\sigma_e(1, 2) = 4\pi \langle |A_{\text{эфф}}(1) + A_{\text{эфф}}(2)|^2 \rangle =$$

$$= 4\pi |A_{\text{ког}}(1) + A_{\text{ког}}(2)|^2 + 4\pi B^2 \langle (\hat{\boldsymbol{I}}_1\hat{\boldsymbol{s}} + \hat{\boldsymbol{I}}_2\hat{\boldsymbol{s}})^2 \rangle.$$

Вследствие некоррелированности спинов ядер $\langle (\hat{\boldsymbol{I}}_1\hat{\boldsymbol{s}})(\hat{\boldsymbol{I}}_2\hat{\boldsymbol{s}}) \rangle = 0$, таким образом, $\langle (\boldsymbol{I}_1\boldsymbol{s} + \boldsymbol{I}_2\boldsymbol{s})^2 \rangle = 2\langle (\hat{\boldsymbol{I}}\boldsymbol{s})^2 \rangle$. Поэтому получаем окончательно, используя обозначения (126,14) и (126,10),

$$\sigma_e(1, 2) = 2\sigma_{\text{нк}} + 4\pi |A_{\text{ког}}(1) + A_{\text{ког}}(2)|^2.$$

Итак, в сечение упругого рассеяния амплитуды некогерентиого рассеяния дают независимый вклад, поэтому суммируются сами сечения. Часть же сечения, соответствующая когерентному рассеянию, получается путем суммирования амплитуд рассеяния и последующего возведения в квадрат модуля этой суммы.

Кроме рассмотренной выше спиновой некогерентности, некогерентное рассеяние наблюдается во всех случаях неупругого рассеяния.

§ 127*. Когерентное рассеяние нейтроиов кристаллическим веществом

Как было показано в предыдущем параграфе, при рассеянии медленных нейтронов системой ядер интерференционные явления определяются только когерентной частью амплитуды рассеяния. Вычислим теперь влияние пространственного распределения ядер

в кристаллическом веществе на когерентное рассеяние медленных нейтронов. Для простоты предположим, что кристалл состоит из одинаковых атомов, и масса этих ядер очень велика (чтобы не учитывать изменение их энергии движения при рассеянии (см. § 126)). Далее предположим, что положения ядер в кристалле определяются векторами решетки

$$\boldsymbol{n} = \sum_{i=1}^{3} \boldsymbol{a}_i n_i, \tag{127,1}$$

где $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ — базисные векторы единичной ячейки кристалла; n_i пробегают целочисленные значения, удовлетворяющие неравенствам

$$-\frac{N_i}{2} < n_i \leqslant \frac{N_i}{2}, \qquad i = 1, 2, 3;$$

$N_1 N_2 N_3 = N$ — полное число ядер в кристалле.

Если обозначить волновой вектор нейтрона перед рассеянием через $\boldsymbol{k}$, а после рассеяния через $\boldsymbol{k}'$ (при этом $|\boldsymbol{k}'| = |\boldsymbol{k}|$), то в соответствии с результатами предыдущего параграфа можно написать следующее выражение для дифференциального сечения, отнесенного к одному ядру, упругого рассеяния нейтронов кристаллом

$$\frac{d\sigma(\boldsymbol{k}')}{d\Omega} = \frac{1}{N}\left|\sum_{\boldsymbol{n}} A_{\text{ког}}(\boldsymbol{n})\right|^2 + |A_{\text{ик}}|^2, \tag{127,2}$$

где $A_{\text{ког}}(\boldsymbol{n})$ — амплитуда когерентного рассеяния (в направлении $\boldsymbol{k}'$) нейтрона ядром, находящимся в точке $\boldsymbol{n}$; $\sum_{\boldsymbol{n}}$ здесь и в дальнейшем обозначает суммирование по всем атомам кристалла, содержащего один атом в элементарной ячейке.

Обозначим амплитуду когерентного рассеяния ядром, находящимся в начале координат ($\boldsymbol{n} = 0$), через A, тогда для s-рассеяния амплитуда когерентного рассеяния ядром, находящимся в точке $\boldsymbol{n}$, будет отличаться от A только фазовым множителем, учитывающим разность фаз волн, рассеянных обоими ядрами, т. е.

$$A_{\text{ког}}(\boldsymbol{n}) = A \exp\{i\boldsymbol{n}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}')\}. \tag{127,3}$$

Подставляя (127,3) в (127,2), получим дифференциальное сечение упругого когерентного рассеяния

$$\frac{d\sigma(\boldsymbol{k}')}{d\Omega} = \frac{|A|^2}{N}\left|\sum_{\boldsymbol{n}} \exp\{i\boldsymbol{n}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}')\}\right|^2. \tag{127,4}$$

Для вычисления (127,4) удобно выразить волновые векторы $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{k}'$ через базисные векторы обратной решетки $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$, связанные с векторами прямой решетки $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ соотношениями

$$\boldsymbol{b}_1 = V^{-1}[\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3], \quad \boldsymbol{b}_2 = V^{-1}[\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1], \quad \boldsymbol{b}_3 = V^{-1}[\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2],$$

где $V = \boldsymbol{a}_1[\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3]$ — объем элементарной ячейки прямой решетки; при этом $V\boldsymbol{b}_1[\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3] = 1$. Полагая $\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' = \sum_{l=1}^{3}(k_l - k'_l)\boldsymbol{b}_l$ и учитывая, что $\boldsymbol{a}_l\boldsymbol{b}_j = \delta_{lj}$, получим

$$\boldsymbol{n}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') = \sum_{l=1}^{3} n_l (k_l - k'_l).$$

Подставляя последнее равенство в (127,4), находим

$$\frac{d\sigma(\boldsymbol{k}')}{d\Omega} = \frac{|A|^2}{N} F(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'), \tag{127,5}$$

где

$$F(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') = \prod_{l=1}^{3} \left| \sum_{n_l} \exp\{in_l(k_l - k'_l)\} \right|^2 = \prod_{l=1}^{3} \frac{\sin^2\left\{\frac{1}{2} N_l(k_l - k'_l)\right\}}{\sin^2\left(\frac{k_l - k'_l}{2}\right)} \tag{127,6}$$

— так называемый *структурный фактор*. При $N \to \infty$

$$F(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') = \prod_{l=1}^{3} \{2\pi N_l \delta(k_l - k'_l - 2\pi\tau_l)\}, \tag{127,7}$$

где τ_l — целые числа. В равенстве (127,7) аргументами дельта-функции являются компоненты вектора в системе координат с базисными векторами обратной решетки. Если ввести декартовы координаты k_x, k_y, k_z тех же векторов, то

$$\prod_{l=1}^{3} \delta(k_l - k'_l - 2\pi\tau_l) = V^{-1}\delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' - 2\pi\boldsymbol{\tau}),$$

следовательно,

$$F(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') = \frac{(2\pi)^3 N}{V} \delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' - 2\pi\boldsymbol{\tau}), \tag{127,8}$$

где $\boldsymbol{\tau} = \sum_{i=1}^{3} \tau_i \boldsymbol{b}_i$ — *вектор обратной решетки*, определяемый через базисные векторы $\boldsymbol{b}_i$ обратной решетки и целые числа τ_i, называемые *миллеровскими индексами отражающих брегговских плоскостей*. Каждому вектору обратной решетки $\boldsymbol{\tau}$ соответствует семейство параллельных кристаллических плоскостей, уравне-

ния которых $\tau \sum_{i=1}^{3} \nu_i a_i = m$, где ν_1, ν_2, ν_3 и m — целые числа. Расстояние между соседними такими плоскостями $d = |\tau|^{-1}$. В случае простой кубической решетки с ребром куба a

$$d = a\{\tau_1^2 + \tau_2^2 + \tau_3^2\}^{-1/2}, \quad \tau_1, \tau_2, \tau_3 = 0, 1, 2, \ldots$$

Учитывая (127,8), получим отнесенное к одному ядру дифференциальное сечение упругого когерентного рассеяния нейтронов большим монокристаллом ($N \to \infty$) в виде

$$\frac{d\sigma(k')}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^3 |A|^2}{V} \delta(k - k' - 2\pi\tau). \qquad (127,9)$$

Из (127,9) следует, что дифференциальное сечение рассеяния имеет резкие максимумы в направлении векторов k', удовлетворяющих условиям

$$k - k' = 2\pi\tau, \quad |k| = |k'|, \qquad (127,10)$$

которые называются *условиями Брегга*.

Условия Брегга выполняются всегда для рассеяния вперед ($k = k'$), когда $\tau = 0$. Обычно, однако, рассеянием называют отклонение нейтронов от первоначального направления движения, поэтому случай $\tau = 0$ будет исключаться. Для кристаллов конечных размеров дельта-функция (127,9) должна быть заменена функцией (127,6), имеющей максимумы с конечной угловой шириной, по порядку величины равной $(kL)^{-2}$, где L — линейные размеры монокристалла.

Если упругое рассеяние нейтронов изучается на поликристаллах, то дифференциальное сечение рассеяния можно получить из (127,9) при усреднении по всем направлениям вектора τ при заданной его абсолютной величине. При фиксированном значении τ определенному волновому вектору падающих нейтронов k будут, согласно (127,10), соответствовать направления k', образующие с направлением k угол θ, удовлетворяющий условию

$$\sin\frac{\theta}{2} = \frac{\pi\tau}{k} \quad \text{или} \quad 2d\sin\frac{\theta}{2} = \lambda, \qquad (127,10а)$$

где $d = 1/\tau$ — расстояние между брегговскими плоскостями в кристалле. Из (127,10а) непосредственно следует, что вклад в рассеяние будут давать только значения τ, удовлетворяющие неравенству

$$\tau < \frac{k}{\pi} \quad \text{или} \quad \lambda \leqslant 2d.$$

Следовательно, для нейтронов с длиной волны, превышающей удвоенное наибольшее расстояние между кристаллическими плоскостями, брегговское условие для рассеяния с $\theta \neq 0$ не

выполняется ни для одного из микрокристаллов. Такие нейтроны проходят через кристалл, почти не рассеиваясь в стороны. На этом свойстве основано действие фильтров, обрезающих в проходящем пучке нейтронов коротковолновую область спектра. В качестве фильтров берутся микрокристаллические вещества, обладающие малым поглощением нейтронов и только когерентным рассеянием. Часто используют окись бериллия ($d = 4{,}4$ Å), или графит ($d = 6{,}7$ Å).

Предположим теперь, что кристалл состоит из ядер элемента, обладающего несколькими изотопами, распределенными по узлам правильной кристаллической решетки. Допустим, что массы ядер бесконечно велики, спины равны нулю и свойства рассеяния нейтронов изотопом, находящимся в n-м узле, определяются амплитудой рассеяния A_n. Тогда сечение рассеяния (отнесенное к одному ядру) в единицу телесного угла в направлении $\boldsymbol{k}'$ будет равно

$$\frac{d\sigma(\boldsymbol{k}')}{d\Omega} = \frac{1}{N}\left|\sum_n A_n \exp\{i\boldsymbol{n}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\}\right|^2. \qquad (127{,}11)$$

Введем среднее значение амплитуды рассеяния

$$A = \frac{1}{N}\sum_n A_n, \qquad (127{,}12)$$

тогда

$$A_n = A + \Delta A_n, \quad \sum_n \Delta A_n = 0. \qquad (127{,}13)$$

Подставляя (127,13) в (127,11), можно написать

$$\frac{d\sigma(\boldsymbol{k}')}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma(\boldsymbol{k}')}{d\Omega}\right)_{\text{ког}} + \left(\frac{d\sigma(\boldsymbol{k}')}{d\Omega}\right)_{\text{дифф}}, \qquad (127{,}14)$$

где

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ког}} = \frac{|A|^2}{N}\left|\sum_n \exp\{i\boldsymbol{n}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\}\right|^2 \qquad (127{,}15)$$

— сечение когерентного рассеяния, совпадающее с (127,4). Оно сильно зависит от угла рассеяния, имея резкие максимумы для направлений, удовлетворяющих условиям Брегга (127,10). Из (127,15) следует, что когерентной амплитудой рассеяния является среднее значение (127,12) амплитуд рассеяния отдельных изотопов.

Второе слагаемое в (127,14) имеет вид

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{дифф}} = \frac{1}{N}\sum_n\sum_{n'}\Delta A_n A_{n'}^* \exp\{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}')\} =$$

$$= \frac{1}{N}\sum_m \exp\{i\boldsymbol{m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\}\sum_n \Delta A_{n+m}\Delta A_n^*.$$

При беспорядочном распределении изотопов по узлам решетки для каждого значения $m \neq 0$, ΔA_n^* и ΔA_{n+m} независимы, поэтому $\sum_n \Delta A_{n+m} \Delta A_n^* = 0$, и сечение рассеяния

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{дифф}} = \frac{\sigma_{\text{дифф}}}{4\pi} = \frac{1}{N} \sum_n |\Delta A_n|^2 \qquad (127{,}16)$$

не зависит от угла рассеяния и может быть названо *диффузным изотопным рассеянием*, обусловленным изотопической некогерентностью. Если все изотопы, входящие в состав кристалла, имеют одинаковую амплитуду рассеяния, то изотопическая некогерентность отсутствует.

§ 128*. Упругое рассеяние медленных нейтронов кристаллами с учетом колебаний атомов

При исследовании упругого рассеяния нейтронов кристаллом с учетом колебаний атомов около положения равновесия удобно использовать аналитическое выражение энергии взаимодействия медленного нейтрона с отдельным ядром в виде *ядерного псевдопотенциала*, введенного Ферми [120]

$$V(\boldsymbol{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2}{\mu} A\delta(\boldsymbol{r}), \qquad (128{,}1)$$

где A — амплитуда рассеяния медленного нейтрона ядром. Потенциал (128,1) выбран так, чтобы уже в борновском приближении эффективное сечение рассеяния правильно выражалось через амплитуду рассеяния. Действительно, подставляя (128,1) в (108,5), имеем

$$\frac{d\sigma_{ba}}{d\Omega} = \frac{\mu^2 v_b}{(2\pi\hbar^2)^2 v_a} |\langle \varphi_b | V | \varphi_a \rangle|^2 = \frac{v_b}{v_a} |A|^2.$$

Итак, оператор взаимодействия медленного нейтрона с кристаллом, состоящим из ядер одноизотопного элемента со спином нуль, можно записать в виде

$$V(\boldsymbol{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2 A}{\mu} \sum_n \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n), \qquad (128{,}2)$$

где $\boldsymbol{R}_n$ — радиус-вектор, определяющий положение ядра в кристалле. Если базисные векторы единичной ячейки кристалла $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, то $\boldsymbol{R}_n = \boldsymbol{n} + \boldsymbol{u}_n$, где вектор $\boldsymbol{n} = \sum n_i \boldsymbol{a}_i$ указывает узел решетки, а вектор смещения $\boldsymbol{u}_n$ характеризует отклонение ядра от равновесного положения в n-м узле.

При не очень высоких температурах потенциальная энергия (П) колебаний атомов кристалла представляет собой

квадратичную функцию смещений ядер из положений равновесия и может быть записана в виде суммы квадратов

$$\Pi = \frac{1}{2}\sum_{jq} \omega_{qj}^2 \gamma_{qj}^2, \tag{128,3}$$

где γ_{qj} — нормальные координаты, связанные со смещениями из положений равновесия соотношениями

$$u_n = \sqrt{\frac{2}{MN}} \sum_{j,\,q} e_{qj}\gamma_{qj} F(qn); \tag{128,4}$$

здесь M — масса ядра;

$$F(qn) = \begin{cases} \sin(qn), & \text{если} \quad q_3 > 0, \\ \cos(qn), & \text{если} \quad q_3 < 0; \end{cases} \tag{128,5}$$

$e_{qj}F(qn)$ — плоские стоячие волны с волновым вектором q и поляризацией j, характеризуемой тремя единичными взаимно ортогональными векторами e_{qj} для каждого вектора q. Вектор q определяется равенством

$$q = \sum_{i=1}^{3} \frac{2\pi}{N_i} \eta_i b_i,$$

где b_i — введенные в § 127 базисные векторы обратной решетки; η_i — целые числа, удовлетворяющие неравенствам

$$-\frac{N_i}{2} < \eta_i \leqslant \frac{N_i}{2}, \qquad i = 1,\ 2,\ 3.$$

Легко убедиться, что функции $F(qn)$ удовлетворяют соотношению $\sum_q F(qn)\,F(qn') = \frac{1}{2} N\delta_{nn'}$.

В дальнейшем для простоты записи вместо двух величин q и j будем пользоваться одним индексом $s \equiv (q, j)$; тогда (128,4) примет вид

$$u_n = \sqrt{\frac{2}{MN}} \sum_s e_s \gamma_s F(qn).$$

Волновая функция, описывающая колебательное состояние, соответствующее энергии $\sum_s \hbar\omega_s \nu_s$ при определенном наборе квантовых чисел $\{\nu_s\}$ осцилляторов, будет иметь вид

$$\Phi_{\{\nu_s\}} = \prod_s \varphi_{\nu_s}\left(\frac{\gamma_s}{\alpha_s}\right), \quad \text{где} \quad \alpha_s = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_s}};$$

$\varphi_{\nu_s}\left(\frac{\gamma_s}{\alpha_s}\right)$ — нормированная волновая функция гармонического

осциллятора типа s, соответствующая состоянию с квантовым числом ν_s.

Начальное состояние системы, состоящей из кристалла и нейтрона с энергией $\hbar^2k^2/(2\mu)$, в первом приближении можно изобразить волновой функцией

$$|a\rangle = \Phi_{\{\nu_s\}} \exp\{ikr\},$$

а конечное состояние — функцией

$$|b\rangle = \Phi_{\{\nu_s'\}} \exp\{ik'r\}.$$

В борновском приближении вероятность перехода в единицу времени из начального состояния $|a\rangle$ в конечное состояние $|b\rangle$ с направлением волнового вектора нейтрона k' под влиянием возмущения (128,2) равна

$$dP_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|V|a\rangle|^2 d\rho(E_b), \tag{128,6}$$

где

$$\langle b|V|a\rangle = -\frac{2\pi\hbar^2 A}{\mu} \sum_n \exp\{in(k-k')\} \prod_s M_{\nu_s'\nu_s}(n), \tag{128,7}$$

а

$$M_{\nu_s'\nu_s}(n) \equiv \int \exp\left\{i(k-k')e_s\gamma_s F(qn)\sqrt{\frac{2}{MN}}\right\} \varphi_{\nu_s'}\varphi_{\nu_s} d\gamma_s; \tag{128,8}$$

$\frac{d\rho(E_b)}{d\Omega} = \frac{\mu k'}{(2\pi)^3\hbar^2}$ — плотность числа конечных состояний на единицу телесного угла и энергии. Если воспользоваться свойствами нормированных волновых функций гармонического осциллятора, то можно показать [121], что

$$M_{n+\lambda,n}(x) \equiv \int \exp\left(\frac{x\gamma}{2}\right) \varphi_{n+\lambda}\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right) \varphi_n\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right) d\gamma =$$

$$= \frac{\exp\left(\frac{1}{4}x^2\right)}{\sqrt{n!\,(n+\lambda)!}} \sum_\nu \binom{n+\lambda}{\nu+\lambda} \frac{n!}{\nu!} \left(\frac{x^2}{2}\right)^{\nu+\lambda/2}. \tag{128,8a}$$

Матричные элементы (128,8) получаются из (128,8а), если положить

$$x = i(k-k')e_s F(qn)\sqrt{\frac{2\hbar}{MN\omega_s}}.$$

Величина $x \sim N^{-1/2}$, поэтому при больших значениях N в ряду (128,8а) следует сохранять только члены с наименьшими

значениямн x

$$\left.\begin{aligned} M_{\nu_s\nu_s}(\boldsymbol{n}) &= 1-\frac{1}{2}Q_s^2\left(\nu_s+\frac{1}{2}\right)F^2(\boldsymbol{qn});\\ M_{\nu_s+1,\,\nu_s}(\boldsymbol{n}) &= iQ_s\sqrt{\frac{\nu_s+1}{2}}\,F(\boldsymbol{qn});\\ M_{\nu_s-1,\,\nu_s}(\boldsymbol{n}) &= -iQ\sqrt{\frac{\nu_s}{2}}\,F(\boldsymbol{qn}), \end{aligned}\right\} \qquad (128{,}9)$$

где

$$Q_s \equiv (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'_s)\,\boldsymbol{e}_s\sqrt{\frac{2\hbar}{MN\omega_s}}. \qquad (128{,}10)$$

Разделив (128,6) на скорость падающих нейтронов $\frac{\hbar k}{\mu}$ и число ядер в кристалле N, получим эффективное сечение рассеяния в единицу телесного угла, отнесенное к одному ядру,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\frac{\mu^2 k'}{N(2\pi)^2\hbar^4 k}|\langle b|V|a\rangle|^2. \qquad (128{,}11)$$

При упругом рассеянии $k'=k$ и $\nu'_s=\nu_s$. Подставляя (128,7) при этих значениях в (128,11), находим

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega}=\frac{|A|^2}{N}\left|\sum_n \exp\{i\boldsymbol{n}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\}\right|^2 M^2, \qquad (128{,}12)$$

где

$$M^2=\left\{\prod_s M_{\nu_s\nu_s}(\boldsymbol{n})\right\}^2=\left\{\prod_s\left[1-\frac{1}{2}Q_s^2\left(\nu_s+\frac{1}{2}\right)F^2(\boldsymbol{qn})\right]\right\}^2.$$

Учитывая, что при x малом, $1-x\approx e^{-x}$, можно преобразовать последнее выражение к виду

$$M^2=\exp\left\{-\sum_s Q_s^2\left(\nu_s+\frac{1}{2}\right)F^2(\boldsymbol{qn})\right\}.$$

Далее, пользуясь определением функций $F(\boldsymbol{qn})$ (128,5) можно при суммировании по s (напомним, что суммирование по s включает суммирование по всем значениям $\boldsymbol{q}$) объединить попарно члены, отличающиеся только знаком q_s. Тогда, учтя, что

$$F^2_{q_s>0}(\boldsymbol{qn})+F^2_{q_s<0}(\boldsymbol{qn})=1,$$

находим

$$M^2=\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_s Q_s^2\left(\nu_s+\frac{1}{2}\right)\right\}. \qquad (128{,}13)$$

Для сравнения с экспериментальными результатами необходимо усреднить полученное выражение по всем начальным состояниям колебаний решетки. В результате такого усреднения квантовые числа ν_s в (128,13) заменяются на средние значения

$\bar{v}_s = (e^{\hbar\omega_s/T} - 1)^{-1}$, где T — температура кристалла в энергетических единицах.

Итак, эффективное сечение упругого рассеяния нейтронов кристаллом, отнесенное к одному ядру, принимает вид

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{|A|^2}{N}\left|\sum_n \exp\{i\boldsymbol{n}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\}\right|^2 \exp(-2W), \quad (128,14)$$

где

$$W \equiv \frac{1}{4}\sum_s \left(\bar{v}_s + \frac{1}{2}\right) Q_s^2. \quad (128,15)$$

Сравнивая (128,14) с выражением (127,15), полученным в § 127 для случая ядер, закрепленных в узлах решетки, мы убедимся, что учет возможности смещений ядер из их равновесных положений приводит к уменьшению эффективного сечения рассеяния на величину $\exp(-2W)$. Этот множитель зависит от температуры и свойств кристалла.

Для вычисления явного вида W используем упрощенную модель колебаний решетки — модель Дебая, в которой скорость звуковых волн в твердом теле предполагается независимой от поляризации. В этом случае, подставляя в (128,5) значение (128,10), легко выполнить суммирование по поляризациям фононов, так как

$$\sum_j |(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\,\boldsymbol{e}_{qj}|^2 = (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')^2;$$

следовательно,

$$W = \frac{\hbar(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')^2}{4MN}\sum_q \frac{1+2\bar{v}_q}{\omega_q}, \quad (128,16)$$

где $\sum_q$ обозначает суммирование по всем возможным частотам нормальных колебаний. Учитывая, что в объеме V в интервале частот ω, $\omega + d\omega$ содержится $\frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3}$ нормальных колебаний определенной поляризации, можно перейти от суммы к интегралу и написать

$$\sum_q \frac{1+2\bar{v}_q}{\omega_q} = \frac{V}{2\pi^2 c^3}\int_0^{\omega_{\text{макс}}} (1+2\bar{v})\,\omega\, d\omega, \quad (128,17)$$

где $\omega_{\text{макс}}^3 = 6\pi^2 c^3 \frac{N}{V}$ определяется из условия

$$\frac{V}{2\pi^2 c^3}\int_0^{\omega_{\text{макс}}} \omega^2 d\omega = N.$$

Подставляя значение $\bar{v}$ в (128,17), преобразуем (128,16) к виду

$$W = \frac{3\hbar (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')^2}{2M\omega_{\text{макс}}^3}\left[\frac{\omega_{\text{макс}}^2}{4} + \int_0^{\omega_{\text{макс}}} \frac{\omega\, d\omega}{\exp(\hbar\omega/T)-1}\right].$$

При упругом рассеянии $(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')^2 = 4k^2\sin^2(\vartheta/2)$, где ϑ — угол рассеяния. Полагая далее $\hbar\omega_{\text{макс}} = \Theta$ (температура Дебая в энергетических единицах), получим

$$W = \frac{6\hbar^2 k^2 \sin^2\frac{\vartheta}{2}}{M\Theta}\left[\frac{1}{4} + D(x)\right], \qquad (128{,}18)$$

где

$$D(x) \equiv \frac{1}{x^2}\int_0^x \frac{x'\,dx'}{e^{x'}-1}, \quad x = \frac{\Theta}{T}.$$

Легко убедиться, что

$$D(x) \approx \begin{cases} \dfrac{\pi^2}{6}\left(\dfrac{T}{\Theta}\right)^2, & \text{если } T \ll \Theta; \\ \dfrac{T}{\Theta}, & \text{если } T \gg \Theta. \end{cases}$$

Множитель W приводит к ослаблению упругого когерентного рассеяния для всех углов рассеяния $\vartheta \neq 0$. Он возрастает с ростом угла рассеяния, энергии нейтрона и температуры кристалла. При $T = \Theta$ множитель W по порядку величины равен μ/M, где μ — масса нейтрона, а M — масса ядра рассеивателя. Следовательно, для тяжелых ядер $e^{-2W} \approx 1$ и смещение ядер из положения равновесия существенно не влияет на интенсивность когерентного рассеяния.

ГЛАВА XV

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

§ 129. Теория адиабатического приближения

При квантовомеханическом исследовании свойств молекул и твердых тел приходится рассматривать системы, состоящие из электронов и атомных ядер. Так как атомные ядра в десятки и сотни тысяч раз тяжелее электронов, то в среднем они движутся значительно медленнее электронов. В связи с этим возникает возможность приближенного исследования свойств молекул и твердых тел, считая в нулевом приближении ядра покоящимися, а в последующих приближениях учитывать движение ядер методами теории возмущений. Такое приближенное рассмотрение носит название *адиабатического приближения.*

Чтобы понять основные идеи метода адиабатического приближения, рассмотрим систему, состоящую из некоторого числа электронов с массой μ и атомных ядер с массой M. Совокупность координат всех электронов относительно центра инерции всей системы обозначим буквой r, а совокупность координат ядер — буквой R. Оператор Гамильтона, определяющий внутреннее состояние системы, можно записать в виде

$$H = T_R + T_r + V(r; R), \tag{129,1}$$

где

$$T_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}$$

— оператор кинетической энергии электронов (легкие частицы);

$$T_R = -\frac{\hbar^2}{2M}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial R_i^2}$$

— оператор кинетической энергии ядер (тяжелые частицы); $V(r, R)$ — оператор потенциальной энергии взаимодействия между всеми частицами.

Адиабатическое приближение основывается на предположении, что оператор кинетической энергии T_R тяжелых частиц можно рассматривать как малое возмущение. Напомним, что ранее мы обычно считали оператором возмущения часть оператора потенциальной энергии.

Итак, перепишем оператор (129,1) в виде

$$H = H_0 + T_R, \tag{129,1a}$$

где

$$H_0 = T_r + V(r, R). \tag{129,2}$$

Тогда в нулевом приближении, когда масса тяжелых частиц рассматривается бесконечно большой, задача отыскания стационарных состояний системы сводится к решению уравнения Шредингера

$$[H_0 - \varepsilon_n(R)]\,\varphi_n(R, r) = 0 \tag{129,3}$$

для фиксированных значений координат R тяжелых частиц. Индекс n определяет совокупность квантовых чисел, характеризующих стационарное состояние. В каждом таком состоянии, соответствующем определенному значению n, энергия системы $\varepsilon_n(R)$ и волновые функции $\varphi_n(R, r)$ зависят от координат тяжелых частиц R как от параметров. Таким образом, функции $\varphi_n(R, r)$ характеризуют состояния движения легких частиц при фиксированном значении координат R или при бесконечно медленном изменении R (адиабатическое изменение).

Допустим, что мы знаем решения уравнения (129,3) (простейшие случаи решения аналогичных уравнений будут исследованы в следующих параграфах); тогда нахождение стационарных состояний системы с полным оператором Гамильтона (129,1), т. е. решение уравнения

$$(H - E)\,\Psi(R, r) = 0, \tag{129,4}$$

можно искать в виде

$$\Psi(R, r) = \sum_n \Phi_n(R)\,\varphi_n(R, r), \tag{129,5}$$

где $\varphi_n(R, r)$ — собственные функции оператора H_0 адиабатического приближения. Поскольку оператор H_0 может иметь как дискретный, так и непрерывный спектр, то в (129,5) знак $\sum_n$ следует понимать в обобщенном смысле как суммирование по дискретным состояниям и интегрирование по непрерывным состояниям.

Подставляя (129,5) в (129,4) после умножения на $\varphi_m^*(R, r)$ и интегрирования по координатам легких частиц, находим систему уравнений

$$(T_R + \varepsilon_m(R) - E)\,\Phi_m(R) = \sum_n \Lambda_{mn}\Phi_n(R), \tag{129,6}$$

где оператор

$$\Lambda_{mn} = \frac{\hbar^2}{M} \sum_i \int \varphi_m^*(R, r) \frac{\partial}{\partial R_i} \varphi_n(R, r)\, dr \frac{\partial}{\partial R_i} - \\ - \int \varphi_m^*(R, r)\, T_R \varphi_n(R, r)\, dr. \quad (129,7)$$

Система уравнений (129,6) является точной. Если оператор (129,7) можно рассматривать как малый (условия этого будут определены ниже), то систему уравнений (129,6) можно решать методом последовательных приближений. В нулевом (адиабатическом) приближении правая часть уравнения (129,6) заменяется нулем. Таким образом, в адиабатическом приближении система уравнений (129,6) распадается на систему независимых уравнений

$$[T_R + \varepsilon_m(R)]\, \Phi_{m\nu}^0(R) = E_{m\nu}^0 \Phi_{m\nu}^0 \quad (129,8)$$

для каждого состояния движения легкой частицы, определяемого квантовыми числами m. Из (129,8) следует, что движение тяжелых частиц характеризуется потенциальной энергией $\varepsilon_m(R)$, которая соответствует энергии легких частиц уравнения (129,3) при фиксированных положениях тяжелых частиц.

Итак, в адиабатическом приближении волновая функция системы (129, 5) сводится к простому произведению

$$\Psi_{m\nu} = \Phi_{m\nu}^0(R)\, \varphi_m(R, r), \quad (129,9)$$

т. е. каждому состоянию движения легких частиц, определяемому квантовыми числами m, будут соответствовать состояния движения тяжелых частиц, различающиеся квантовыми числами ν.

Адиабатическое приближение оправдывается в том случае, когда решение точного уравнения (129,6) мало отличается от решения уравнения нулевого приближения (129,8). Пользуясь теорией возмущений, можно показать, что условие применимости адиабатического приближения сводится к выполнению неравенства

$$|\langle \Phi_{m\nu}^0 | \Lambda_{mn} | \Phi_{n\nu'}^0 \rangle| \ll |E_{m\nu}^0 - E_{n\nu'}^0|, \quad (129,10)$$

при $m \neq n$ и любых квантовых числах ν и ν'. Для более полного исследования этого неравенства рассмотрим более подробно решения уравнения (129,8). Потенциальная энергия $\varepsilon_m(R)$ этого уравнения является энергией электронов в состоянии m при фиксированных положениях координат ядер. Обозначим через 0 полную совокупность квантовых чисел состояний электронов в системе, соответствующих наименьшей энергии.

Энергия этого состояния $\varepsilon_0(R)$ будет функцией конфигурации ядер R. Равновесная конфигурация ядер R_0 определяется из условия минимума $\varepsilon_0(R)$. Разлагая $\varepsilon_0(R)$ по степеням отклонений от положений равновесия и ограничиваясь квадратичными отклонениями, можно после перехода к нормальным координатам написать в безразмерных координатах ξ_s (§ 33)

$$\varepsilon_0(R) = \varepsilon_0(R_0) + \frac{\hbar}{2}\sum_s \omega_{s0}\xi_s^2, \qquad (129,11)$$

где ω_{s0} — частоты нормальных колебаний у положений равновесия, соответствующие состоянию электронов 0. Если пренебречь в операторе T_R оператором вращения системы как целого, то оператор Гамильтона уравнения (129,8) в состоянии электронов 0 преобразуется к виду

$$T_R + \varepsilon_0(R) \approx \frac{\hbar}{2}\sum_s \omega_{s0}\left(\xi_s^2 - \frac{\partial^2}{\partial\xi_s^2}\right) + \varepsilon_0,$$

где ε_0 — постоянное слагаемое, соответствующее энергии $\varepsilon_0(R)$ при $R = R_0$. Другому состоянию движения электронов с квантовыми числами m будут соответствовать другие равновесные положения ядер. В некоторых из этих состояний минимум энергии $\varepsilon_m(R)$ осуществляется при распаде системы на части. Такие состояния требуют специального исследования. Здесь мы рассмотрим только случаи, при которых переход системы в новое электронное состояние может сводиться только к изменению положений равновесия ядер и изменению частот нормальных колебаний. В этих случаях при разложении $\varepsilon_m(R)$ по степеням отклонений от положений равновесия, соответствующих электронному состоянию 0, в разложении будут присутствовать члены, пропорциональные первым степеням отклонений. Поэтому при малых отклонениях от положений равновесия можно написать

$$T_R + \varepsilon_m(R) \approx \frac{\hbar}{2}\sum_s \omega_{sm}\left[(\xi_s - \xi_{sm})^2 - \frac{\partial^2}{\partial\xi_s^2}\right] + \varepsilon_m, \qquad (129,12)$$

где ε_m — постоянное слагаемое; величины ξ_{sm} определяют смещения положений равновесия при переходе электронов из состояния 0 в состояние m. В состоянии 0 значения $\xi_{s0} = 0$.

Учитывая равенство (129,12), можно преобразовать уравнение, определяющее в адиабатическом приближении движение ядер системы (без учета вращения системы) для электронных состояний m, к виду

$$\left\{\frac{\hbar}{2}\sum_s \omega_{sm}\left[(\xi_s - \xi_{sm})^2 - \frac{\partial^2}{\partial\xi_s^2}\right] - (E^0_{mv} - \varepsilon_m)\right\}\Phi_{mv} = 0. \qquad (129,13)$$

Оператор Гамильтона уравнения (129,13) представляет сумму операторов Гамильтона гармонических осцилляторов с частотами ω_{sm}. Таким образом, состояние системы в адиабатическом приближении характеризуется квантовыми числами m (определяющими состояние движения электронов) и квантовыми числами ν. Последние мы используем для краткого обозначения набора квантовых чисел n_s, каждое из которых указывает состояние гармонического осциллятора, соответствующего нормальному колебанию типа s, т. е.

$$\nu = n_1, n_2, \ldots \equiv \{n_s\}.$$

Энергия системы в состоянии $m\{n_s\}$ будет равна

$$E_{m\{n_s\}} = \varepsilon_m + \hbar \sum_s \omega_{sm}\left(n_s + \frac{1}{2}\right). \qquad (129,14)$$

Волновая функция такого состояния изображается произведением волновых функций отдельных осцилляторов и электронной волновой функции, т. е.

$$|\, m\{n_s\}\rangle = \varphi_m(Rr) \prod_s \chi_{ns}(\xi_s - \xi_{sm}), \qquad (129,15)$$

где $\chi_{ns}(\xi_s - \xi_{sm})$ — волновая функция гармонического осциллятора типа s, в котором колебания совершаются относительно равновесного значения ξ_{sm}.

Для оценки величины матричного элемента

$$\langle \Phi^0_{mv} |\, \Lambda_{mn} \,| \Phi^0_{nv'} \rangle, \qquad (129,16)$$

входящего в неравенство (129,10), отбросим в операторе (129,7) мало существенное слагаемое, содержащее вторые производные электроиных функций по координатам ядер. Пренебрегая далее изменением частот колебаний ядер при переходе электронов в разные состояния, т. е. полагая $\omega_{sm} \approx \omega_s$, можно записать оператор кинетической энергии колебаний ядер в виде

$$T_R \approx -\frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_s \frac{\partial^2}{\partial \xi_s^2};$$

следовательно,

$$\Lambda_{mn} = -\hbar \sum_s \int \varphi^*_m(Rr) \frac{\partial}{\partial \xi_s} \varphi_n(Rr)\, dr \cdot \omega_s \frac{\partial}{\partial \xi_s} =$$

$$= -\hbar \sum_s B_{mn}(s)\, \omega_s \frac{\partial}{\partial \xi_s} + \ldots, \qquad (129,17)$$

где матричный элемент

$$B_{mn}(s) = \left[\int \varphi^*_m(Rr) \frac{\partial}{\partial \xi_s} \varphi_n(Rr)\, dr \right]_{R=R_0}. \qquad (129,18)$$

учитывает изменение волновых функций электронных состояний при изменении положения ядер, соответствующего нормальной координате типа s.

Учитывая равенство (см. (26,16))

$$\frac{\partial}{\partial \xi_s}\chi_{n_s} = \sqrt{\frac{n_s}{2}}\,\chi_{n_s-1} - \sqrt{\frac{n_s+1}{2}}\,\chi_{n_s+1}$$

и $\Phi^0_{n\nu} = \prod_s \chi_{n_s}(\xi_s - \xi_{sn})$, можно записать матричный элемент (129,16) в виде

$$\langle \Phi^0_{m\nu} | \Lambda_{mn} | \Phi^0_{n\nu'} \rangle = -\hbar \sum_s B_{mn}(s)\,\omega_s \left\{ \sqrt{\frac{n_s}{2}}\, M^{mn}_{n_s,\, n_s-1} \prod_{\substack{s' \\ (s' \neq s)}} M^{mn}_{n_{s'},\, n'_{s'}} - \right.$$

$$\left. - \sqrt{\frac{n_s+1}{2}}\, M^{mn}_{n_s,\, n_s+1} \prod_{\substack{s' \\ (s' \neq s)}} M^{mn}_{n_{s'},\, n'_{s'}} \right\}, \qquad (129,19)$$

где

$$M^{mn}_{n_s,\, n'_s} = \int \chi_{n_s}(\xi_s - \xi_{sm})\,\chi_{n'_s}(\xi_s - \xi_{sn})\,d\xi_s. \qquad (129,20)$$

С точностью до членов порядка $(\xi_{sm} - \xi_{sn})^2$ матричные элементы $M^{mn}_{n_s,\, n'_s}$ равны нулю, если $n'_s \neq n_s$, $n_s \pm 1$. При $n'_s = n_s$, $n_s \pm 1$ имеем

$$\left.\begin{aligned} M^{mn}_{n_s n_s} &\cong 1 - \frac{1}{2}\left(n_s + \frac{1}{2}\right)(\xi_{sm} - \xi_{sn})^2; \\ M^{mn}_{n_s,\, n_s+1} &= \sqrt{\frac{n_s+1}{2}}\,(\xi_{sm} - \xi_{sn}); \\ M^{mn}_{n_s,\, n_s-1} &= -\sqrt{\frac{n_s}{2}}\,(\xi_{sm} - \xi_{sn}). \end{aligned}\right\} \qquad (129,21)$$

Если состояния ν' отличаются от состояний ν тем, что $n'_\sigma = n_\sigma + 1$, а все остальные $n'_s = n_s$, то согласно (129,14) (без учета изменения частот)

$$E_{m\nu} - E_{n\nu'} = \varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega_\sigma.$$

При этом матричный элемент (129,19) принимает вид

$$\langle \Phi^0_{m\nu} | \Lambda_{mn} | \Phi^0_{n\nu'} \rangle = \hbar\omega_\sigma B_{mn}(\sigma)\,\frac{n_\sigma + 1}{2}\,(\xi_{\sigma m} - \xi_{\sigma n}).$$

В этом случае неравенство (129,10) сводится к следующему:

$$\left| \hbar\omega_\sigma B_{mn}(\sigma)\,\frac{n_\sigma + 1}{2}\,(\xi_{\sigma m} - \xi_{\sigma n}) \right| \ll |\,\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega_\sigma\,|. \qquad (129,22)$$

Если состояние ν' отличается от ν тем, что $n'_\sigma = n_\sigma - 1$, а все остальные $n'_s = n_s$, то

$$E_{m\nu} - E_{n\nu'} = \varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar\omega_s,$$

а матричный элемент (129,19) имеет вид

$$\langle \Phi^0_{m\nu} | \Lambda_{mn} | \Phi^0_{n\nu'} \rangle = \frac{1}{2} \hbar\omega_\sigma B_{mn}(\sigma)\, n_\sigma (\xi_{\sigma m} - \xi_{\sigma n}).$$

Поэтому неравенство (129,10) можно записать в виде

$$| \hbar\omega_\sigma B_{mn}(\sigma)\, n_\sigma (\xi_{\sigma m} - \xi_{\sigma n}) | \ll | \varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar\omega_\sigma |. \qquad (129{,}23)$$

Из (129,22) и (129,23) следует, что достаточным условием для применимости адиабатического приближения является малость частот колебаний ядер ω_σ по сравнению с частотами, соответствующими электронным состояниям, т. е.

$$\hbar\omega_\sigma \ll | \varepsilon_m - \varepsilon_n |. \qquad (129{,}24)$$

Условие (129,24) является только достаточным, но не необходимым. В некоторых случаях из-за малости $B_{mn}(\sigma)$ и $|\xi_{\sigma m} - \xi_{\sigma n}|$ адиабатические условия (129,10) выполняются и при нарушении условия (129,24).

Для оценки порядка величины энергии электронов в молекулах и энергии колебаний ядер можно воспользоваться следующими простыми качественными рассуждениями. Если линейные размеры молекулы обозначить буквой d, то энергия электронов в молекуле будет порядка

$$\varepsilon \sim \frac{\hbar^2}{\mu d^2}. \qquad (129{,}25)$$

Энергия колебаний ядер $E_{\text{кол}} = \hbar\sqrt{k/M}$, где k — коэффициент упругости, определяющий потенциальную энергию колебаний ядер. Поскольку потенциальной энергией для колебаний ядер является (см. (129,8)) энергия электронов, то

$$k = \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial R^2}\right)_{R=R_0} \sim \frac{\varepsilon}{d^2},$$

следовательно,

$$E_{\text{кол}} = \hbar\sqrt{\frac{\varepsilon}{Md^2}} \approx \frac{\hbar^2}{d^2\sqrt{\mu M}} \approx \sqrt{\frac{\mu}{M}}\,\varepsilon. \qquad (129{,}26)$$

При многих вычислениях с волновыми функциями адиабатического приближения используются не функции (129,9), а функции

$$\Psi^0_{m\nu} = \Phi^0_{m\nu}(R)\, \varphi_m(r, R_0),$$

где R_0 соответствует равновесной конфигурации ядер. Такое приближение возможно лишь в том случае, когда среднее значение амплитуды нулевых колебаний $\sqrt{\langle x^2\rangle}$ около положения равновесия значительно меньше размеров молекулы. Согласно (26,19), $\langle x^2\rangle \approx \frac{\hbar}{M\omega} = \frac{\hbar^2}{ME_{\text{кол}}}$. Подставляя в это выражение значения (129,26) и (129,25), находим

$$\eta \equiv \frac{\sqrt{\langle x^2\rangle}}{d} \approx \left[\frac{\mu}{M}\right]^{1/4} \ll 1.$$

В работе Борна и Оппенгеймера [122] энергия молекулы вычислялась в виде ряда по степеням малого параметра η. Энергия электронов имеет нулевой порядок по отношению к η; энергия колебаний ядер пропорциональна η^2. Энергия вращения молекулы пропорциональна η^4, так как, согласно (129,25),

$$E_{\text{вр}} \sim \frac{\hbar^2}{Md^2} = \frac{\mu}{M}\frac{\hbar^2}{\mu d^2} \approx \frac{\mu}{M}\varepsilon.$$

§ 130. Молекула водорода

Перейдем к исследованию уравнения (129,3), определяющего энергию электронов в молекуле при фиксированных значениях координат ядер (адиабатическое приближение). В качестве примера рассмотрим простейшую молекулу — молекулу водорода, состоящую из двух ядер A и B, находящихся на расстоянии R, и двух электронов 1, 2 (рис. 26). Оператор Гамильтона молекулы (без учета движения ядер и спин-орбитального взаимодействия) можно записать в виде

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2\left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right], \tag{130,1}$$

где индексы 1 и 2 относятся к электронам, а индексы A и B относятся к ядрам.

Предположим, что атомы находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга. Тогда задача о решении уравнения

$$[H_0 - \varepsilon(R)]\varphi(R, 1, 2) = 0, \tag{130,2}$$

определяющего стационарные состояния системы при фиксированном положении ядер, может быть решена методом теории возмущений. К молекуле водорода этот метод впервые был применен Гайтлером и Лондоном [123].

В методе Гайтлера — Лондона волновая функция молекулы в нулевом приближении строится из волновых функций изолированных атомов. Энергия системы в первом приближении определяется средним значением оператора H_0 в состоянии, соответствующем волновым функциям нулевого приближения. Волновая функция основного состояния молекулы образуется из волновых функций основного ($1s$) состояния атомов водорода. При выборе волновой функции нулевого приближения надо учесть симметрию волновой функции, следующую из одинаковости электронов. Двум возможным спиновым состояниям электронов: синглетному (s) и триплетному (t) — соответствует два типа координатных функций

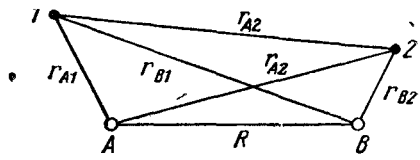


Рис. 26. Условное обозначение расстояний между электронами 1 и 2 и ядрами A и B в молекуле водорода.

$$\varphi_s = [2(1+S^2)]^{-1/2}\{\psi_A(1)\,\psi_B(2)+\psi_A(2)\,\psi_B(1)\}, \qquad (130,3)$$

$$\varphi_t = [2(1-S^2)]^{-1/2}\{\psi_A(1)\,\psi_B(2)-\psi_A(2)\,\psi_B(1)\}, \qquad (130,4)$$

где

$$\left.\begin{aligned}&\psi_A(1)=(\pi a^3)^{-1/2}\exp\left(-\frac{r_{A1}}{a}\right);\quad \psi_B(2)=(\pi a^3)^{-1/2}\exp\left(-\frac{r_{B2}}{a}\right);\\ &\psi_A(2)=(\pi a^3)^{-1/2}\exp\left(-\frac{r_{A2}}{a}\right);\quad \psi_B(1)=(\pi a^3)^{-1/2}\exp\left(-\frac{r_{B1}}{a}\right);\end{aligned}\right\} \qquad (130,5)$$

$a=\hbar^2/(\mu e^2)$ — атомная единица длины;

$$S=\int \psi_A(1)\,\psi_B(1)\,d\tau=\frac{1}{\pi a^3}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{r_{A1}+r_{B1}}{a}\right)d\tau \qquad (130,6)$$

— интеграл перекрывания волновых функций.

Значение S легко вычисляется путем перехода к эллиптическим координатам

$$\mu=\frac{r_{A1}+r_{B1}}{R},\quad \nu=\frac{r_{A1}-r_{B1}}{R},\quad \varphi, \qquad (130,7)$$

где φ — угол поворота вокруг прямой, соединяющей оба ядра. Элемент объема в этих координатах имеет вид

$$d\tau=\frac{R^3}{8}(\mu^2-\nu^2)\,d\mu\,d\nu\,d\varphi.$$

Интегрирование должно проводиться в пределах

$$1\leqslant\mu\leqslant\infty,\quad -1\leqslant\nu\leqslant 1,\quad 0\leqslant\varphi\leqslant 2\pi.$$

Переходя к координатам μ, ν, φ, можно (130,6) преобразовать к виду

$$S=\frac{\rho^3}{8\pi}\int_1^\infty e^{-\rho\mu}\,d\mu\int_{-1}^{1}(\mu^2-\nu^2)\,d\nu\int_0^{2\pi}d\varphi=\left(1+\rho+\frac{\rho^2}{3}\right)e^{-\rho}, \quad (130\,8)$$

где $\rho=R/a$. При вычислении (130,8) мы использовали значения интеграла

$$\int_1^\infty \mu^n e^{-\rho\mu}\,d\mu=\frac{n!\,e^{-\rho}}{\rho^{n+1}}\sum_{k=0}^{n}\frac{\rho^k}{k!}\equiv D_n(\rho). \quad (130,9)$$

Для вычисления энергии системы в синглетиом и триплетном спиновых состояниях в первом приближении теории возмущений надо вычислить соответственно интегралы

$$\mathscr{E}_s=\int\varphi_s H_0\varphi_s\,d\tau \quad \text{и} \quad \mathscr{E}_t=\int\varphi_t H_0\varphi_t\,d\tau.$$

Подставляя в эти выражения (130,1), (130,3) и (130,4) и учитывая, что волновые функции (130,1) являются собственными функциями операторов изолированных атомов, соответствующими энергии E_{1s}, например

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{e^2}{r_{A1}}\right)\psi_A(1)=E_{1s}\psi_A(1),$$

получим

$$\Delta\mathscr{E}_s=\mathscr{E}_s-2E_{1s}=\frac{Q+A}{1+S^2}, \quad \Delta\mathscr{E}_t=\mathscr{E}_t-2E_{1s}=\frac{Q-A}{1-S^2}, \quad (130,10)$$

где

$$Q=\int\psi_A^2(1)\,\psi_B^2(2)\left[\frac{e^2}{r_{12}}-\frac{e^2}{r_{B1}}-\frac{e^2}{r_{A2}}\right]d\tau+\frac{e^2}{R}=$$

$$=-\int\psi_A^2(1)\frac{e^2}{r_{B1}}\,d\tau_1-\int\psi_B^2(2)\frac{e^2}{r_{A2}}\,d\tau_2+$$

$$+\int\psi_A^2(1)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_B^2(2)\,d\tau+\frac{e^2}{R}. \quad (130,11)$$

Первый интеграл в этом выражении определяет среднее значение кулоновского взаимодействия ядра атома B с электроном 1, создающим «электронную плотность» $\rho_A(1)=-e\psi_A^2(1)$ без учета корреляции, обусловленной симметрией волновых функций (130,3) и (130,4). Второй интеграл определяет соответствующее взаимодействие электрона 2 с ядром атома A. Численно этот интеграл равен первому интегралу. Третий интеграл в (130,11) определяет кулоновское взаимодействие обоих электронов (также без учёта корреляции). Последний член соответствует отталкиванию ядер. В целом величину Q называют *интегралом кулоновского взаимодействия*.

Энергию взаимодействия, определяемую интегралом

$$A = \int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\left[\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}}\right]\psi_A(2)\,\psi_B(1)\,d\tau =$$

$$= \frac{e^2S^2}{R} + \int \psi_A(1)\,\psi_B(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_A(2)\,\psi_B(1)\,d\tau -$$

$$- S\int \psi_A(1)\,\frac{e^2}{r_{B1}}\,\psi_B(1)\,d\tau_1 - S\int \psi_B(2)\,\frac{e^2}{r_{A2}}\,\psi_A(2)\,d\tau_2, \quad (130{,}12)$$

принято называть *обменной энергией*, так как она соответствует части кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами, связанной с корреляцией в движении электронов, возникающей из-за симметризации волновых функций в соответствии с принципом Паули.

Интегралы Q и A являются функциями расстояния между ядрами. На рис. 27 изображена зависимость энергий $\Delta\mathscr{E}_s$ и $\Delta\mathscr{E}_t$ в эВ как функций расстояния между ядрами (в атомных единицах $\rho = R/a$). Из рис. 27 следует, что при сближении атомов водорода в синглетном спиновом состоянии (антипараллельные спины) происходит уменьшение энергии вплоть до расстояний $R_0 = 1{,}51a$, после чего при дальнейшем уменьшении расстояния наступает резкое увеличение энергии. При сближении атомов водорода в триплетном состоянии (параллельные спины) энергия $\Delta\mathscr{E}_t$ монотонно увеличивается, что соответствует отталкиванию между атомами.

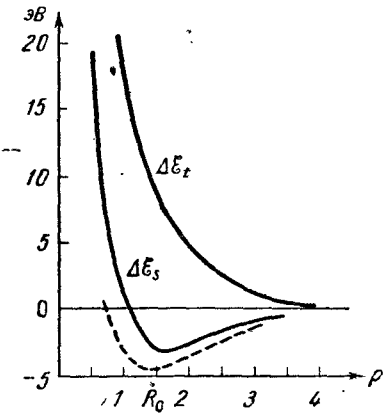


Рис. 27. Зависимость энергии системы, состоящей из двух атомов водорода для двух спиновых состояний: $\Delta\mathscr{E}_t$ — триплетное спиновое состояние; $\Delta\mathscr{E}_s$ — синглетное спиновое состояние. Штрихами показана экспериментальная кривая для синглетного спинового состояния.

Итак, образование молекулы из атомов водорода возможно только в синглетном спиновом состоянии. Равновесное расстояние между ядрами R_0 в стабильной молекуле должно соответствовать минимуму энергии $\Delta\mathscr{E}_s$. На основе теории возмущений Гайтлер и Лондон получили для R_0 значение $1{,}51a_0 \approx 0{,}80$ Å. Экспериментальное значение $R_0 = 0{,}7395$ Å. Таким образом, согласие между экспериментальным и теоретическим значениями довольно плохое. Это связано с тем, что теория возмущений применима только для расстояний $R > R_0$. Однако качественные особенности взаимодействия между атомами водорода в синглетном и триплетном спиновом состояниях передаются

правильно. Значительно лучшее согласие теории и эксперимента можно получить на основе вариационных методов. Наиболее простые вычисления были выполнены Вангом [124]. Для вычисления энергии основного состояния молекулы водорода Ванг использовал выражение типа (130,3), в котором функции ψ_A и ψ_B соответствовали не функциям основного состояния атома водорода с зарядом ядра $Z = 1$, а функциям основного состояния атома с зарядом Z, который рассматривался как вариационный параметр и определялся из условия минимума энергии при фиксированном расстоянии между ядрами. Для равновесного расстояния между ядрами Ванг получил значение $R_0 = 0{,}76$ Å, что уже лучше согласуется с экспериментальным значением, указанным выше. Вариационный параметр Z соответствовал значению 1,166. Путем выбора более сложных пробных функций (содержащих 13 вариационных параметров) Джеймсу и Кулиджу [125] удалось значительно улучшить согласие теории с экспериментом.

Разное взаимодействие атомов водорода в синглетном и триплетном спиновых состояниях качественно легко понять, исходя из анализа координатных волновых функций (130,3) и (130,4). Координатная функция (130,4), соответствующая триплетному спиновому состоянию, имеет узел в плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей ядра и расположенной посредине между ними, так как в этой плоскости $\psi_A(1)\psi_B(2) = \psi_A(2)\psi_B(1)$. Наоборот, функция (130,3), соответствующая синглетному спиновому состоянию, имеет наибольшее значение в этой плоскости. Таким образом, в синглетном спиновом состоянии (при $\rho \sim 1$) велика вероятность пребывания электронов между двумя ядрами. Электрическое притяжение между электронами и ядрами приводит к связанному состоянию. На расстояниях $R < a$ электроны не могут находиться между ядрами даже в синглетном состоянии, поэтому наблюдается отталкивание. В триплетном спиновом состоянии вероятность нахождения электронов между ядрами мала для всех не очень больших расстояний, поэтому наблюдается отталкивание, экспоненциально убывающее с расстоянием.

Разные свойства синглетного и триплетного состояний количественно определяются значениями «обменного» интеграла A. Из вида этого интеграла (130,12) непосредственно следует, что его подынтегральное выражение отлично от нуля только в тех точках пространства, где произведение функций $\psi_A(1)\psi_B(1)$ и $\psi_A(2)\psi_B(2)$ отлично от нуля, т. е. в области «перекрывания» электронных волновых функций обоих атомов. Поскольку значения волновых функций экспоненциально убывают на больших расстояниях, то на больших расстояниях значение A экспоненциально уменьшается с расстоянием.

Рассмотрим количественные значения интегралов Q и A в теории Гайтлера и Лондона. Подставляя явный вид волновых функций (130,5) в (130,11) и учитывая равенство двух первых интегралов, получаем

$$Q = -\frac{2e^2}{\pi a^3}\int \frac{\exp\left(-\frac{2r_{A1}}{a}\right)}{r_{B1}}\,d\tau_1 + \int \frac{\psi_A^2(1)\,e^2\psi_B^2(2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 + \frac{e^2}{R}. \quad (130,13)$$

Вычисление первого интеграла в этом выражении легко выполнить путем перехода к эллиптическим координатам (130,7). Тогда

$$\int \frac{\exp\left(-\frac{2}{a}r_{A1}\right)}{r_{B1}}\,d\tau_1 = \frac{\pi R^2}{2}\left\{\int_1^\infty \mu e^{-\rho\mu}\,d\mu \int_{-1}^{1} e^{-\rho\nu}\,d\nu + \int_1^\infty e^{-\rho\mu}\,d\mu \int_{-1}^{1} \nu e^{-\rho\nu}\,d\nu\right\}.$$

Интегралы по μ в этом выражении являются частными случаями (130,9), а интегралы по ν являются частными случаями интеграла

$$\int_{-1}^{1} \nu^n e^{-\rho\nu}\,d\nu = (-1)^{n+1} D_n(-\rho) - D_n(\rho), \quad (130,14)$$

где $D_n(\rho)$ определено (130,9). Используя эти значения, находим окончательно

$$\int \frac{\exp\left(-\frac{2}{a}r_{A1}\right)}{r_{B1}}\,d\tau_1 = \frac{\pi a^3}{R}\{1 - e^{-2\rho}(1+\rho)\}. \quad (130,15)$$

Чтобы освободиться от шестикратного интегрирования при вычислении среднего кулоновского взаимодействия между электронами, можно провести преобразование

$$\int \frac{\psi_A^2(1)\,e^2\psi_B^2(2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 = \int \rho_A(1)\,V_B(1)\,d\tau_1, \quad (130,16)$$

где

$$\rho_A(1) = -e\psi_A^2(1); \quad V_B(1) = -\int \frac{e}{r_{12}}\psi_B^2(2)\,d\tau_2$$

— потенциал, создаваемый в точке 1 электроном 2, находящимся около ядра B, т. е. потенциал, создаваемый плотностью электронов $\rho_B(2) = -e\psi_B^2(2)$, поэтому значение $V_B(1)$ можно определить с помощью уравнения Пуассона $\nabla^2 V = -4\pi\rho$. После определения V интеграл (130,16) легко вычисляется. Таким образом получаем полное выражение для кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами в молекуле водорода

$$Q = \frac{e^2}{a\rho}e^{-2\rho}\left(1 + \frac{5}{8}\rho - \frac{3}{4}\rho^2 - \frac{1}{6}\rho^3\right).$$

В обменном интеграле вычисление двух последних слагаемых просто выполняется переходом к эллиптическим координатам (130,7). Вычисление второго

слагаемого является очень громоздким. Оно было сделано Сугиура [126], который для значения A получил следующее выражение:

$$A=\frac{e^2}{a}\left\{\frac{S^2}{\rho}\left(1+\frac{6}{5}[C+\ln\rho]\right)+e^{-2\rho}\left[\frac{11}{8}+\frac{103}{20}\rho+\frac{49}{15}\rho^2+\frac{11}{15}\rho^3\right]+\right.$$
$$\left.+\frac{6M}{5\rho}[M\,\mathrm{Ei}(-4\rho)-2S\,\mathrm{Ei}(-2\rho)]\right\},$$

где $C=0{,}57722$ — постоянная Эйлера; $\mathrm{Ei}(x)\equiv-\int\limits_{-x}^{\infty}\frac{e^{-\xi}}{\xi}d\xi$ — интегральный логарифм; $M=e^{\rho}\left(1-\rho+\frac{1}{3}\rho^2\right)$.

Интеграл A имеет отрицательное значение при $R>R_0$, интеграл Q имеет вообще малое положительное значение, и только в области некоторых значений R этот интеграл имеет малое отрицательное значение. Поэтому $Q+A$ отрицательно при $R>R_0$, а $Q-A$ положительно.

Как было указано выше, возможность образования связи между атомами водорода в синглетном спиновом состоянии (антипараллельные спины) и их отталкивание в триплетном спиновом состоянии обусловлены разным характером корреляции в движении электронов в этих состояниях. Хотя эта корреляция зависит от взаимной ориентации спинов электронов, она не обусловлена непосредственным взаимодействием магнитных моментов электронов. Энергия такого взаимодействия намного меньше обменной энергии. Для образования химической связи необходимо, чтобы координатная функция была симметричной относительно перестановки пространственных координат электронов. В этом случае повышается вероятность пребывания электронов между ядрами, что и приводит к устойчивой молекуле. О том, что непосредственное взаимодействие между спинами двух электронов практически не играет роли в образовании химической связи, свидетельствует возможность образования такой связи только одним электроном. Такой случай наблюдается в ионе молекулы водорода H_2^+, состоящем из двух ядер с зарядом $Z=1$ и одного электрона. В адиабатическом приближении, т. е. при фиксированном расстоянии R между ядрами, электрон движется в аксиальном поле, создаваемом обоими ядрами A и B. В этом приближении оператор Гамильтона

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2-\frac{e^2}{r_{A1}}-\frac{e^2}{r_{B1}}+\frac{e^2}{R},$$

где r_{A1} и r_{B1} — расстояния электрона от ядер A и B соответственно. Энергия электрона как функция расстояния R может

быть определена на основе вариационного принципа

$$\delta \int \varphi^* [H - \varepsilon(R)] \varphi \, d\tau = 0. \qquad (130,17)$$

Для вычисления энергии основного состояния в качестве простейшей пробной функции выберем линейную комбинацию волновых функций электрона, движущегося независимо в поле ядра A и ядра B, т. е. положим

$$\varphi = \alpha\psi_A(1) + \beta\psi_B(1), \qquad (130,18)$$

где функции $\psi_A(1)$ и $\psi_B(1)$ определены (130,5).

Подставляя (130,18) в (130,17), мы убедимся, что вычисление значений вариационных параметров α и β сводится к решению системы двух однородных уравнений

$$\left.\begin{aligned} (V_{AA} + \zeta)\alpha + (V_{AB} + \zeta S)\beta = 0, \\ (V_{BA} + \zeta S)\alpha + (V_{BB} + \zeta)\beta = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (130,19)$$

где значение S совпадает с (130,8),

$$\zeta = \varepsilon(R) - E_{1s} - \frac{e^2}{R},$$

$$\left.\begin{aligned} V_{BB} = V_{AA} = e^2 \int \frac{\psi_A^2(1)}{r_{B1}} d\tau = \frac{e^2}{a\rho}[1 - (1+\rho)e^{-2\rho}], \\ V_{BA} = V_{AB} = e^2 \int \frac{\psi_A(1)\psi_B(1)}{r_{A1}} d\tau = \frac{e^2}{a}(1+\rho)e^{-\rho}, \quad \rho = \frac{R}{a}. \end{aligned}\right\} \qquad (130,20)$$

Решая систему уравнений (130,19), находим при учете нормировки функции (130,18), что

$$\left.\begin{aligned} \zeta = -\frac{V_{AA} + V_{AB}}{1+S}, \quad \text{если} \quad \alpha = \beta = [2(1+S)]^{-1/2}, \\ \zeta = -\frac{V_{AA} - V_{AB}}{1-S}, \quad \text{если} \quad \alpha = -\beta = [2(1-S)]^{-1/2}. \end{aligned}\right\} \qquad (130,21)$$

Поскольку $V_{AB} > 0$, то меньшая энергия системы соответствует состоянию, при котором $\alpha = \beta$, и нормированная функция имеет вид

$$\varphi_s = [2(1+S)]^{-1/2}(\psi_A + \psi_B).$$

Этому состоянию в нашем приближении соответствует энергия

$$\varepsilon(R) = E_{1s} + \frac{e^2}{R} - \frac{V_{AA} + V_{AB}}{1+S}.$$

Подставляя значения (130,20), находим

$$\varepsilon(R) = E_{1s} + \frac{e^2}{R}\frac{(1+\rho)e^{-2\rho} + \left(1-\frac{2}{3}\rho^2\right)e^{-\rho}\cdot}{1+\left(1+\rho+\frac{1}{3}\rho^2\right)e^{-\rho}}. \qquad (130,22)$$

Из этой формулы следует, что при $\rho < 2{,}5$ ядра отталкиваются друг от друга, а при $\rho > 2{,}5$ имеется притяжение.

Второе решение (130,21) системы уравнений (130,19), соответствующее функции

$$\varphi_t = [2(1-S)]^{-1/2}(\psi_A - \psi_B), \qquad (130,23)$$

приводит к отталкиванию между ядрами на всех расстояниях. Качественно это отталкивание связано с тем, что в состоянии (130,23) мала вероятность пребывания электрона между ядрами.

Минимум энергии (130,22) соответствует значению $\rho = 2{,}5$, следовательно, $R_0 = 2{,}5a \approx 1{,}32$ Å. Экспериментальное значение $R_0 = 1{,}06$ Å. Согласие с экспериментом значительно улучшается, если в пробной функции (130,18), наряду с вариационными параметрами α и β, ввести третий параметр — эффективный заряд Z^* ядер молекулы, т. е. положить

$$\psi = \left(\frac{Z^*}{\pi a^3}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{Z^* r}{a}\right).$$

В случае ядер с зарядом $Z > 1$ один электрон не в состоянии обеспечить устойчивое связанное состояние.

Химическая связь между ядрами водорода может быть осуществлена не только электроном, но и другими частицами с отрицательным электрическим зарядом. Например, большой интерес представляют образования — *мюонные*, или *мю-мезонные*, *молекулы*, состоящие из двух ядер водорода и отрицательного мюона. Мюоны являются неустойчивыми частицами (распадаются на электрон и два нейтрино) с средним временем жизни около 10^{-6} с. В течение этого времени мюон может удерживать два ядра водорода, образуя мюонную молекулу. Поскольку масса мюона в 207 раз больше массы электрона, то энергия такой мюонной молекулы как функция расстояния между ядрами будет определяться формулой (130,22), если в ней заменить атомную единицу длины a значением $a_\mu = \frac{\hbar^2}{m_\mu e^2} = \frac{a}{207}$. Следовательно, расстояние между ядрами, соответствующее минимуму энергии $R_0 = 2{,}5a_\mu \approx 6{,}4\cdot 10^{-11}$ см. Таким образом, отрицательный мюон компенсирует электрическое отталкивание между ядрами и значительно сближает их. Если мюонная молекула образована из ядра обычного водорода и дейтерия, то такое сближение приведет к ядерной реакции с образованием ядра He_3 и выделением энергии $\sim 5{,}4$ Мэв. Следовательно, мюоны могут играть роль катализатора в указанной ядерной реакции. Это явление впервые было исследовано Альварецом с сотрудниками в 1956 г.

§ 131. Элементарная теория химических сил

Выяснение природы химической связи между атомами является одной из основных задач квантовой химии. На основании ряда экспериментальных данных было установлено, что во многих химических соединениях (соли и основания) составные части молекулы представляют собой совокупность положительных и отрицательных ионов, между которыми действуют электростатические силы притяжения. Если ввести эмпирически подбираемый объем иона, т. е. некоторое расстояние, начиная с которого притяжение между противоположно заряженными ионами переходит в отталкивание, то можно на основе классической теории (теория Косселя) объяснить некоторые особенности так называемой *ионной*, или *гетерополярной*, *химической связи*. Однако эта классическая теория использовала ряд представлений (электронное сродство, размеры ионов), которые не могли быть объяснены на основе классической теории.

Анализ многочисленных экспериментальных данных о химических соединениях показал, что химические свойства атомов определяются конфигурацией внешних электронов атома. Все атомы инертных газов (He, Ar, Ne, Kr, ...), не вступающих в основном состоянии в химические соединения с другими атомами, имеют в этом состоянии полностью заполненные электронные оболочки. Внешние электронные слои в таких атомах (см. § 77) соответствуют электронным конфигурациям $(ns)^2$ и $(np)^6$.

Образование ионов, постулируемое в теории Косселя, связано с перестройкой электронной оболочки атомов, вступающих в химическое соединение. Электрон (или несколько электронов) одного атома переходит к другому атому таким образом, чтобы образовались ионы, имеющие устойчивую электронную конфигурацию, близкую к структуре инертных газов. Такая перестройка осуществляется в том случае, когда она связана с выделением энергии при образовании молекулы. Атомы металлов обычно образуют положительные ионы, отдавая электроны атомам металлоидов.

Валентность атома в молекуле с ионными связями определяется числом электронов, которые он отдает (положительная валентность) другим атомам молекулы, или приобретает от них (отрицательная валентность). Однако ярко выраженными металлическими и металлоидными свойствами обладает меньшая часть элементов периодической системы Менделеева. Поэтому бо́льшую часть химических соединений нельзя объяснить на основе представления об ионной связи. Химические связи наблюдаются и между одинаковыми атомами, о чем свидетельствует наличие устойчивых молекул H_2, O_2, N_2 и др. Химическая связь,

не сопровождающаяся заметным смещением электронов одного атома к другому, получила название *гомеополярной* или *ковалентной связи*. Простейшим примером ковалентной связи является связь атомов в молекуле водорода (см. § 130).

Ковалентные взаимодействия обладают свойством насыщения и пространственной направленности. Вследствие больших математических трудностей, возникающих при рассмотрении многоэлектронной задачи, в настоящее время еще не построена удовлетворительная количественная теория гомеополярной связи в сложных молекулах. Однако качественные особенности таких взаимодействий легко можно объяснить на основе простых модельных представлений, базирующихся на распространении теории молекулы водорода на случай сложных молекул. Рассмотрим такие закономерности на отдельных примерах.

а) Свойство насыщения химических сил. Рассмотрим вначале простейший пример — взаимодействие атома водорода с атомом гелия, находящимся в основном состоянии. В основном состоянии атома гелия оба электрона находятся в состоянии $1s$ (такие состояния будем для краткости называть одночастичными координатными состояниями) и имеют противоположно направленные спины. Пары электронов атома, занимающие одно одночастичное координатное состояние и имеющие противоположные спины, называются в квантовой химии *спаренными электронами*. Обозначим спаренные электроны, входящие в состав атома гелия, цифрами 1 и 2, а электрон атома водорода цифрой 3. Система, состоящая из атома водорода и атома гелия в основном состоянии будет иметь спин, равный $^1/_2$; спиновая волновая функция такого состояния соответствует схеме Юнга , т. е. она антисимметрична относительно перестановки спиновых переменных электронов 1 и 2, входящих в атом гелия, и симметрична относительно перестановки электрона 3 атома водорода только с одним из электронов атома гелия, имеющим такую же ориентацию спина. Чтобы полная функция системы была антисимметрична относительно перестановки любой пары электронов, симметрия ее координатной функции должна определяться схемой Юнга , т. е. эта функция должна быть антисимметрична относительно перестановки пространственных координат электрона атома водорода и одного из электронов атома гелия. Как было показано в § 130, в этом случае между атомами должно наблюдаться отталкивание, так как корреляция в движении электронов взаимодействующих атомов такова, что они реже попадают в об-

ласть между ядрами атомов. Разность энергии системы по отношению к изолированным атомам можно приближенно записать в виде

$$2Q - A,$$

где Q — кулоновское, а A — обменное взаимодействие. Так как $A < 0$, то $2Q - A > 0$ для всех расстояний. Следовательно, в системе нет связанных состояний.

Система, состоящая из двух атомов гелия (в их основном состоянии), описывается координатной волновой функцией, которая является антисимметричной относительно перестановки пространственных координат электронов из одного атома в другой (переставляться без изменения суммарного спина каждого атома могут только электроны, которые имеют параллельные спины). Поэтому два атома гелия отталкивают друг друга.

Такими же рассуждениями можно убедиться, что взаимодействие любой пары «спаренных» электронов атома с электронами другого атома всегда приводит к отталкиванию. В связи с этим атомы инертных газов, находясь в своих нормальных состояниях, не обнаруживают химической активности.

Итак, электроны любого атома в каждом его квантовом состоянии можно разделить на две группы: *валентные* («неспаренные») *электроны* внешних электронных оболочек, занимающие «координатные состояния» по одному, и все остальные «спаренные» электроны, не участвующие в образовании ковалентной химической связи. Число внешних неспаренных электронов в данном состоянии атома определяет его *химическую валентность*. Валентность атома зависит от его квантового состояния (см. ниже).

Два электрона молекулы водорода, образующие ковалентную связь в синглетном спиновом состоянии, также являются «спаренными» электронами, поэтому их взаимодействие с электроном и ядром другого атома водорода приводит к отталкиванию. Таким образом, качественно можно объяснить свойство насыщения ковалентных химических связей между атомами. Можно образно сказать, что каждая ковалентная связь между атомами образуется при «спаривании» их валентных электронов. После «спаривания» электроны не могут образовывать новые химические ковалентные связи. Квантовая механика, следовательно, в некотором смысле оправдывает принятое в химии изображение молекул как совокупности атомов, соединенных локализованными валентными линиями.

б) Направленные валентности атомов. На основании анализа экспериментальных данных русский химик Бутлеров уже в 1861 г. ввел понятие о химической структуре

молекулы, т. е. об определенном пространственном расположении атомов в молекуле. Например, в молекуле H_2O атомы располагаются в виде треугольника, а в молекуле CO_2 атомы располагаются по прямой линии, в центре которой находится атом углерода. Для объяснения химической структуры молекул необходимо было допустить, что химические валентности атомов обладают определенной направленностью. Квантовая механика дает простое качественное объяснение направленных валентностей атомов.

Естественно, что можно говорить о направленных валентностях только в том случае, когда атом обладает двумя или бо́льшим числом валентных электронов. Рассмотрим простейшие примеры. Атом азота в основном состоянии имеет конфигурацию $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$, 4 электрона, находящихся на оболочках $1s$ и $2s$, попарно спарены и не участвуют в химической связи. Оболочка $2p$ имеет три разных координатных состояния, которые можно обозначить p_x, p_y, p_z. Три электрона, по одному в каждом из этих состояний, являются валентными электронами. Угловое распределение этих электронов определяется квадратами модулей волновых функций, нормированных к единице на сфере единичного радиуса:

$$\left.\begin{aligned} |p_z\rangle &= Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta; \\ |p_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{11} + Y_{1-1}] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi, \\ |p_y\rangle &= \frac{-i}{\sqrt{2}}[Y_{11} - Y_{1-1}] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi. \end{aligned}\right\} \qquad (131,1)$$

Можно убедиться, что направления, в которых наблюдаются максимальные вероятности пространственного распределения электронов в состояниях (131,1), образуют между собой прямые углы. Естественно, что направления химических связей, образуемых этими электронами, также образуют прямые углы, так как при сближении атомов в этих направлениях волновые функции перекрываются наиболее сильно.

Опыт показывает, что молекула NH_3 действительно имеет пирамидальное строение, при этом углы между направлениями NH образуют $107°18'$. Несколько большее значение угла, по сравнению с теоретическим значением $90°$, легко объяснить эффектом взаимного отталкивания атомов водорода, лежащих в основании пирамиды.

Электронная конфигурация атома фосфора записывается в виде $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^3$. Следовательно, атом фосфора

имеет три валентных электрона в состояниях, характеризуемых угловыми функциями (131,1). Поэтому валентные направления должны составлять угол 90°. Опыт показывает, что в химическом соединении PH_3 углы между связями P—H составляют 93° 18′. Три валентных направления под прямым углом имеют и атомы мышьяка, сурьмы, висмута, так как три их валентных электрона относятся к конфигурации $(np)^3$.

Атомы кислорода и серы имеют соответственно электронные конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ и $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^4$. Из четырех внешних электронов, находящихся в трех p-состояниях, два обязательно спарены.

Следовательно, эти атомы имеют по два валентных электрона, которые находятся в двух состояниях типа (131,1). Поэтому две валентности этих атомов образуют между собой угол 90°. Опыт показывает, что в соединениях H_2O и H_2S валентные углы составляют соответственно 104° 27′ и 92° 12′.

Не всегда, однако, валентные состояния атома определяются так просто, как в рассмотренных выше случаях. При образовании химического соединения обычно происходит перестройка электронной оболочки атома, поэтому валентное состояние атома в химическом соединении отличается от состояния изолированного атома. Рассмотрим в качестве примера атом углерода. Изолированный атом углерода имеет конфигурацию $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, которая соответствует двухвалентному атому. В химических соединениях углерод выступает как четырехвалентный атом. Таковы, например, соединения CH_4, CCl_4, $C(CH_3)_4$ и многие другие. Четыре валентности, наблюдаемые в этих соединениях, совершенно эквивалентны и направлены от атома углерода под углом 109°28′ друг к другу.

Такие углы образуются между линиями, проведенными из центра к четырем вершинам тетраэдра, поэтому часто говорят, что валентные направления атома углерода образуют тетраэдрические углы между собой.

Кристалл алмаза также представляет собой гигантскую молекулу, у которой каждый атом углерода соединен с четырьмя соседними атомами углерода ковалентными связями, образующими тетраэдрические углы между собой.

Легко дать теоретическое объяснение такой валентности атома углерода, если учесть, что энергии $2s$- и $2p$-состояний в атоме углерода мало отличаются друг от друга.

Поэтому валентные состояния атома углерода $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$ образуются при перестройке электронной оболочки и соответствуют не четырем функциям $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$, а их четырем линейным комбинациям, взаимно ортогональным между собой. Легко убедиться, что такими функциями, нормированными

на сфере единичного радиуса, являются

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1 &= \tfrac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle),\\
\psi_2 &= \tfrac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle),\\
\psi_3 &= \tfrac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle),\\
\psi_4 &= \tfrac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle),
\end{aligned}\right\} \qquad (131,2)$$

где $|s\rangle = (4\pi)^{-1/2}$, а остальные функции определены в (131,1). Функции (131,2) называют *тетраэдральными орбитами*. В валентном состоянии углерода его внешние четыре электрона, занимавшие в изолированном атоме состояния $(2s)^2(2p)^2$, находятся по одиому в каждом состоянии, определяемом функциями (131,2). Квадрат модуля функции ψ_1 в (131,2) имеет максимальное значение в направлении диагонали октанта, образованного осями координат x, y, z. Это направление и будет направлением валентной связи, осуществляемой электроном, находящимся в таком состоянии. Квадрат модуля функции ψ_2 имеет максимум в направлении диагонали октанта, образованного осями x, $-y$, $-z$. Для функции ψ_3 таким направлением будет диагональ в октанте $-x$, y, $-z$ и, наконец, для функции ψ_4 таким направлением будет направление диагонали в октанте $-x$, $-y$, z.

Энергия, необходимая для перевода атома из состояния $(2s)^2(2p)^2$ в состояние $(2s)^1(2p)^3$, характеризуемое функциями (131,2), меньше энергии, выделяемой при образовании химического соединения углерода (находящегося в состоянии тетраэдрической валентности) с четырьмя другими атомами водорода, или углерода, или другими атомами.

Четыре тетраэдрические валентности наблюдаются и у атомов кремния, германия и олова, четыре внешних электрона которых в свободных атомах относятся соответственно к конфигурациям $(ns)^2(np)^2$ при $n = 3, 4, 5$.

Перестройка электронного состояния происходит и при химическом соединении бериллия с другими атомами. Свободный атом бериллия имеет конфигурацию $(1s)^2(2s)^2$. Валентное состояние атома бериллия $(1s)^2(2s)^1(2p)^1$ определяется двумя внешними электронами, находящимися в состояниях, описывающихся двумя взаимно ортогональными, нормированными к единице на сфере единичного радиуса, волновыми функциями

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle + |p_z\rangle) = (8\pi)^{-1/2}(1 + \sqrt{3}\cos\theta), \qquad (131,3)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p_z\rangle) = (8\pi)^{-1/2}(1 - \sqrt{3}\cos\theta). \qquad (131,4)$$

Плотность вероятности, определяемая функцией (131,3), имеет максимальное значение вдоль оси z; для функции (131,4) плотность вероятности максимальна для угла $\theta = 180°$. Следовательно, две валентности атома бериллия направлены в противоположные стороны. В связи с этим, например, молекула $BeCl_2$ является линейной молекулой.

Электронная конфигурация $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ атома бора при образовании химического соединения переходит в конфигурацию $(1s)^2(2s)^1(2p)^2$, в которой три внешних электрона занимают состояния, соответствующие волновым функциям

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{|s\rangle + \sqrt{2}|p_x\rangle\}, \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\{\sqrt{2}|s\rangle - |p_x\rangle + \sqrt{3}|p_y\rangle\}, \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\{\sqrt{2}|s\rangle - |p_x\rangle - \sqrt{3}|p_y\rangle\}. \end{aligned}\right\} \qquad (131,5)$$

Валентности, определяемые функциями (131,5), лежат в одной плоскости и составляют между собой углы 120°.

Итак, при образовании химического соединения обычно происходит перестройка электронной оболочки свободного атома. Кроме указанной выше перестройки электронной конфигурации, возможна и более существенная перестройка электронной оболочки, когда электрон атома в молекуле смещается к одному или нескольким другим атомам молекулы, что приводит к образованию дополнительной ионной связи. Например, в некоторых соединениях (NH_4Br, NH_4Cl и др.) атом азота выступает в виде положительного иона N^+. При переходе одного электрона атома азота к другим атомам молекулы образуется положительный ион азота с электронной конфигурацией $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$, соответствующей четырехвалентному атому углерода, поэтому ион азота в состоянии удержать четыре атома водорода и образовавшийся отрицательный ион атома галоида. Хотя такая перестройка электронных оболочек требует энергии, эта энергия с избытком компенсируется энергией, выделяющейся при образовании связи атомов в молекуле.

В молекулах HBF_4 и некоторых других бор является отрицательным ионом с электронной конфигурацией $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$.

Ионные взаимодействия в молекуле характеризуются числом окружающих соседей. В молекуле NaCl каждый ион имеет одного соседа, а в кристалле NaCl, который можно рассматривать как одну большую молекулу, каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора. В кристалле CsCl каждый ион хлора окружен восемью ионами цезия. Поскольку при образовании ионных взаимодействий происходит смещение электронов

от одних атомов молекулы к другим, то молекула обычно приобретает электрический момент. В некоторых случаях вследствие особой симметрии распределения электрического заряда такой момент отсутствует.

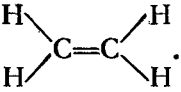
В общем случае некоторое смещение электронов от одних атомов к другим происходит и в гомеополярных соединениях, что приводит к появлению электрических моментов. В связи с этим разделение химических связей на ионные и чисто гомеополярные имеет условный характер.

в) Кратные связи между атомами. σ- и π-связи. В некоторых молекулах связи между атомами осуществляются не одной, а двумя или тремя парами электронов. Такие связи называют соответственно *двойными* и *тройными*. Типичным примером молекул с тройной химической связью является молекула азота N_2; ее можно записать в виде $N \equiv N$.

Как уже отмечалось выше, валентное состояние атомов азота определяется тремя электронными состояниями $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$, образующими три валентности, направленные под прямым углом друг к другу.

Если ось z направить вдоль линии, соединяющей два атома азота, то одна из химических связей образуется при перекрывании волновых функций $|p_z\rangle$ обоих атомов. Соответствующая молекулярная функция не зависит от угла φ, т. е. не меняется при вращении вокруг оси z и при отражениях во всех плоскостях, проходящих через ось z. Электроны, образующие такую связь, называются *σ-электронами*. Отметим попутно, что электроны, образующие одиночные связи между атомами, всегда являются σ-электронами. Две другие пары валентных электронов в молекуле N_2 образуют две дополнительные связи. Одна пара электронов образует связь при перекрывании волновых функций состояний $|p_x\rangle$ обоих атомов. Вторая пара электронов — при перекрывании волновых функций $|p_y\rangle$. Волновая функция молекулы, образованная из атомных функций $|p_y\rangle$, меняет знак при отражении в плоскости, проходящей через ось z, т. е. через линию, соединяющую атомы (когда эта плоскость перпендикулярна оси y), так как функция $|p_y\rangle$ содержит $\sin\varphi$ и меняет знак при $\varphi \to -\varphi$. Электроны, образующие такую связь, называются *π-электронами*. Естественно, что энергия связи, образованной π-электронами, меньше, чем энергия связи, образованной σ-электронами (меньше перекрываются волновые функции). Пара электронов в состоянии, определяемом волновой функцией, образованной из атомных функций $|p_x\rangle$, также называются π-электронами, так как эта функция меняет знак при отражении в плоскости, перпендикулярной оси x и проходящей через линию связи. Таким образом, в молекуле азота из трех связей только одна связь между атомами образована

σ-электронами, две другие — π-электронами. Это правило распространяется на кратные связи и между другими атомами.

Атомы углерода могут образовывать между собой двойную связь. Такая связь наблюдается, например, в молекуле этилена  . Основная связь между атомами углерода в молекуле этилена (и между атомами углерода и водорода) образована σ-электронами. Дополнительная связь между атомами углерода образована π-электронами. Валентное состояние атомов углерода в молекуле этилена описывается четырьмя волновыми функциями:

$$\psi_1 = |p_z\rangle,\quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(|s\rangle + \sqrt{2}|p_x\rangle),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}|s\rangle - |p_x\rangle + \sqrt{3}|p_y\rangle),$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}|s\rangle - |p_x\rangle - \sqrt{3}|p_y\rangle).$$

σ-связи, образованные функциями ψ_2, ψ_3, ψ_4, лежат в одной плоскости, перпендикулярной оси z, и образуют между собой углы 120°. π-связь образуется электронами, находящимися в состояниях $\psi_1 = |p_z\rangle$. Наибольшее перекрывание волновых функций $|p_z\rangle$ обоих атомов осуществляется в том случае, когда направления максимальной плотности обоих атомов становятся параллельными. Это условие обеспечивает стабильность плоской структуры молекулы этилена.

Между атомами углерода возможна и тройная связь. Такой случай наблюдается в молекуле ацетилена, имеющей линейную структуру: H—C≡C—H. Тройная связь между атомами углерода в этой молекуле состоит из одной σ-связи и двух π-связей. Валентное состояние атомов углерода в молекуле ацетилена характеризуется четырьмя функциями

$$\psi_1 = |p_x\rangle,\quad \psi_2 = |p_y\rangle,\quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle + |p_z\rangle),\quad \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p_z\rangle).$$

Электроны в состояниях ψ_1 и ψ_2 образуют π-связи между атомами углерода. Электроны в состояниях ψ_3 и ψ_4 образуют две σ-связи в каждом атоме углерода. Одна из них идет на удержание атома водорода, а вторая составляет основную σ-связь между атомами углерода.

Итак, валентное состояние атома может быть разным в молекулах разного типа. В атоме углерода, например, возможны три типа валентных состояний: а) четыре эквивалентных валентности, направленные к вершинам правильного тетраэдра

и приводящие к образованию четырех σ-связей; б) три валентности, направленные под углом 120° и приводящие к образованию трех σ-связей, лежащих в одной плоскости, и одна валентность (электрон в состоянии $|p_z\rangle$), приводящая к образованию π-связи; в) две валентности, направленные в противоположные стороны, образующие две σ-связи (два электрона в $|p_x\rangle$- и $|p_y\rangle$-состояниях), две валентности, образующие две π-связи.

г) Молекулы ароматических соединений. Неполная локализация связей. В рассмотренных выше примерах можно указать число связей, удерживающих каждый атом в молекуле, т. е. можно в некотором химическом приближении говорить о локальном положении каждой химической связи, в которой участвуют по два электрона *). В этом случае в структурной формуле молекулы можно каждую связь изобразить черточкой. Такое положение наблюдается не всегда. Примером молекулы, в которой частично нарушена локализация связей, является молекула бензола C_6H_6. Молекула бензола является плоской молекулой. Шесть атомов углерода располагаются в углах правильного шестиугольника. Три валентных электрона каждого атома углерода участвуют в образовании трех σ-связей: одна с атомом водорода и две с соседними атомами углерода. Эти три связи образуют углы в 120° между собой. Четвертый валентный электрон в каждом атоме углерода находится в состоянии $|p_z\rangle$ (ось z перпендикулярна плоскости молекулы). Следовательно, этот электрон относится к типу π-электронов. Каждый такой π-электрон в молекуле бензола участвует в образовании связи одновременно с обоими соседними атомами углерода, а не с одним атомом. Такая «*делокализация*» связи приводит к возможности перемещения шести π-электронов в бензольном кольце от одного атома к другому с образованием кольцевого тока. Например, при включении магнитного поля, направленного перпендикулярно плоскости бензольного кольца, возникает кольцевой электрический ток в молекуле, приводящий к появлению магнитного момента молекулы (диамагнетизм). Так как ток «обегает» большую площадь, то возникающий магнитный момент имеет большую величину.

К молекулам типа бензола относится большая группа других органических соединений: нафталин, антрацен, нафтецен, фенантрен и др. Наличие «делокализованных» π-электронов атомов углерода в этих молекулах приводит к ряду особенностей, отличающих эти соединения, которые называют *аромати-*

*) В некоторых случаях, например в однократно ионизированной молекуле водорода, химическая связь образована только одним электроном.

ческими соединениями, от других молекул с локализованными связями.

Среди всех других атомов периодической системы элементов углерод выделяется тем, что он образует наиболее многообразные соединения, выступая в них в различных валентных состояниях, образующих как локализованные, так и нелокализованные химические связи. В сочетании с водородом, кислородом, серой и фосфором углерод образует почти все органические вещества в природе. В настоящее время их известно уже более двух миллионов.

§ 132. Классификация электронных состояний молекул при закрепленных положениях ядер

В предыдущем параграфе мы интересовались только основным состоянием молекулы и возможными валентными состояниями атомов, приводящими к образованию устойчивых молекул. Перейдем теперь к рассмотрению электронных состояний молекулы при фиксированном положении атомных ядер, соответствующем их равновесному положению в основном состоянии молекулы. Количественное вычисление энергии электронных состояний наталкивается на большие математические трудности. Для понимания многих особенностей электронных состояний молекул прежде всего необходима их правильная классификация.

Так же как в случае атомов, классификация электронных состояний молекул осуществляется указанием значений интегралов движения в соответствующих состояниях. Поскольку наличие интегралов движения определяется симметрией поля, в котором движутся электроны, то классификация электронных состояний может быть произведена по неприводимым представлениям группы симметрии соответствующей молекулы (см. § 19). Рассмотрим вначале двухатомные и другие линейные молекулы.

В линейных молекулах среднее поле, действующее на электрон, обладает аксиальной симметрией, т. е. оператор Гамильтона (адиабатическое приближение) остается неизменным при вращении молекулы на произвольный угол вокруг оси молекулы (элемент симметрии C_φ). Кроме того, оператор Гамильтона остается инвариантным при отражениях в любой плоскости, проходящей через ось молекулы (элементы симметрии σ_v). Группа симметрии, обладающая такими элементами симметрии, обозначается $C_{\infty v}$. Если кроме указанных выше элементов симметрии имеется еще центр симметрии (например, двухатомные молекулы с одинаковыми ядрами, такие, как молекулы CO_2 и др.), то такая группа симметрии обозначается $D_{\infty h}$.

Рассмотрим вначале молекулы, относящиеся к группе симметрии $C_{\infty v}$. В поле аксиальной симметрии сохраняется проекция орбитального момента количества движения на ось молекулы. Поэтому электронные состояния молекулы можно классифицировать по значениям абсолютной величины этой проекции. Абсолютное значение суммарной проекции Λ орбитального момента электронов на ось молекулы в единицах $\hbar$ принимает значения 0, 1, 2, 3, 4, ... Более часто вместо численного значения Λ указываются большие греческие буквы Σ, Π, Δ, Φ, Γ, ..., которые сопоставляются значениям $\Lambda = 0$, 1, 2, 3, 4, ...

При $\Lambda \neq 0$ возможны два состояния, отличающиеся знаком проекции орбитального момента на ось молекулы. Изменению знака проекции соответствует отражение в плоскости, проходящей через ось молекулы. При таком отражении оператор Гамильтона не меняется. Следовательно, два состояния, отличающиеся знаком проекции орбитального момента электронов, имеют одинаковую энергию. Таким образом, состояния Π, Δ, Φ, ... являются дважды вырожденными. Σ-состояния ($\Lambda = 0$) являются невырожденными. Возможны два типа Σ-состояний, отличающихся своим поведением при отражении в плоскости, проходящей через ось молекулы. Поскольку двукратное применение операции отражения в плоскости, проходящей через ось молекулы, эквивалентно тождественной операции, то при отражении в такой плоскости волновая функция Σ-состояния либо меняет знак, либо не меняет знака. В связи с этим соответствующие состояния обозначаются либо Σ^-, либо Σ^+.

Кроме значения проекции орбитального момента на ось молекулы, электронные состояния различаются суммарным спином S всех электронов. При пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием, $2S+1$-состояний, отличающихся проекциями полного спина, имеют одинаковую энергию. При учете спин-орбитального взаимодействия эти состояния образуют группу $2S+1$ близко расположенных уровней. Поэтому число $2S+1$ называют *мультиплетностью электронного состояния* молекулы. Это число ставится в виде индекса слева вверху греческой буквы, указывающей значение Λ. Классификация по мультиплетности приводит к синглетным, дублетным, триплетным и т. д. состояниям.

Опыт показывает, что в основном состоянии большинства молекул суммарный спин всех электронов равен нулю (все спины спарены). Исключением из этого правила являются молекулы кислорода O_2, окиси азота NO и некоторые другие.

В табл. 15 указаны свойства преобразований волновых функций электронных состояний линейных молекул, не имеющих центра симметрии (группа $C_{\infty v}$). При вращении вокруг оси

молекулы на угол φ волновые функции умножаются на $\exp(\pm i\Lambda\varphi)$, где Λ определяет абсолютную величину проекции орбитального момента электронов на ось молекулы. Двум знакам $(\pm)$ соответствуют два возможных направления вращения. Волновые функции электронных состояний типа $\Sigma(\Lambda = 0)$ не изменяются при вращении. При отражении в плоскости, проходящей через ось молекулы (операция σ_v), волновые функции состояний Σ^+ не меняются, а волновые функции состояний Σ^- меняют знак. Волновые функции состояний с $\Lambda \neq 0$ при отражении в плоскости σ_v заменяются комплексно сопряженными функциями. Эта операция в табл. 15 и 16 указана знаком *. Характеры неприводимых представлений группы $C_{\infty v}$ были указаны в табл. 4 § 19.

Таблица 15

Симметрия волновых функций линейных молекул типа $C_{\infty v}$

$C_{\infty v}$	C_φ	σ_v
Σ^+	1	1
Σ^-	1	−1
Π	$e^{\pm i\varphi}$	*
Δ	$e^{\pm 2\varphi i}$	*
Φ	$e^{\pm 3\varphi i}$	*
. . .	. . .	. . .

Молекулы, относящиеся к группе симметрии $D_{\infty h}$, т. е. линейные молекулы, имеющие центр симметрии дополнительно к операциям симметрии группы $C_{\infty v}$ имеют элементы симметрии, соответствующие: а) инверсии i; б) отражению в плоскости σ_h, перпендикулярной оси симметрии молекулы и проходящей через центр молекулы, в) бесконечное число поворотов на 180° (операция C_2) вокруг осей, проходящих через центр молекулы перпендикулярно оси молекулы. В табл. 16 указаны

Таблица 16

Симметрия волновых фуикций линейных молекул типа $D_{\infty h}$

$D_{\infty h}$	C_φ	σ_v	i	C_2	σ_h
Σ_g^+	1	1	1	1	1
Σ_u^+	1	1	−1	−1	−1
Σ_g^-	1	−1	1	−1	1
Σ_u^-	1	−1	−1	1	−1
Π_g	$e^{\pm i\varphi}$	*	1	*	−1
Π_u	$e^{\pm i\varphi}$	*	−1	*	1
Δ_g	$e^{\pm 2i\varphi}$	*	1	*	1
Δ_u	$e^{\pm 2i\varphi}$	*	−1	*	−1
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .

свойства преобразований волновых функций молекул типа $D_{\infty h}$. В первом столбце таблицы приведены обозначения электронных состояний таких молекул. Индексы g и u указывают симметрию и антисимметрию волновых функций электронных состояний по отношению к операции инверсии i. Состояния, обозначаемые индексом g, называются *четными состояниями*, состояния, обозначаемые индексом u, называются *нечетными состояниями*.

В § 130 были рассмотрены состояния системы, состоящей из двух атомов водорода. Основное устойчивое состояние такой системы является синглетным спиновым состоянием, координатная функция которого соответствует суммарному орбитальному моменту, равному нулю. Следовательно, $\Lambda = 0$. Эта функция симметрична относительно координат обоих электронов. Краткое изображение этого электронного состояния имеет вид $^1\Sigma_g^+$. Второе из рассмотренных в § 130 состояний соответствовало

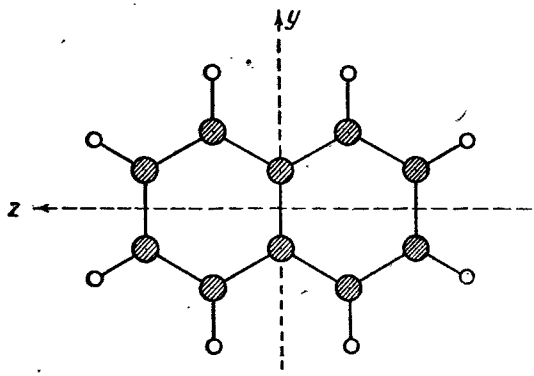


Рис. 28. Расположение атомов углерода (заштрихованные кружки) и атомов водорода (белые кружки) в молекуле нафталина.

триплетному спиновому состоянию и антисимметричной координатной функции. Спектральное обозначение этого состояния $^3\Sigma_u^+$. При переходе в такое состояние молекула распадается на атомы.

Электронные состояния многоатомных нелинейных молекул также классифицируются по неприводимым представлениям группы симметрии, относительно которой инвариантен оператор Гамильтона соответствующей молекулы. В § 19 была рассмотрена классификация электронных состояний «угловых» трехатомных молекул типа H_2O, H_2S и др., которые относятся к группе симметрии C_{2v}, и четырехатомных молекул NH_3, CH_3Cl и др., которые относятся к группе симметрии C_{3v}.

Рассмотрим классификацию электронных состояний в молекуле нафталина (рис. 28). Симметрия этой молекулы относится к группе D_{2h}. Это абелева группа с 8 элементами симметрии. Кроме тождественного элемента (E) и инверсии (i), имеется симметрия по отношению к поворотам на 180° вокруг трех взаимно перпендикулярных направлений C_2^x, C_2^y и C_2^z и трех отражений σ^x, σ^y, σ^z относительно плоскостей, перпендикулярных осям x, y, z. В этой молекуле электронные состояния могут быть восьми типов в соответствии с восемью неприводимыми представлениями группы D_{2h}. Неприводимые представления этой группы, характеризующие свойства преобразований волновых функций соответствующих состояний, приведены в табл. 17.

Таблица 17

Неприводимые представления группы D_{2h}

D_{2h}	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	i	σ^x	σ^y	σ^z
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
B_{2u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1
B_{3g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
B_{3u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1

Основное состояние всех устойчивых молекул относится к полносимметричному представлению соответствующей группы. У линейных молекул без центра симметрии это состояние Σ^+; у линейных молекул с центром симметрии это состояние Σ_g^+; у молекулы H_2O состояние типа A; у молекулы нафталина состояние A_{1g} и т. д.

Указанная выше классификация электронных состояний молекул соответствует расположению атомных ядер в основном состоянии молекулы. Эта классификация приближенно сохраняется и при малых колебаниях ядер у положений равновесия. Если колебания нельзя рассматривать как малые, то смещения ядер из положений равновесия могут приводить к значительным изменениям такой классификации. Смещение ядер из равновесных положений наиболее сильно сказывается на вырожденных электронных состояниях, если такое смещение ядер приводит к нарушению симметрии молекулы. Поясним это на

примере линейной трехатомной молекулы. В основном состоянии такая молекула имеет аксиальную ось симметрии, и ее электронные состояния П, Δ и др. двукратно вырождены. При смещении ядер, указанном на рис. 29 (несимметричное колебание), нарушается аксиальная симметрия молекулы. Нарушение аксиальной симметрии приводит к снятию вырождения. Например, двукратно вырожденное состояние типа П, которому в линейной молекуле соответствуют волновые функции $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\varphi}$ и $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\varphi}$, при указанном смещении ядер перейдет в два состояния разной энергии, соответствующие волновым функциям

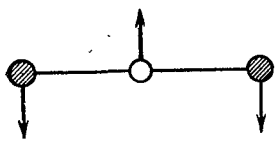


Рис. 29. Несимметричное колебание трехатомной линейной молекулы, нарушающее ее аксиальную симметрию.

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \text{ и } \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}),$$

из которых первая функция симметрична, а вторая антисимметрична относительно отражения в плоскости, проходящей через три смещенных ядра (угол φ отсчитывается от этой плоскости).

§ 133. Колебания ядер в молекулах

Как было указано в § 129, в адиабатическом приближении движение атомных ядер в молекуле определяется уравнением (129,8), в котором роль потенциальной энергии играет энергия электронов $\varepsilon_m(R)$ как функция положения ядер. Энергия $\varepsilon_m(R)$ зависит от состояния движения электронов, которое отмечается квантовыми числами, изображаемыми индексом m. Следовательно, в разных электронных состояниях атомные ядра движутся в разных потенциальных полях. Рассмотрим колебания ядер у положений равновесия в основном электронном состоянии с потенциальной энергией $\varepsilon_0(R)$.

В молекуле с N ядрами (не расположенными на одной прямой) энергия $\varepsilon_0(R)$ будет зависеть от $3N-6$ независимых смещений R_i из положений равновесия. Разлагая $\varepsilon_0(R)$ в ряд относительно этих смещений и ограничиваясь квадратичными членами, преобразуем $\varepsilon_0(R)$ к виду

$$\varepsilon_0(R) = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial R_i\,\partial R_k}\right)_0 R_i R_k. \qquad (133,1)$$

Путем перехода от смещений R_i к новым нормальным координатам можно преобразовать квадратичную форму (133,1)

к сумме квадратов. В этом случае оператор Гамильтона, определяющий колебательные движения ядер, можно преобразовать к сумме операторов Гамильтона, т. е.

$$H=\frac{\hbar}{2}\sum_{i=1}^{3N-6}\left\{-\frac{\partial^2}{\partial q_i^2}+q_i^2\right\}\omega_i. \qquad (133,2)$$

Поскольку оператор Гамильтона (133,2) распадается на сумму операторов Гамильтона гармонических осцилляторов с частотами ω_i, то полная энергия колебаний молекулы будет зависеть от набора квантовых чисел $\{v_i\}\equiv v_1, v_2, \ldots$ с помощью формулы

$$E_{\{v_i\}}=\sum_i \hbar\omega_i\left(v_i+\frac{1}{2}\right), \qquad (133,3)$$

где каждое из v_i может пробегать значения 0, 1, 2, ... Волновые функции таких состояний являются произведениями соответствующих волновых функций линейных гармонических осцилляторов

$$\Psi_{\{v_i\}}=\prod_i \varphi_{v_i}(q_i), \qquad (133,4)$$

где

$$\varphi_v(q)=\left(\sqrt{\pi}v!\,2^v\right)^{-1/2}e^{-1/2q^2}H_v(q), \qquad (133,5)$$

$H_v(x)$ — полиномы Эрмита степени v относительно переменной x, определенные в § 26.

Колебательные состояния молекул можно классифицировать по их свойствам симметрии так же, как и электронные состояния. Прежде всего колебания молекул разделяются на *вырожденные* и *невырожденные*. К невырожденным колебаниям относятся такие колебания, при которых каждой частоте соответствует только один тип движения ядер. Эти колебания симметричны либо антисимметричны по отношению к различным операциям симметрии, соответствующим точечной группе симметрии равновесной конфигурации молекулы. Другими словами, невырожденные колебания относятся к одномерным неприводимым представлениям соответствующей группы симметрии. При невырожденных колебаниях ядра в молекуле движутся вдоль прямых линий.

Если одной частоте соответствует несколько типов независимых движений ядер, то такие колебания называются вырожденными. Вырождение (за исключением маловероятного случайного совпадения частот) обусловлено свойствами симметрии молекулы. При преобразованиях симметрии один тип вырожденных колебаний данного типа переходит, вообще говоря,

в другие типы колебаний той же частоты. Только по отношению к некоторым элементам симметрии вырожденные колебания являются симметричными либо антисимметричными, т. е. смещения атомов из положений равновесия либо остаются неизменными, либо меняют знак.

Определение кратности частот колебаний сложных молекул и свойств симметрии соответствующих колебаний можно осуществить без решения уравнений, характеризующих динамику колебаний, если использовать некоторые простые теоремы теории групп.

С точки зрения теории групп задача определения кратности частот колебаний и их свойств симметрии сводится к разложению полного представления произвольных колебаний ядер молекулы по неприводимым представлениям соответствующей группы симметрии. Последнее эквивалентно более простой задаче разложения характера полного представления колебаний по характерам неприводимых представлений соответствующей группы симметрии.

Характеры неприводимых представлений точечных групп симметрии указываются в таблицах (см., например, [29, 127]). Характер представления, соответствующего всем возможным движениям ядер молекулы, определяется следующим образом. Каждому ядру сопоставляется три взаимно ортогональных смещения x_i, y_i, z_i от положения равновесия и исследуются свойства преобразований этих смещений при последовательном применении всех элементов симметрии данной группы.

Поскольку характеры представлений равны сумме диагональных элементов матрицы преобразования, то при вычислении характеров всех возможных движений ядер надо учитывать только те ядра, положения равновесия которых остаются на месте при данном преобразовании. Ядрам, которые меняются местами при данном преобразовании, соответствуют недиагональные элементы матрицы преобразования, не дающие вклада в характер представления.

Если в молекуле имеется N ядер, то при тождественном преобразовании E все ядра остаются на своих местах, а матрица преобразования смещений x_i, y_i, z_i каждого ядра имеет вид

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Следовательно, характер тождественного элемента равен

$$\chi(E) = 3N. \qquad (133,6)$$

Определим характер представления, соответствующего повороту молекулы. Пусть при повороте на угол φ (элемент симметрии C_φ) вокруг некоторой оси симметрии остаются на месте N_C ядер. Матрица преобразования смещений каждого из этих ядер имеет вид

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

поэтому характер поворота C_φ равен

$$\chi(C_\varphi) = N_C(1 + 2\cos\varphi). \qquad (133,7)$$

При отражении в плоскости xy матрица преобразования смещений ядер есть

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Если при таком отражении (σ_z) остаются на месте N_σ ядер, то характер представления будет определяться формулой

$$\chi(\sigma_z) = N_\sigma. \qquad (133,8)$$

При инверсии I матрицей преобразования смещений ядер является матрица

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Если при инверсии остаются на месте N_I ядер, то характер инверсии

$$\chi(I) = -3N_I. \qquad (133,9)$$

Таким же образом можно определить характеры представлений всех возможных движений ядер молекулы для других элементов симметрии.

Чтобы вычислить характеры представления колебательных движений ядер в молекуле, надо вычесть из определенных выше характеров всех возможных смещений ядер характеры, соответствующие поступательным движениям T_x, T_y, T_z и трем вращениям R_x, R_y, R_z молекулы как целого. Характеры поступательных движений (T) и вращений (R) обычно указываются в таблицах (см., например, [127] и табл. 18, 19).

Определив указанным выше способом характеры колебательных движений ядер $\chi_v(g)$ для каждого элемента g группы, надо разложить эти характеры по характерам $\chi_k(g)$ неприводимых представлений группы. Согласно (Г,8) (см. мат. дополн.), такое разложение определяется формулой

$$\chi_v(g) = \sum_k A_k \chi_k(g), \qquad (133,10)$$

где коэффициенты разложения

$$A_k = N^{-1} \sum_g \chi_v(g)\chi_k^*(g) \qquad (133,11)$$

указывают, сколько типов колебаний имеют симметрию, определяемую соответствующим неприводимым представлением. Суммирование в (133,11) выполняется по всем элементам симметрии группы, N — общее число элементов симметрии.

Поясним вышесказанное двумя простыми примерами:

а) Произведем классификацию нормальных колебаний молекулы воды H_2O. Молекула воды принадлежит к группе симметрии C_{2v}. Элементами симметрии этой группы являются: E — тождественный элемент, C_2 — поворот около оси z на 180°, σ_v — отражение в плоскости xz (плоскость молекулы), $\sigma_{v'}$ — отражение в плоскости yz. Характеры неприводимых представлений этой группы приведены в табл. 18. Там же указаны характеры трансляций и вращений молекулы как целого. В шестой строчке таблицы указаны характеры всех возможных смещений ядер молекулы. Характер, соответствующий тождественному элементу, определен по формуле (133,6). Характер, соответствующий элементу C_2, определен по формуле (133,7), если учесть, что $N_C = 1$, так как только атом кислорода не смещается при этой операции. Характер, соответствующий элементу σ_v, определен по формуле (133,8) при учете того, что $N_\sigma = 3$ (все три атома не смещаются). Наконец, характер $\sigma_{v'}$ определен по формуле (133,8) при учете того, что в этом случае не смещается только один атом. В седьмой строчке таблицы указаны характеры χ_v колебаний ядер молекулы; они получаются из характеров всех возможных

Таблица 18

Характеры группы C_{2v}

C_{2v}			E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
	T_z	A_1	1	1	1	1
R_z		A_2	1	1	−1	−1
R_y	T_x	B_1	1	−1	1	−1
R_x	T_y	B_2	1	−1	−1	1
		χ	9	−1	3	1
		χ_v	3	1	3	1

смещений χ путем вычитания характеров трех трансляций и трех вращений.

Пользуясь затем формулами (133,10) и (133,11), находим

$$\chi_v = 2A_1 + B_1.$$

Следовательно, из трех возможных простых колебательных движений ядер в молекуле воды два колебания относятся к совершенно симметричному представлению A_1 и одно относится к представлению B_1. Все три колебания имеют разные частоты (как показывает эксперимент, эти частоты в обратных сантиметрах соответственно равны 3652, 1595 и 3756), так как группа C_{2v} имеет только одномерные представления. Все другие типы колебательных движений ядер молекулы соответствуют суперпозиции (многофононные колебания) этих простых колебаний.

б) В качестве второго примера рассмотрим классификацию нормальных колебаний ядер в пирамидальных молекулах типа XY_3 (например, молекула аммиака NH_3). Такие молекулы принадлежат к группе симметрии C_{3v}, имеющей 6 элементов симметрии: E — тождественный; $2C_3$ — два вращения на 120° и —120° и 3σ — три плоскости симметрии, расположенные под углами 120°. Характеры неприводимых представлений этой группы указаны в табл. 19. Эта группа имеет три неприводимых представления, из которых (E) двумерное. Следовательно, в такой молекуле возможны двукратно вырожденные колебания. В таблице указаны также характеры трансляций (T) и вращений (R) молекулы как целого. В пятой строчке табл. 19 указаны характеры χ всех возможных смещений ядер молекулы.

Таблица 19

Характеры группы C_{3v}

C_{3v}			E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	T_z	A_1	1	1	1
	R_z	A_2	1	1	—1
(T_x, T_y)	(R_x, R_y)	E	2	—1	0
		χ	12	0	2
		χ_v	6	0	2

В последней строчке таблицы приведены характеры χ_v колебательных движений. Разлагая χ_v по характерам неприводимых представлений, имеем $\chi_v = 2A_1 + 2E$. Следовательно, в молекулах XY_3 возможны по два типа колебаний симметрии A_1 и E. Колебания типа E двукратно вырождены. Таким образом, нормальные колебания в молекулах XY_3 соответствуют двум разным частотам полностью симметричного представления A_1 и двум частотам двукратно вырожденных колебаний типа E. В случае молекулы NH_3 такими частотами (в единицах $см^{-1}$) соответственно являются: 3337, 950, 3414, 1628.

§ 134. Вращ ательная энергия молекул

колебаний яд
льное смещени р у положений равновесия возможно
вижение не ква е и вращение всей молекулы. Поступа-
рехода в систе нтуется и легко может быть исключено
олекулы. Вращ му координат, связанную с центром
е значения. Со ательная энергия молекулы пробегает
ная энергия м гласно оценкам, проведенным в § 129,
олебаний ядер олекулы составляет $\sqrt{\mu/M} \sim 0{,}01$ часть
тся медленны , следовательно, вращательное движе-
дер и движен по сравнению с колебательным дви-
тическом прим ем электронов в молекулах. Поэтому
ащением молек ближении можно пренебречь связью
состоянием улы и ее внутренним состоянием, опре-
том приближен вижения электронов и колебаниями
гии электронно ии энергия молекулы выражается сум-
и энергии вра го движения $E_{эл}$, энергии колебания
щения $E_{вр}$, т. е.

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}. \qquad (134,1)$$

приближении в волновая функция молекулы изобра-
оизведением в олновых функций, относящихся к каж-
их типов движ ения, т. е.

$$\psi = \psi_э \psi_{кол}(r, R_0)\,\psi_{кол}(R)\,\psi_{вр}(\theta_i), \qquad (134,2)$$

оординаты эле ктронов, R_0 — равновесные положения
смещения ядер из положений равновесия, θ_i — углы
пределяющие ориентацию молекулы в пространстве.
щих приближе чениях разделение энергии молекулы на
ые: вращател ную, колебательную и электронную
азывается нев невозможным. Все три типа движений
взаимодейст ыми. В этом случае кратко говорят,
одит о ействие всех трех типов движения.
ящем ра фе мы рассмотрим только вращатель-
ние мол , пренебрегая взаимодействием с колеба-
движ э лектронов, т. е. будет рассматриваться
моле кжо дящихся в заданном (основном) элек-
стоя кжо тором ядра совершают только нулевые
у по й равновесия. Предположим, что электрон-
ние со к синглетному спиновому состоянию,
ны эл ектронов молекулы равен нулю.
ны нн молекулы в адиабатическом прибли-
ава связи вращения с внутренним движе-
ю ви виде

$$H = H_{вн}(x) + T_{вр}, \qquad (134,3)$$

где $H_{вн}$ — оператор внутреннего движения, x — координаты электронов и ядер молекулы относительно системы координатных осей, закрепленных с молекулой; $T_{вр}$ — оператор вращения. Если $\hat{\boldsymbol{R}}$ — оператор момента количества движения, связанного с вращением молекулы, то

$$T_{вр} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{l=1}^{3} \frac{\hat{R}_l^2}{J_l}, \tag{134,4}$$

где J_l — три главных момента инерции молекул, $\hat{R}_l$ — проекции оператора вращательного момента на три главные направления в молекуле. Молекулу, имеющую три различных главных момента инерции, называют *асимметричным волчком*. При равенстве двух главных моментов инерции молекулу называют *симметричным волчком*. Частным случаем симметричного волчка являются линейные молекулы, у которых два главных момента инерции равны между собой, а третий ничтожно мал. К симметричным волчкам относятся все молекулы, имеющие ось симметрии не ниже третьего порядка. Если все три главных момента инерции молекулы равны между собой, то молекулу называют *сферическим волчком*. К сферическим волчкам относятся молекулы, имеющие две или несколько осей симметрии третьего или более высокого порядка, таковы, например, молекулы, имеющие кубическую симметрию.

Рассмотрим вначале вращательную энергию молекул типа симметричного волчка. Пусть $J = J_1 = J_2 \neq J_3$, тогда оператор вращательной энергии (134,4) преобразуется к виду

$$T_{вр} = \frac{\hbar^2}{2J} \hat{R}^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2J_3} - \frac{\hbar^2}{2J}\right) \hat{R}_3^2. \tag{134,5}$$

Если обозначить через $\hat{\boldsymbol{L}}$ оператор момента внутреннего движения в молекуле (электронное движение и колебания), то оператор полного момента количества движения $\hat{\boldsymbol{I}}$ будет равен

$$\hat{\boldsymbol{I}} = \hat{\boldsymbol{R}} + \hat{\boldsymbol{L}}. \tag{134,6}$$

Таким образом, оператор $T_{вр}$ можно преобразовать к виду

$$T_{вр} = \frac{\hbar^2}{2J} [\hat{\boldsymbol{I}}^2 + \hat{\boldsymbol{L}}^2 - 2\hat{\boldsymbol{I}}\hat{\boldsymbol{L}}] + \frac{\hbar^2}{2} (J_3^{-1} - J^{-1})(\hat{I}_3 - \hat{L}_3)^2. \tag{134,7}$$

Если пренебречь в этом операторе членом $\hat{\boldsymbol{I}}\hat{\boldsymbol{L}}$, определяющим связь полного момента количества движения с внутренним моментом, то оператор Гамильтона (134,3) для молекул типа симметричного волчка преобразуется к виду

$$H^0 = H_{вн}(x) + T^0_{вр}, \tag{134,8}$$

где

$$T^0_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2J}[\hat{I}^2 + \hat{L}^2] + \frac{\hbar^2}{2}\left(J_3^{-1} - J^{-1}\right)(\hat{I}_3 - \hat{L}_3)^2. \qquad (134{,}9)$$

Оператор H^0 коммутирует с операторами $\hat{I}^2$, $\hat{I}_3$ и $\hat{L}_3$, поэтому стационарные состояния молекулы будут характеризоваться функциями

$$|IK\Lambda\rangle = \varphi_\Lambda(x)\,\Phi^I_{MK}(\theta_i), \qquad (134{,}10)$$

где

$$\Phi^I_{MK}(\theta) = \sqrt{\frac{2I+1}{8\pi^2}}\,D^I_{MK}(\theta_i) \qquad (134{,}11)$$

— собственные функции симметричного волчка (см. § 45). Квантовое число K определяет проекцию полного момента на ось 3 молекулы; квантовое число M определяет проекцию полного момента на ось z лабораторной системы координат. Функция $\varphi_\Lambda(x)$ зависит только от внутренних (электронных и ядерных) координат молекулы. Оператор полного момента I вызывает одновременный поворот как системы координат, связанной с молекулой, так и ядер и электронов молекулы, поэтому он не изменяет волновой функции внутреннего движения, т. е. $\delta\varphi_\Lambda = \hat{I}\varphi_\Lambda(x) = 0$. Другими словами, оператор $\hat{I}$ действует только на функции $\Phi^I_{MK}(\theta_i)$, зависящие от углов Эйлера. При этом

$$\hat{I}^2\Phi^I_{MK} = I(I+1)\,\Phi^I_{MK},\quad \hat{I}_3\Phi^I_{MK} = K\Phi^I_{MK}. \qquad (134{,}12)$$

Оператор $\hat{L}_3$ действует только на функцию φ_Λ так, что

$$\langle\varphi_\Lambda|L_3|\varphi_\Lambda\rangle = \Lambda, \qquad (134{,}13)$$

где Λ — проекция внутреннего момента на ось 3 молекулы (в единицах $\hbar$). В двухатомных молекулах Λ определяется только электронным движением, в частности, в Σ-состояниях $\Lambda = 0$. В линейных многоатомных молекулах вклад в Λ дают и поперечные колебания ядер молекулы, которые всегда двукратно вырождены. Если поперечное колебание частоты ω возбуждено с квантовым числом v (v — фононное колебание), то такое возбуждение обладает моментом количества движения относительно оси молекулы, пробегающим значения: v, $v-2$, $v-4$, ..., $-v$ (доказательство см. Ландау и Лифшиц [137]). Этот момент обычно называют *колебательным моментом*. Колебательный момент вдоль оси молекулы может также возникать и при колебаниях ядер нелинейных молекул типа симметричного волчка. В основном состоянии молекул обычно $\Lambda = 0$.

Учитывая (134,12), находим среднее значение оператора Гамильтона (134,8) молекулы типа симметричного волчка в состоянии, определяемом функцией (134,10),

$$E_{IK\Lambda} = \langle IK\Lambda|H^0|IK\Lambda\rangle = \frac{\hbar^2}{2J^0}I(I+1) + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{J_3^0} - \frac{1}{J^0}\right)(K-\Lambda)^2 + B, \qquad (134{,}14)$$

где

$$B=\left\langle \varphi_\Lambda \left| H_{\text{вн}}+\frac{\hbar^2\hat{L}^2}{2J}\right| \varphi_\Lambda\right\rangle$$

— внутренняя энергия молекулы; $I \geqslant K$; J^0 и J_3^0 — средние значения моментов инерции в состоянии внутреннего движения φ_Λ.

В линейных молекулах $J_3^0 \approx 0$; поэтому состояния конечной энергии возможны только для значений $K=\Lambda$. В этом случае энергию молекулы можно записать в виде

$$E_{IK}=\frac{\hbar}{2J^0}\{I(I+1)-K(K+1)\}+B', \qquad (134,15)$$

где

$$B'=B+\frac{\hbar^2K(K+1)}{2J^0};\ K=\Lambda.$$

Первое слагаемое в (134,15) определяет энергию вращения линейной молекулы для значений полного момента $I \geqslant K=\Lambda$. Основное состояние линейной молекулы обычно является Σ-состоянием, для которого $\Lambda=0$.

В нелинейных молекулах типа симметричного волчка $J_3^0 \sim J^0$, поэтому энергия молекулы будет выражаться общей формулой (134,14). В основном внутреннем состоянии молекулы $\Lambda=0$ и формула (134,14) принимает более простой вид

$$E_{IK}=\frac{\hbar^2}{2J^0}I(I+1)+\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{J_3^0}-\frac{1}{J^0}\right)K^2+B. \qquad (134,16)$$

При заданном значении I квантовое число K пробегает $2I+1$ значений, так как $K=0, \pm1, \ldots, \pm I$. Все состояния с $K \neq 0$ дважды вырождены. Учитывая, что энергия (134,16) не зависит от квантового числа M, пробегающего значения $0, \pm1, \ldots, \pm I$, мы убедимся, что общая кратность вырождения уровней с $K \neq 0$ равна $2(2I+1)$.

Для молекул типа сферического волчка $J_3=J$, поэтому из (134,14) следует, что энергия таких молекул выражается формулой

$$E_I=\frac{\hbar^2}{2J^0}I(I+1)+B.$$

В этом случае энергия не зависит от квантовых чисел M и K, поэтому вращательные уровни будут $(2I+1)^2$-кратно вырожденными.

Перейдем к исследованию роли оператора $\hat{I}\hat{L}$, определяющего в (134,7) связь полного момента с моментом внутреннего движения (*кориолисово взаимодействие*). Перепишем этот оператор в виде

$$\hat{I}\hat{L}=\hat{I}_z\hat{L}_z+\frac{1}{2}(\hat{I}_x+i\hat{I}_y)(\hat{L}_x-i\hat{L}_y)+\frac{1}{2}(\hat{I}_x-i\hat{I}_y)(\hat{L}_x+i\hat{L}_y). \qquad (134,17)$$

Оператор (134,17) не коммутирует с оператором $\hat{I}_z$, $\hat{L}_z$, поэтому волновые функции (134,10) не являются собственными функциями оператора (134,3). Решение уравнения

$$(H - E)\Psi = 0 \tag{134,18}$$

с оператором

$$H = H_{\text{вн}}(x) + \frac{\hbar^2}{2J}[\hat{I}^2 + \hat{L}^2 - 2\hat{I}\hat{L}] + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{J_3} - \frac{1}{J}\right)(\hat{I}_3 - \hat{L}_3)^2$$

можно искать в виде

$$\Psi_I = \sum_{K,\Lambda} a_{K\Lambda}\varphi_\Lambda(x)\,\Phi_K^I(\theta_i). \tag{134,19}$$

Подстановка (134,19) в (134,18) приводит к секулярным уравнениям для каждого значения I, решения которых определяют коэффициенты $a_{K\Lambda}$ и уровни энергии E. Чем больше разности внутренних энергий молекулы в состояниях, отличающихся квантовыми числами Λ, тем меньшую роль играют кориолисовы взаимодействия.

Энергия молекул типа асимметричного волчка определяется оператором Гамильтона

$$H = H_{\text{вн}}(x) + \frac{\hbar^2}{2}\sum_{l=1}^{3}\frac{(\hat{I}_l - \hat{L}_l)^2}{J_l}. \tag{134,20}$$

В состояниях внутреннего движения с нулевым моментом количества движения энергия молекулы в адиабатическом приближении может быть найдена путем усреднения оператора (134,20) по волновым функциям внутреннего движения $\varphi(x)$. Тогда получим оператор

$$\langle\varphi(x)|\,H\,|\varphi(x)\rangle = B + \frac{\hbar^2}{2}\sum_{l=1}^{3}\frac{\hat{I}_l^2}{J_l^0},$$

совпадающий с точностью до постоянной величины B (внутренняя энергия молекулы) с оператором вращательной энергии асимметричного волчка. Таким образом, задача сведется к задаче, рассмотренной в § 46.

Все предыдущие рассуждения относились к молекулам, состоящим из разных ядер. Если в состав молекулы входит некоторое число одинаковых ядер, то на полную волновую функцию молекулы накладываются дополнительные требования симметрии по отношению к перестановкам одинаковых ядер. Полная волновая функция должна быть симметричной относительно перестановки пары одинаковых ядер целого спина и антисимметричной по отношению к перестановке пары одинаковых ядер полуцелого спина.

Рассмотрим вначале молекулы, имеющие одинаковые ядра, спин которых равен нулю. Полная волновая функция таких молекул должна быть симметричной относительно перестановки любой пары одинаковых ядер. В адиабатическом приближении эта функция имеет вид

$$\Psi(x, \theta_i) = \varphi(x)\Phi^I(\theta_i),$$

где $\varphi(x)$ — волновая функция внутреннего состояния. В основном состоянии ($\Lambda = 0$) функция $\varphi(x)$ является симметричной относительно перестановки одинаковых ядер нулевого спина. Следовательно, функции Φ должны быть симметричны относительно этой перестановки. В случае линейных молекул с центром симметрии одинаковые ядра располагаются симметрично относительно центра молекулы. В этом случае перестановка одинаковых ядер эквивалентна вращению молекулы на 180°. Таким образом, вращательные состояния должны соответствовать только таким функциям Φ, которые остаются неизменными при вращении молекулы на 180°. Это требование сводится к условию, что квантовое число I в формуле (134,15) может принимать только четные значения, т. е. вращательная энергия будет определяться формулой

$$E_I = \frac{\hbar^2}{2I^0} I(I+1), \text{ где } I = 0, 2, \ldots \qquad (134,21)$$

При этом

$$\Phi = \frac{1}{2\pi} Y_{IM}(\theta\varphi), \qquad (134,22)$$

где φ — угол поворота вокруг оси 3 молекулы. Для нелинейных молекул типа симметричного волчка, имеющих одинаковые ядра без спина, вращательные волновые функции, соответствующие уровням энергии (134,14), согласно (134,11) и (43,12), имеют вид

$$\Phi^I_{KM}(\theta_i) = \sqrt{\frac{2I+1}{8\pi^2}} D^I_{MK}(\theta_i) = \sqrt{\frac{2I+1}{8\pi^2}} e^{iM\gamma} d^I_{MK}(\theta)\, e^{iK\varphi}, \qquad (134,23)$$

где φ — угол поворота вокруг оси 3 молекулы.

Как указывалось выше, молекулы типа симметричного волчка имеют ось симметрии не ниже третьего порядка. В молекулах, относящихся к точечным группам симметрии C_{3v}, C_{3h}, C_3, т. е. имеющих ось симметрии третьего порядка, поворот на угол $\varphi = 120°$ вокруг оси симметрии эквивалентен перестановке одинаковых ядер молекулы. Следовательно, при таком повороте функции (134,23) не должны изменяться. Последнее возможно только в том случае, когда K кратно 3. Таким образом, вращательная энергия молекул, имеющих ось симметрии третьего порядка, выражается формулой (134,15) при $K = 3n$, где $n =$

Роль вращения ядер определяется расстоянием между ближайшими вращательными уровнями. Случай *а* Гунда соответствует большой по сравнению с разностью вращательных уровней энергии связи орбитального и спинового моментов с осью молекулы. В этом случае роль вращения ядра можно учесть методами теории возмущений. Вначале рассматриваются энергетические состояния неподвижной молекулы. Тогда электронные состояния определяются моментом, образованным суммой Λ и проекции спина на ось молекулы. Эта величина обычно обозначается буквой Ω, таким образом, $\Omega = \Lambda + S_z$. Если $\Lambda \geqslant S$, то Ω пробегает значения: $\Lambda + S$, $\Lambda + S - 1$, ..., $\Lambda - S$; если $\Lambda < S$, то $\Omega = S + \Lambda$, $S + \Lambda - 1$, ..., $S - \Lambda$. Следует отметить, что значение $\Lambda = 0$ не может соответствовать типу связи *а*, так как в этом случае отсутствует связь орбитального движения с осью молекулы.

Взаимодействие орбитального и спинового моментов с осью молекулы приводит к дополнительной энергии $\Delta E = A\Omega$, где A — некоторая постоянная. Каждому значению Ω соответствует своя энергия. Это расщепление называют *мультиплетным расщеплением* электронных уровней молекулы. Расстояние между соседними компонентами равно A. Получающиеся термы принято обозначать большими греческими буквами (соответствующими значениям Λ), около которых справа внизу ставится число Ω, а слева вверху мультиплетность терма, т. е. число $2S + 1$. Так, например, при $S = 1/2$ и $\Lambda = 1$ возможны термы $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$; при $S = 1$ и $\Lambda = 2$ возможны термы $^3\Delta_1$, $^3\Delta_2$, $^3\Delta_3$. Напомним, что мультиплетность терма равна числу расщепленных компонент только при $\Lambda \geqslant |\Omega|$.

Чтобы вычислить энергию вращения, надо усреднить оператор вращения

$$T_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I}(\hat{\boldsymbol{I}} - \Omega \boldsymbol{n})^2,$$

где $\boldsymbol{n}$ — единичный вектор вдоль оси молекулы, по состояниям движения электронов, для каждого значения Ω. Учитывая, что вращение линейной молекулы происходит только вокруг оси, перпендикулярной оси молекулы, т. е. $\langle \hat{\boldsymbol{I}}\boldsymbol{n} \rangle = \Omega$, получим

$$\langle T_{\text{вр}} \rangle = \frac{\hbar^2}{2I^0} I(I+1) + B(\Omega), \quad I \geqslant \Omega,$$

где $B(\Omega)$ соответствует слагаемым, не зависящим от I, но зависящим от внутреннего состояния молекулы. Нормируя вращательную энергию так, чтобы при $I = \Omega$ энергия вращения равнялась нулю, получим формулу, определяющую вращательную полосу над каждым внутренним состоянием с квантовым

числом Ω

$$E_{вр} = \frac{\hbar^2}{2J}\{I(I+1) - \Omega(\Omega+1)\},$$

где $I \geqslant \Omega$. При четном числе электронов в молекуле число Ω является целым. В этом случае и I — целое число. При нечетном числе электронов в молекуле Ω и I — полуцелые числа.

Тип связи b. Связь между угловыми моментами молекулы относится к типу b, когда энергия связи между орбитальным моментом и спином мала по сравнению с разностью вращательных энергий. Чистый случай связи типа b наблюдается, естественно, в молекулах, имеющих электронные состояния с нулевым орбитальным моментом (Σ-состояния). В легких молекулах наблюдаются случаи связи типа b и в состояниях с $\Lambda \neq 0$. В некоторых случаях связь типа a переходит в связь типа b при больших вращательных возбуждениях, когда разности между соседними вращательными уровнями становятся большими.

Вследствие слабой (или нулевой для Σ-состояний) связи спина S с осью молекулы (молекулы со «свободным» спином) в первом приближении надо учесть связь оператора углового момента вращения $\hat{\boldsymbol{R}}$ с орбитальным моментом $\boldsymbol{n}\Lambda$ (где $\boldsymbol{n}$ — единичный вектор вдоль оси молекулы).

Результирующий оператор момента обычно обозначают буквой $\hat{\boldsymbol{K}}$, следовательно,

$$\hat{\boldsymbol{K}} = \hat{\boldsymbol{R}} + \boldsymbol{n}\Lambda.$$

Из-за слабой связи $\hat{\boldsymbol{K}}$ с оператором спина S квадрат момента, соответствующий оператору $\hat{\boldsymbol{K}}^2$, будет приближенным интегралом движения. При $\Lambda = 0$ оператор $\hat{\boldsymbol{K}}$ совпадает с оператором вращения $\hat{\boldsymbol{R}}$, при этом квантовое число K принимает целые значения 0, 1, 2, ... Если $\Lambda \neq 0$, то квантовое число K принимает целочисленные значения Λ, $\Lambda+1$, $\Lambda+2$, ...

Каждому значению оператора $\hat{\boldsymbol{K}}$ соответствует определенная энергия молекулы, которую можно рассматривать как электронную и вращательную энергию, т. е.

$$E_K = B + AK(K+1). \qquad (135,1)$$

Векторы $\hat{\boldsymbol{K}}$ и $\hat{\boldsymbol{S}}$ образуют оператор полного момента $\hat{\boldsymbol{I}} = \hat{\boldsymbol{K}} + \hat{\boldsymbol{S}}$. Согласно правилам векторного сложения, при данном K возможны следующие значения квантового числа I, определяющего полный момент молекулы: $K+S \geqslant I \geqslant |K-S|$.

Взаимодействие операторов $\hat{\boldsymbol{K}}$ и $\hat{\boldsymbol{S}}$ приведет к расщеплению каждого терма E_K на $2S+1$ компонент, если $K \geqslant S$; или на

$2K+1$ компонент, если $K<S$. Оператор, определяющий расщепление термов (135,1), пропорционален

$$\hat{K}\hat{S}=\frac{1}{2}(\hat{I}^2-\hat{K}^2-\hat{S}^2). \qquad (135,2)$$

Среднее значение этого оператора в состоянии с определенными значениями I, K и S равно

$$\langle IKS|\,\hat{K}\hat{S}\,|IKS\rangle=\frac{1}{2}\{I(I+1)-K(K+1)-S(S+1)\}.$$

Следовательно, величина расщепления энергетических термов E_K увеличивается при возрастании K.

Рассмотренные выше типы связи a и b являются наиболее важными. Гунд рассмотрел также другие возможные типы связи между моментами, которые осуществляются в молекулах сравнительно редко. Следует иметь в виду, что случаи связи по Гунду являются идеальными предельными случаями. В действительности не всегда один тип взаимодействия меньше других; кроме того, при усилении вращения один тип связи может перейти в другой (это явление называют *разрывом связи*).

При рассмотрении типов связи a и b мы пренебрегали взаимодействием между оператором вращения $\hat{R}$ и оператором орбитального момента $\hat{L}$. В отсутствие вращения интегралом движения в линейной молекуле является проекция орбитального момента Λ на ось молекулы, так как электрическое поле, действующее на электроны, имеет аксиальную симметрию. Энергия молекулы зависит при этом от абсолютной величины Λ, что приводит к двукратному вырождению всех термов с $\Lambda\neq 0$. Под влиянием вращения молекулы это вырождение снимается — происходит Λ-*удвоение* термов. Величина расщепления растет с ростом энергии вращения, т. е. с ростом I. Теория Λ-удвоения разрабатывалась Кронигом [128], Ван Флеком [129], Мэлликеном и Кристи [130].

§ 136. Молекулярные спектры. Принцип Франка — Кондона

Молекула представляет собой систему с многими степенями свободы, поэтому вычисление квантовых переходов между различными возбужденными состояниями молекулы является очень сложной задачей. Для упрощения вычислений обычно используют те или иные приближения в зависимости от характера перехода в молекуле и причин, вызывающих такие переходы.

Рассмотрим переходы, связанные с поглощением и испусканием электромагнитных волн. При исследовании спектров поглощения и испускания света молекулярными газами установлено, что эти спектры состоят из более или менее широких

полос, поэтому их называют *полосатыми спектрами*. В некоторых случаях эти полосы состоят из огромного числа линий, интенсивность которых иногда резко обрывается с одной стороны полосы (*кант полосы*) и медленно спадает на другой стороне полосы. В некоторых случаях полосы представляют сплошные участки спектра.

Сложный характер спектров поглощения и испускания света молекулами связан с тем, что молекулярные возбужденные состояния обусловлены характером движения электронов и колебательными и вращательными степенями свободы молекул. Сравнительно хорошая применимость адиабатического приближения позволяет, как мы видели в предыдущих параграфах этой главы, представить энергию молекулы в виде суммы энергии движения электронов $E_{эл}$, энергии колебания ядер молекулы $E_{кол}$ и энергии вращения $E_{вр}$ молекулы.

В связи с тем, что разность соседних вращательных уровней энергии в сотни и тысячи раз меньше разности колебательных уровней энергии, которая в свою очередь в сотни и тысячи раз меньше разности электронных энергий (если пренебречь переходами между соседними электронными мультиплетами), молекулярные спектры можно разделить на три класса: 1) *вращательные спектры*, обусловленные изменением только характера вращательного движения молекулы; 2) *вращательно-колебательные спектры*, которые связаны с изменением состояния колебаний и вращения молекулы; 3) вращательно-колебательно-электронные, или, кратко, *электронные спектры* молекул, которые связаны с изменением движения электронов, сопровождаемым изменением колебательного и вращательного состояний.

Рассмотрим вращательные спектры молекул типа симметричного волчка (см. § 134). Волновые функции вращательных состояний таких молекул определяются выражением (134,10), а энергетические уровни — формулой (134,14). Для вычисления правил отбора, соответствующих $E1$-переходам (дипольное электрическое излучение), надо рассмотреть матричные элементы дипольных электрических переходов на функциях (134,10). В адиабатическом приближении вращение молекулы не сопровождается изменением электронного и колебательного состояний, поэтому при переходе функции φ_Λ остаются неизменными, и достаточно рассмотреть только функции

$$\Phi = \sqrt{\frac{2I+1}{8\pi^2}}\, D^I_{MK}(\theta_i).$$

$E1$-переходы между вращательными состояниями возможны лишь в молекулах, обладающих собственным электрическим дипольным моментом, т. е. молекулы не должны иметь центра симметрии. К таким молекулам, например, относятся CO, HCl, H_2O и др.

Собственный дипольный момент молекул типа симметричного волчка ориентирован вдоль оси молекулы. Если обозначить абсолютную величину собственного дипольного момента молекулы буквой d_0, то оператор дипольного электрического момента в неподвижной системе координат будет иметь вид

$$d^1_\mu = d_0 D^1_{\mu 0}(\theta_i), \qquad (136,1)$$

где θ_i — углы Эйлера, определяющие ориентацию системы координат, связанной с молекулой относительно неподвижной системы; $D^l_{\mu 0}$ — функции, введенные в § 43.

Итак, правила отбора $E1$-переходов определяются матричным элементом

$$\langle \Phi^{l'}_{M'K'} | d^1_\mu | \Phi^l_{MK} \rangle = \left(\frac{2l+1}{2l'+1}\right)^{1/2} d_0 (l10K | l'K')(l1\mu M | l'M'). \qquad (136,2)$$

При вычислении (136,2) мы использовали формулу (43,24). Учитывая свойства коэффициентов векторного сложения $(l10K|l'K')$ (см. § 41), мы убедимся, что матричные элементы (136,2) отличны от нуля (т. е. переход возможен) только при выполнении условий

$$\Delta K = 0 \quad \text{и} \quad \Delta l = 0, \pm 1. \qquad (136,3)$$

Все молекулы с центром симметрии имеют $d_0 = 0$, поэтому переходы типа $E1$ между их вращательными состояниями запрещены. Если такие молекулы имеют собственный электрический квадрупольный момент Q_0, то оператор квадрупольного момента в неподвижной системе имеет вид

$$Q_{2\mu} = Q_0 D^2_{\mu 0}(\theta_i). \qquad (136,4)$$

Правила отбора для переходов типа $E2$ будут определяться матричными элементами

$$\langle l'M'K' | Q_{2\mu} | lMK \rangle = \sqrt{(2l+1)(2l'+1)}\,\frac{Q_0}{8\pi^2} \int D^{*l'}_{M'K'} D^2_{\mu 0} D^l_{MK}\, d\theta_1 \sin\theta_2\, d\theta_2\, d\theta_3.$$

Используя снова формулу (43,24), мы убедимся, что правила отбора для $E2$-излучения сводятся к равенствам

$$\Delta K = 0, \Delta l = 0, \pm 1, \pm 2. \qquad (136,5)$$

Для молекул типа асимметричного волчка при определении правил отбора для вращательного спектра надо пользоваться функциями (134,19). Тогда можно показать, что $E1$-переходы между вращательными состояниями могут возникать только в том случае, когда молекула обладает собственным электрическим дипольным моментом. При этом правила отбора для пол-

ного момента остаются без изменения: $\Delta I = 0, \pm 1$. Однако условие $\Delta K = 0$ может не выполняться.

Чисто вращательный спектр молекул расположен очень далеко в инфракрасной области, настолько далеко, что только в немногих случаях его удалось наблюдать методами инфракрасной спектроскопии. В последнее время, однако, с помощью методов радиоспектроскопии удалось наблюдать вращательное поглощение электромагнитных волн с длиной волны до 1 см при возбуждении вращательных состояний многих молекул.

Энергия квантовых переходов, сопровождающихся изменением состояния колебаний ядер в молекулах (колебательный спектр), соответствует длинам волн от 2 до 100 мкм. Правила отбора для переходов между колебательными уровнями с волновыми функциями $\psi_{v'}$ и ψ_v определяются условиями, при которых отличны от нуля матричные элементы типа

$$\langle \psi_{v'} | x | \psi_v \rangle, \quad \langle \psi_{v'} | y | \psi_v \rangle \text{ и } \langle \psi_{v'} | z | \psi_v \rangle, \qquad (136{,}6)$$

так как при длинноволновом излучении матричные элементы оператора дипольного перехода сводятся к матричным элементам операторов x, y, z.

Для определения правил отбора нет нужды в явном вычислении матричных элементов (136,6), достаточно знать неприводимые представления, к которым относятся соответствующие колебательные состояния.

В § 133 была рассмотрена классификация колебательных координат по неприводимым представлениям группы симметрии молекулы. Волновые функции однофононных колебаний, т. е. возбуждений с квантовым числом $n = 1$, преобразуются аналогично соответствующей координате. Если $n > 1$, то волновая функция n-кратного или n-фононного возбужденного невырожденного колебания является полностью симметричной при n четном. Если n нечетное, то симметрия волновой функции совпадает с симметрией волновой функции однофононного возбуждения.

Волновая функция n-фононного возбуждения одного и того же вырожденного колебания преобразуется по представлению, образуемому прямым произведением n неприводимых представлений, соответствующих однофононному возбуждению. В общем случае такое представление является приводимым. При n четном это приводимое представление содержит полностью симметричное представление.

Если одновременно возбуждается несколько частот разных колебаний, то волновая функция относится к представлению, являющемуся прямым произведением представлений, осуществляемых функциями, относящимися к каждой из колебательных частот.

Как показано в мат. дополн., Г, интегралы, через которые выражаются матричные элементы (136,6), будут отличны от нуля только в том случае, когда прямое произведение представлений, соответствующих волновым функциям $\psi_{v'}$ и ψ_v, будет содержать представления x, y или z.

Правила отбора для появления основных частот нормальных колебаний, т. е. для $E1$-переходов между основным состоянием молекулы ψ_0 и первыми возбужденными однофононными колебательными состояниями ψ_v, сводятся к равенству представления Γ_{ψ_v} представлениям координат x, y или z, так как функции основного состояния всегда принадлежат полностью симметричному представлению A, т. е. $\Gamma_{\psi_0} = A$ и $\Gamma_{\psi_v} \times \times A = \Gamma_{\psi_v}$. Если удовлетворяются правила отбора для перехода $E1$, соответствующего некоторой колебательной частоте, то говорят, что эта частота *активна в инфракрасной области спектра*, так как она будет присутствовать в спектрах испускания и поглощения электромагнитных волн соответствующей частоты. Такие колебания всегда сопровождаются изменением дипольного момента молекулы.

Для иллюстрации вышесказанного определим активные в инфракрасной области спектра колебания молекулы воды. В § 133 было показано, что из трех основных частот колебаний ядер в молекуле воды две частоты относятся к представлению A_1 и одна — к представлению B_1. Учитывая, что характеры представлений координат x, y, z совпадают с характерами трансляций T_x, T_y, T_z, и используя табл. 18, мы убедимся, что все эти частоты активны в инфракрасном спектре, так как представление A_1 совпадает с представлением z, а представление B_1 совпадает с представлением x.

Пользуясь табл. 19, таким же образом можно убедиться, что активны в инфракрасном спектре и все основные частоты колебаний молекул типа XY_3, соответствующих группе симметрии C_{3v}.

Колебательные спектры молекул в чистом виде практически не встречаются, так как колебания ядер молекулы обычно сопровождаются ее вращением. Наложение малых вращательных возбуждений на колебательные движения приводит к линейчато-полосатой структуре инфракрасных спектров поглощения и испускания.

Перейдем теперь к краткому рассмотрению электронных спектров, обусловленных одновременным изменением как колебательного и вращательного, так и электронного состояний молекулы. Энергия квантовых переходов такого типа в основном определяется расстояниями между электронными уровнями.

Изменения колебательных и вращательных квантовых чисел приводят к тонкой структуре — системе полос.

Основные особенности структуры и распределения интенсивностей в электронных полосатых спектрах были объяснены на основе *принципа Франка — Кондона*, сформулированного [131, 132] в 1926 г. Принцип Франка — Кондона вытекает из предположения, что из-за большой разницы в массах ядер и электронов за время электронного перехода расположение ядер

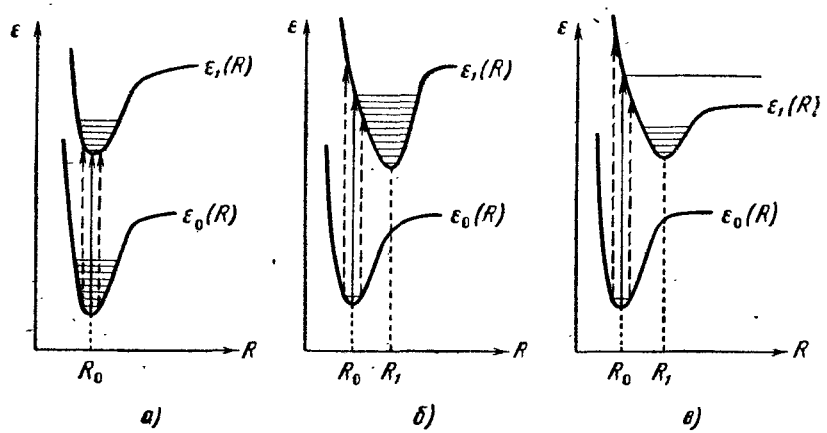


Рис. 30. Возможная зависимость энергии двухэлектронных состояний двухатомных молекул от расстояний между ядрами.

в молекуле практически не меняется. Поскольку в разных электронных состояниях атомные ядра движутся в разных потенциальных полях, то переход электронов в новое состояние обычно сопровождается последующим изменением равновесного положения ядер (и частот нормальных колебаний), что и приводит к одновременному возбуждению электронных и колебательных состояний. Характер таких возбуждений определяется зависимостью электронных состояний молекулы от расположения ядер. Наиболее простая картина наблюдается в случае двухатомных молекул, у которых энергия электронов в адиабатическом приближении является функцией только одной координаты (расстояние между ядрами). На рис. 30 качественно изображена возможная зависимость от расстояния между ядрами энергии двухатомной молекулы для двух электронных состояний. Случай *а*) соответствует двум электронным состояниям, у которых минимумы функций $\varepsilon_0(R)$ и $\varepsilon_1(R)$ соответствуют почти одинаковым значениям равновесного расстояния, т. е. $R_0 \approx R_1$. В случаях *б*) и *в*) $R_0 \neq R_1$. Горизонтальными прямыми линиями на рис. 30 указаны (не в масштабе) энергии

колебательных состояний молекулы в обоих электронных состояниях. Предположим, что в начальный момент молекула находится в электронном состоянии $|0\rangle$ и ядра совершают нулевые колебания около положения равновесия R_0, тогда с точностью до энергии нулевых колебаний начальная энергия молекулы равна $\varepsilon_0(R_0)$. Если теперь под влиянием света происходит переход в электронное состояние $|1\rangle$, то за время перехода расстояние между ядрами практически не изменится и молекула перейдет в состояние с энергией $\varepsilon_1(R_0)$. Таким образом, энергия перехода будет равна $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1(R_0) - \varepsilon_0(R_0)$. Эта энергия на рис. 30 изображена сплошными стрелками. В случае *а*) при квантовом переходе ядра в молекуле в начальном и конечном состоянии совершают нулевые колебания. Такой переход можно назвать *чисто электронным переходом*: $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_e$. В случае *б*) после квантового перехода молекула переходит в состояние $|1\rangle$ при значении $R = R_0$, которое не совпадает с равновесным положением R_1. Ядра молекулы, следовательно, в этом состоянии будут совершать колебания относительно равновесного положения с энергией $n\hbar\omega$, где число n соответствует квантовому числу, определяющему номер (число фононов) возбужденного колебательного состояния. Следовательно, в этом случае энергия перехода может быть представлена формулой $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_e + n\hbar\omega$, где $\Delta\varepsilon_e = \varepsilon_1(R_1) - \varepsilon_0(R_0)$.

В случае *в*) квантовый переход происходит в состояние, соответствующее непрерывному спектру. При переходе в это состояние ядра молекулы могут удаляться на бесконечные расстояния, что соответствует фотохимической диссоциации молекулы.

Вследствие нулевых колебаний ядер в начальном состоянии значение $R = R_0$ является лишь наиболее вероятным. Поэтому наряду с переходами, указанными на рис. 30 сплошными стрелками, возможны менее вероятные переходы, сопровождаемые возникновением других колебательных состояний, например таких, которые указаны штриховыми стрелками. Таким образом, возможен не один переход, а целая серия переходов, соответствующих возбуждению разного числа молекулярных колебаний. Так возникает полоса электронно-колебательных состояний, которая еще усложняется наложением вращательных состояний. В случае, показанном на рис. 30, *в*, когда переход происходит в состояния непрерывного спектра, полоса возбужденных состояний непрерывна.

Для получения количественной картины распределения интенсивности $E1$-переходов в электронном спектре надо рассчитать матричные элементы

$$\langle 2v' | r | 1v\rangle = \int \varphi_2^*(rR)\,\Phi_{v'}^*(R)\, r\varphi_1(rR)\,\Phi_v(R)\,dr\,dR$$

дипольного электрического перехода на волновых функциях адиабатического приближения, представляющих произведение волновых функций электронов $\varphi(r, R)$, в которых координаты ядер R входят как параметры, на волновые функции $\Phi(R)$, описывающие движение ядер.

Матричный элемент

$$M_{21}(R) = \int \varphi_2^*(r, R)\, r\, \varphi_1(r, R)\, dr$$

является медленно меняющейся функцией координат ядер R, так как электронные волновые функции слабо зависят от R при малых смещениях R от положения равновесия. Поэтому M_{21} можно разложить в ряд

$$M_{21}(R) = M_{21}(R_0) + \left(\frac{\partial M_{21}}{\partial R}\right)_{R=R_0} (R - R_0) + \ldots$$

Подставляя это значение в $\langle 2v' | r | 1v \rangle$, получим

$$\langle 2v' | r | 1v \rangle \approx M_{21}(R_0) \int \Phi_{v'}^*(R)\, \Phi_v(R)\, dR, \qquad (136,7)$$

где v' и v — квантовые числа двух колебательных уровней верхнего и нижнего электронных состояний, между которыми происходит переход. Интеграл

$$\langle v' | v \rangle \equiv \int \Phi_{v'}^*(R)\, \Phi_v(R)\, dR \qquad (136,8)$$

называют *интегралом наложения волновых функций*, описывающих движение ядер. Квадрат модуля этой величины

$$w_{v'v} = |\langle v' | v \rangle|^2 \qquad (136,9)$$

определяет относительную интенсивность перехода между состояниями v' и v, т. е. $w_{v'v}$ характеризует распределение интенсивности в полосе, соответствующей электронному переходу $1 \to 2$. При этом $\sum_{v'} w_{v'v} = 1$, т. е. суммарная вероятность перехода с одного вибрационного уровня начального состояния на все вибрационные состояния конечного уровня зависит только от вероятности электронного перехода, которая пропорциональна $|M_{21}(R_0)|^2$.

Интеграл наложения волновых функций (136,8) отличен от нуля только в том случае, когда функции $\Phi_{v'}$ и Φ_v имеют одинаковую симметрию (относятся к одинаковому неприводимому представлению группы). Если Φ_v соответствует основному состоянию молекулы ($v = 0$), то для полностью симметричных колебаний ядер в верхнем электронном состоянии возможны $v' = 0, 1, 2, \ldots$ Для колебаний, антисимметричных по отношению к некоторым элементам симметрии группы, возможны четные значения $v' = 0, 2, 4, \ldots$

Численные значения интеграла наложения функций (136,8) зависят от характера потенциальных кривых, определяющих движение ядер в обоих электронных состояниях. Заменяя реальные потенциальные кривые параболами $\frac{\mu\omega_i^2}{2}(R-R_i)^2$ с разными частотами ω_i и равновесными положениями R_i в обоих электронных состояниях, Хетинссон [133] вычислил интегралы наложения для небольших значений v и v'. В дальнейшем Маннебак [134] получил рекуррентные формулы, связывающие интегралы перекрывания для разных значений v и v'. В ряде работ развивались методы вычисления интегралов наложения для потенциальных кривых, более близких к истинным. Подробные ссылки на работы по определению вероятностей электронно-колебательных переходов в двухатомных молекулах можно найти в обзоре Колесникова и Лескова [135].

Расчет распределения интенсивностей в электронно-колебательных полосах многоатомных молекул представляет еще большие трудности, так как в случае многоатомных молекул потенциальные энергии, определяющие движение ядер, являются многомерными функциями.

Кроме дискретных молекулярных спектров поглощения и испускания, наблюдаются также и сплошные молекулярные спектры. Такие спектры возникают в результате переходов между двумя состояниями, из которых хотя бы одно имеет непрерывный ряд значений энергии. В случае молекул такие спектры могут соответствовать ионизации молекулы (отрыву электрона) или диссоциации молекулы (распад молекулы на составные части). Сплошные спектры примыкают к сериям колебательных уровней каждого электронного состояния, а также возникают в тех случаях, когда конечное электронное состояние совсем не имеет дискретных колебательных уровней (например, как состояние $^3\Sigma_g$ для молекулы водорода). Кроме квантового перехода непосредственно в непрерывное состояние (соответствующее ионизации или диссоциации молекулы), возможно появление непрерывных, диффузионных полос в спектре молекул, обусловленное эффектом предиссоциации. *Явление предиссоциации* обнаруживается по размытости вращательно-колебательных полос в электронных спектрах поглощения молекулярных газов. Расширение линий, часто приводящее к их полному слиянию, связано с малой продолжительностью жизни возбужденной молекулы. Теоретическое объяснение явления предиссоциации было дано Бонгеффером, Герцбергом и Кронигом на основе представления о спонтанных безызлучательных переходах молекулы из дискретного состояния в состояние с той же энергией, соответствующей потенциальной кривой от-

талкивания. Такие спонтанные переходы обусловлены нестрогой применимостью адиабатического приближения, позволившего записать волновую функцию молекулы в виде произведения электронной функции на функцию, определяющую движение ядер. Отброшенные в уравнениях (129,6) (при переходе к адиабатическому приближению) операторы Λ_{mn} (129,7) вызывают спонтанные переходы между различными электронно-колебательными состояниями одинаковой энергии. Явление предиссоциации наблюдается в том случае, когда возможны переходы в состояния, относящиеся к непрерывному спектру. Более подробные сведения о предиссоциации молекулы можно найти в книге Герцберга [132].

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ДОПОЛНЕНИЯ

А. Некоторые свойства сингулярной дельта-функции Дирака

Дельта-функция Дирака от одной переменной x обычно обозначается $\delta(x)$. Эта функция является сингулярной функцией от переменной x и равна нулю всюду, кроме точки $x = 0$. В точке $x = 0$ она столь велика, что интеграл от этой функции, содержащий точку $x = 0$, равен 1, т. е.

$$\int \delta(x)\, dx = 1. \qquad \text{(A, 1)}$$

Наиболее важное свойство δ-функции выражается равенством

$$\int_a^b F(x)\, \delta(x)\, dx = F(0) \qquad \text{(A, 2)}$$

для любой непрерывной функции $F(x)$, если интервал (a, b) содержит точку $x = 0$. Таким образом, результат интегрирования произведения $\delta(x)$ и любой непрерывной функции от x сводится к простой замене аргумента функции нулем. Путем смещения начала координат равенство (A, 2) можно преобразовать к виду

$$\int F(x)\, \delta(x - a)\, dx = F(a). \qquad \text{(A, 3)}$$

Формула (A, 3) справедлива для любой непрерывной функции независимо от того, является ли она скалярной, векторной, тензорной и т. д.

Дельта-функция не является функцией в общепринятом в математике смысле. Как и другие сингулярные, или несобственные функции, используемые в современной теоретической физике, δ-функция определяется не заданием ее величины для всех значений аргумента, а заданием правил интеграции ее произведений с непрерывными функциями *). Полезно иногда

*) Математическое обоснование допустимости использования обобщенных функций типа δ-функций дано в работах [138, 139].

использовать одно из явных представлений δ-функции в виде предела последовательности аналитических функций. Одним из таких представлений является

$$\delta(x) = \lim_{L\to\infty} \frac{\sin(xL)}{\pi x}. \qquad (A, 4)$$

При $x = 0$ функция $\frac{\sin(xL)}{\pi x}$ равна $\frac{L}{\pi}$, при возрастании абсолютного значения x она осциллирует с периодом $2\pi/L$. Интеграл от этой функции, взятый в интервале $-\infty < x < \infty$, равен единице независимо от значения L. Таким образом, $\lim \frac{\sin(xL)}{\pi x}$ при $L \to \infty$ имеет все свойства δ-функции.

Пользуясь (A, 4), можно доказать равенство

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}\, dk = \delta(x), \qquad (A, 5)$$

часто используемое в этой книге. Действительно,

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}\, dk = \lim_{L\to\infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-L}^{L} e^{ikx}\, dk = \lim_{L\to\infty} \frac{\sin(xL)}{\pi x} = \delta(x).$$

Выделяя действительную и мнимую части в (A, 5), находим

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \cos(kx)\, dk = \delta(x),$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sin(kx) dk = 0.$$

В некоторых приложениях удобно пользоваться другими представлениями δ-функции, например

$$\delta(x) = \lim_{\alpha\to 0} \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{\alpha^2 + x^2}. \qquad (A, 6)$$

При подстановке любого из представлений δ-функции, например (A, 4), (A, 6), в операторное уравнение знак предельного перехода надо выносить из-под знака интеграла. Часто используются представления δ-функций через различные полные ортонормированные системы функций. В случае функций $\psi_n(x)$, соответствующих дискретному спектру,

$$\delta(x - x') = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n^*(x)\psi_n(x'). \qquad (A, 7)$$

Для функций $\psi_F(x)$, соответствующих непрерывному спектру,

$$\delta(x-x') = \int \psi_F^*(x)\,\psi_F(x')\,dF. \qquad \text{(A, 8)}$$

Приведем теперь ряд равенств, которым удовлетворяют δ-функции. Смысл этих равенств состоит в том, что они дают одинаковый результат, если их применять в качестве множителей под знаком интеграла

$$\delta(-x) = \delta(x), \qquad \text{(A, 9)}$$

$$x\delta(x) = 0, \qquad \text{(A, 10)}$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\,\delta(x), \qquad \text{(A, 11)}$$

$$f(x)\,\delta(x-a) = f(a)\,\delta(x-a), \qquad \text{(A, 12)}$$

$$\int \delta(a-x)\,\delta(x-b)\,dx = \delta(a-b), \qquad \text{(A, 13)}$$

$$\delta(x^2-a^2) = \frac{\delta(x-a)+\delta(x+a)}{2|a|}, \qquad \text{(A, 14)}$$

$$\delta[\varphi(x)] = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{\left|\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=x_i}\right|}, \qquad \text{(A, 15)}$$

где x_i — простые корни уравнения $\varphi(x) = 0$.

Можно также определить производную по x от δ-функции, которую обозначим $\delta'(x)$. Одним из представлений $\delta'(x)$ является

$$\delta'(x) = \frac{1}{\pi}\lim_{L\to\infty}\left(\frac{L\cos(Lx)}{x} - \frac{\sin(Lx)}{x^2}\right).$$

Вычисление интегралов, содержащих $\delta'(x)$, осуществляется интегрированием по частям при учете того, что $\delta(x) = 0$, если $x \neq 0$. Таким образом,

$$\int \delta'(x)\,F(x)\,dx = -F'(0).$$

Производная от δ-функции удовлетворяет соотношению

$$x\delta'(x) = -\delta(x). \qquad \text{(A, 16)}$$

Функция $\delta(x)$ является четной функцией x, следовательно, производная $\delta'(x)$ является нечетной функцией. Поскольку δ-функция является четной функцией, то выполняется равенство

$$\int_0^a \delta(x)\,dx = \begin{cases} 1/2, & \text{если } a > 0; \\ -1/2, & \text{если } a < 0. \end{cases}$$

Трехмерная δ-функция $\delta(\boldsymbol{r})$ определяется равенством

$$\delta(\boldsymbol{r}) = \delta(x)\,\delta(y)\,\delta(z) = (2\pi)^{-3}\int e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}\,d^3k,$$

где интегрирование ведется по всем значениям k_x, k_y, k_z. Функция $\delta(\boldsymbol{r})$ обладает свойством

$$\int \delta(\boldsymbol{r})\,F(\boldsymbol{r})\,d^3r = F(0), \qquad \text{(A, 17)}$$

если интегрирование проводится по области, включающей точку $\boldsymbol{r} = 0$. Приведем также полезные равенства

$$\delta(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta(r)}{2\pi r^2},$$

$$\delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}) = \frac{2}{r^2}\,\delta(\boldsymbol{n}' - \boldsymbol{n})\,\delta(r' - r),$$

где $\boldsymbol{n}'$ и $\boldsymbol{n}$ — единичные векторы в направлении $\boldsymbol{r}'$ и $\boldsymbol{r}$; интегрирование по r совершается от точки $r = 0$.

В некоторых случаях под знаком интеграла встречается сингулярная функция

$$\zeta(x) \equiv \lim_{t\to\infty} \frac{1 - \exp(-ixt)}{ix}. \qquad \text{(A, 18)}$$

Вычисление таких интегралов легко выполнить, если учесть, что

$$\zeta(x) = \pi\delta(x) - i\mathcal{P}\frac{1}{x}, \qquad \text{(A, 19)}$$

где знак $\mathcal{P}$ указывает, что вычисление интеграла надо проводить в смысле главного значения. Такое же свойство имеет и сингулярная функция

$$\lim_{\varepsilon\to 0}(x - i\varepsilon)^{-1} = i\pi\delta(x) + \mathcal{P}\frac{1}{x}.$$

Наряду с δ-функцией часто используют другие несобственные функции. Например,

$$\delta_+(x) = \delta_-^*(x) = \frac{1}{2\pi i}\lim_{\alpha\to 0}(x - i\alpha)^{-1}. \qquad \text{(A, 20)}$$

С помощью (A, 20) и (A, 6) получаем

$$\left.\begin{aligned} \delta_+(x) + \delta_-(x) &= \lim_{\alpha\to 0}\frac{1}{\pi}\frac{\alpha}{x^2+\alpha^2} = \delta(x), \\ \delta_+(x) - \delta_-(x) &= \lim_{\alpha\to 0}\frac{1}{\pi i}\frac{x}{x^2+\alpha^2}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A, 21)}$$

Дельта-функция $\delta(z)$, рассматриваемая как функция комплексного переменного, имеет два полюса первого порядка в