

АТОМНАЯ ФИЗИКА

Э. В. ШПОЛЬСКИЙ

АТОМНАЯ ФИЗИКА

II



Э. В. ШПОЛЬСКИЙ

АТОМНАЯ ФИЗИКА

ТОМ ВТОРОЙ

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ
И СТРОЕНИЕ
ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА

ИЗДАНИЕ ПЯТОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ

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



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1984

22.38

Ш 84

УДК 539.1

Шпольский Э. В. Атомная физика: Учебное пособие. В 2-х томах. Т. II. Основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома. 5-е изд.—М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984.

Книга написана выдающимся советским физиком, лауреатом Государственной премии СССР Э. В. Шпольским на основе курса лекций, которые он многие годы читал для студентов в качестве последнего раздела обязательного курса теоретической физики.

По сравнению с предыдущим (1974 г.) в новое издание внесены лишь необходимые исправления. Устранен ряд архаизмов, обновлена библиография и табличные данные, переработан параграф, посвященный квазиклассическому приближению. Добавлены подстрочные примечания, касающиеся последних достижений науки.

Для студентов университетов, пединститутов и других вузов с расширенным преподаванием физики.

Ш $\frac{1704020000-164}{053(02)-84}$ 113—84

© Издательство «Наука».
Главная редакция
физико-математической литературы, 1974;
с изменениями, 1984

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к пятому изданию	6
Предисловие к четвертому изданию	7
Глава I. Экспериментальные основы квантовой механики	9
§ 1. Введение (9). § 2. Уровни энергии (10). § 3. Фотоны (15). § 4. Опыт Вавилова и Брумберга (18). § 5. Волновые свойства частиц вещества (19).	
Глава II. Математический аппарат квантовой механики	23
§ 6. Введение (23). § 7. Линейные операторы (23). § 8. Собствен- ные значения и собственные функции линейных операторов (28). § 9. Самосопряженные (эрмитовы) операторы (32). § 10. Ортогональ- ность и нормирование собственных функций самосопряженных опера- торов (35). § 11. Случай вырождения (38). § 12. Разложение по орто- гональным функциям. (40). § 13. Волновая функция (43). § 14. Принцип суперпозиции (46). § 15. Динамические переменные в квантовой меха- нике (52). § 16. Собственные значения и собственные функции опера- торов квантовой механики (55). § 17. Средние значения (57). § 18. При- меры вычисления средних значений (62). § 19. Соотношения комму- тативности (64). § 20. Соотношения неопределенностей (68). § 21. Урав- нение Шредингера (71). § 22. Предельный переход к классической механике (77). § 23. Плотность и ток вероятности (82). § 24. Стацио- нарные состояния (86). § 25. Скобки Пуассона (88). § 26. Дифферен- цирование операторов по времени (91). § 27. Квантовые уравнения движения (94). § 28. Симметрия и законы сохранения (98). § 29. Право- левая симметрия (104). § 30. Закон сохранения четности в квантовой механике (107).	
Глава III. Основы теории представлений	110
§ 31. Элементы векторной алгебры (111). § 32. Линейное n -мер- ное пространство (114). § 33. Евклидово n -мерное пространство (117). § 34. Алгебра матриц (121). § 35. Обозначения Дирака (127). § 36. Ли- нейные операторы в евклидовом пространстве (129). § 37. Матричное представление линейных операторов (136). § 38. Дельта-функция (140). § 39. Гильбертово пространство (143). § 40. Основные положения кван- товой механики (147). § 41. Задача о линейном осцилляторе (154). § 42. Динамические уравнения квантовой механики (156). § 43. Кванто-	

вая механика в F -представлении (160). § 44. Координатное представление (164). § 45. Импульсное представление (168). § 46. Энергетическое представление (170).

Глава IV. Одномерное движение 174

§ 47. Общие свойства одномерного движения (174). § 48. Потенциальный ящик (176). § 49. Свободная частица (182). § 50. Квазиклассическое приближение (метод ВКБ) (185).

Глава V. Движение в центральном поле 192

§ 51. Момент импульса (192). § 52. Свойства момента импульса (195). § 53. Собственные функции и собственные значения оператора квадрата момента импульса (198). § 54. Собственные функции и собственные значения оператора проекции момента импульса (201). § 55. Описание различных состояний в центральном поле (202). § 56. Пространственное квантование (205). § 57. Графические изображения (207). § 58. Нормальное состояние водородоподобного атома (212). § 59. Кеплерова задача. Общий случай (218). § 60. Модель валентного электрона (228). § 61. Спектральные серии щелочных металлов (233).

Глава VI. Излучение 241

§ 62. Метод вариации постоянных (241). § 63. Поглощение и испускание света (243). § 64. Вычисление коэффициентов Эйнштейна (249). § 65. Правила отбора (252). § 66. Магнетон Бора (261). § 67. Теория простого эффекта Зеемана (264).

Глава VII. Спин 270

§ 68. Гипотеза вращающегося электрона (270). § 69. Опыт Штерна и Герлаха (275). § 70. Магнито-механические эффекты (278). § 71. Квантовая механика электрона со спином (279). § 72. Полный момент импульса электрона в атоме (285). § 73. Формула тонкой структуры термов. Релятивистская поправка (290). § 74. Формула тонкой структуры. Спин-орбитальное взаимодействие (295). § 75. Сдвиг уровней энергии атомного водорода (300). § 76. Дублеты щелочных металлов (303). § 77. Сложный эффект Зеемана (303). § 78. Теория сложного эффекта Зеемана. Слабое поле (305). § 79. Теория сложного эффекта Зеемана. Сильное поле (310).

Глава VIII. Атомы со многими электронами 313

§ 80. Принцип тождественности одинаковых частиц (313). § 81. Обменное вырождение (315). § 82. Принцип Паули (319). § 83. Спектр гелия. Парагелий и ортогелий (323). § 84. Уравнение Шредингера для двух электронов в центральном поле (326). § 85. Теория возмущений для простых (невыврожденных) собственных значений (329). § 86. Нормальное состояние атома гелия (333). § 87. Проблема гелия. Общий случай (336). § 88. Энергия в первом приближении (341). § 89. Синглетные и триплетные состояния гелия (344). § 90. Теория периодической системы Д. И. Менделеева (349). § 91. Строение отдельных периодов системы элементов Д. И. Менделеева (353). § 92. Спектры атомов второй группы

периодической системы (358). § 93. Некоторые закономерности в сложных спектрах (365). § 94. Магнитные свойства атомов (367). § 95. Спектры изоэлектронных ионов (370). § 96. Рентгеновские спектры (372). § 97. Схема уровней энергии для рентгеновских спектров (375). § 98. Непосредственное определение рентгеновских уровней энергии (379).

Глава IX. Возбужденные атомы 383

§ 99. Оптическое возбуждение и резонансная флуоресценция (383). § 100. Ступенчатое возбуждение (386). § 101. Термическое возбуждение (388). § 102. Удары второго рода (390). § 103. Сенсibilизированная флуоресценция (391). § 104. Резонанс при передаче энергии ударами второго рода (393). § 105. Время жизни возбужденных состояний (397). § 106. Ширина уровней. Автоионизация (400). § 107. Интенсивность спектральных линий (405). § 108. Метастабильные состояния (407). § 109. Запрещенные переходы (411). § 110. Квантовая теория простейших молекул (415).

Приложения 426

I. Некоторые полезные интегралы 426
 II. Электростатическая энергия взаимодействия двух зарядов 427
 III. Дипольное и квадрупольное излучение 429
 Предметный указатель 434

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ

Эдуард Владимирович Шпольский (1892—1975) был не только крупным ученым, но и выдающимся пропагандистом науки. Он был одним из основателей журнала «Успехи физических наук», бессменно возглавлял его с 1936 г. по 1975 г., а его двухтомная «Атомная физика» является своего рода энциклопедией. Эта книга пользуется широкой известностью и заслуженным успехом во всех странах, переведена на главные языки мира, по ней учились несколько поколений физиков. И в настоящее время книги Э. В. Шпольского используются как основное учебное пособие по атомной физике. Учитывая, что книга стала достаточно редкой, редакция сочла целесообразным осуществить новое ее издание.

С момента выхода первого издания «Атомной физики» прошло около 40 лет, но книга нисколько не устарела и не потеряла своей ценности. Причина в том, что Э. В. Шпольский чрезвычайно тщательно и критически отбирал материал, постоянно перерабатывая, обновляя и совершенствуя свою книгу. Достаточно сказать, что при последнем издании в 1974 г. ее второй том фактически был написан заново.

Редакция не сочла возможным вносить в книгу, ставшую классической, сколько-нибудь существенные изменения и дополнения и ограничилась исправлением опечаток, устранением ряда архаизмов, обновлением библиографии и табличных данных. Чуть более радикальной переработке подвергся лишь § 50. Кроме того, сделаны подстрочные примечания, уточняющие некоторые утверждения и касающиеся последних достижений науки.

А. Наумов

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящее четвертое издание выходит в свет через значительный промежуток времени после третьего (3-е издание вышло в 1951 г.). В течение этого времени в физике произошли большие изменения. Особенно это относится ко второй половине книги (ядро, элементарные частицы, ядерная техника). Экспериментальный и теоретический материал, изложенный в этой части книги в предыдущем издании, в настоящее время образовал самостоятельную большую науку.

Ввиду этого представлялось целесообразным разделить второй том предыдущих изданий на две книги. Содержание первой книги, выходящей в данное время, составляют основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома, вторая книга должна быть посвящена ядерной физике и элементарным частицам *).

Выходящая сейчас первая книга вполне самостоятельна. Хотя квантовая механика двадцать лет назад, когда вышло предыдущее издание, была уже вполне законченной, в последнее время с дидактической точки зрения чувствовалась необходимость, при сохранении общего характера книги, подвергнуть прежний текст существенной переработке. Эта переработка выполнена в настоящем издании самым радикальным образом: параграфы, заимствованные из предыдущего издания, тщательно переработаны, а в некоторых случаях написаны вновь, добавлены новые параграфы и даже новые главы. Перечислить здесь все изменения нет возможности; коротко говоря, в результате этих изменений получилась без преувеличения новая книга, сохраняющая, однако, характерные особенности предыдущих изданий моей «Атомной физики».

Из новых глав особого внимания заслуживает глава III, посвященная наиболее общей формулировке основ квантовой механики. В этой главе сделана попытка доступного для внимательного читателя (хотя и не без некоторого напряжения) изложения основ квантовой механики символическим методом — как алгебры фундаментальных величин теории (состояния, линейные

*) Вторую книгу Э. В. Шпольский не успел написать. (Прим. ред.).

операторы), которые сами в абстрактной форме, а не их представители в виде систем чисел, фигурируют в теории. Из этой формулировки, связанной с именем Дирака, весьма элегантным образом вытекает как матричная, так и волновая механика, подобно тому, как в геометрии из общей векторной формулировки вытекают конкретные представления, отвечающие различным системам координат. Такого рода дедуктивное изложение основ квантовой механики все настойчивее проникает в учебную литературу и в лекционное преподавание (примером могут служить Фейнмановские лекции по физике). Можно даже предвидеть, что через некоторое время эта схема вытеснит принятый в настоящее время метод изложения, подобно тому как в текущем столетии в теории поля векторный анализ вытеснил исключительно принятый ранее координатный метод. Это обстоятельство, а также красота и логическая стройность абстрактной схемы побудили включить в настоящую книгу обширную третью главу, посвященную относительно популярному, однако написанному на должном научно-педагогическом уровне изложению схемы квантовой механики.

По моей просьбе в данной книге глава III написана А. И. Наумовым, которому я выражаю за это искреннюю благодарность.

Помещение вводной главы I имеет целью напомнить читателю экспериментальные основы квантовой механики и тем самым сделать этот том независимым от первого. Добавлена глава VI.

Как сказано, перечислить все изменения было бы затруднительно, однако уже из упомянутого видно, что для этого четвертого издания книга подверглась весьма существенной переработке*). Во всей этой переработке большую помощь также оказал мне А. И. Наумов.

М. А. Ельяшевич внимательно прочел весь подготовленный к печати машинописный оригинал и сделал ряд ценных замечаний, многие из которых мною приняты во внимание. Выражаю ему за это искреннюю благодарность. Т. Н. Болотникову благодарю за помощь при окончательном внесении поправок при подготовке оригинала к печати.

Предыдущие издания «Атомной физики» нашли многочисленных друзей в различных уголках мира. Хочется верить в то, что и это новое, существенно переработанное издание найдет себе много новых друзей.

Москва, январь 1973 г.

Э. Шпольский

*) Ссылки на параграфы первого тома даны по седьмому изданию (1984 г.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. Введение

В текущем столетии физика, а вместе с нею все наше понимание окружающего мира претерпели глубочайшие изменения.

К концу XIX столетия система физики, в основе которой лежали механика Ньютона и электродинамика Максвелла — Герца, казалась полностью завершенной. Однако уже в первые годы XX столетия один из величайших ученых прошлого, вся деятельность которого целиком относится к XIX столетию, лорд Кельвин, в своих лекциях, читанных в Балтиморском университете, подводя итог, отметил, что на безупречно ясном небосводе физики того времени имеется все же два небольших облачка: отрицательный результат опыта Майкельсона, долженствовавшего разрубить узел противоречий в проблеме увлекаемого или неувлекаемого эфира, и законы излучения абсолютно черного тела. Первое облако омрачало картину блестящих успехов электродинамики Максвелла — Герца. Второе свидетельствовало об ограниченности статистической механики, основанной на классической механике Ньютона, авторитет которой, особенно после успехов астрономии в конце XIX столетия, казался непогрешимым. Из этих двух небольших «облаков» выросла вся современная физика, которая, вопреки первоначальным опасениям, не опровергала старую, называемую теперь «классической», физику, но показала, что она вовсе не обязательно применима ко всем явлениям, в том числе и к таким, которые не были приняты во внимание или были неизвестны при ее установлении. Резюмируя, можно сказать, что в конце XIX столетия физики думали, что они проникли далеко в глубь познания окружающего мира, но оказалось, что они работали лишь в тончайшем поверхностном слое его.

Широко известно, что затруднения, возникшие в электродинамике движущихся систем, привели к установлению специальной теории относительности Эйнштейна, которая расширила классическую механику и включила в нее законы движения со скоростями, сравнимыми со скоростью света в пустоте. Вторая из упомянутых лордом Кельвином проблем — проблема излучения абсолютно черного тела — привела на рубеже столетий к открытию квантов: кванта действия и постоянной Планка h

в 1900 г., а затем — кванта энергии $\hbar\omega$ в работе Эйнштейна 1905 г., и эти представления о квантах доминируют во всей современной физике.

В первом томе этой книги были детально рассмотрены экспериментальные основы квантовой теории, а затем были изложены начала квантовой механики в той форме «волновой механики», как она была формулирована Шредингером. Было установлено основное уравнение квантовой механики — уравнение Шредингера, и с помощью него решены простейшие задачи механики микроскопических систем. Наряду с этим были детально рассмотрены изменения в понимании основных законов окружающего нас мира, которые принесла с собой квантовая теория, — соотношения неопределенностей, дополнительность, углубление понимания принципа причинности и т. п. Этот первый круг сведений из квантовой теории должен помочь усвоению систематического изложения основ квантовой механики и ее применений к исследованию строения атомов и молекул, которому посвящен настоящий том. Однако, чтобы сделать этот том более независимым от первого, мы напомним вначале сжатым образом экспериментальные основы квантовой теории.

§ 2. Уровни энергии

В основе квантовой теории лежат две группы явлений. Первая связана с существованием уровней энергии атомов и атомных систем, а вторая — с дуализмом волновых и корпускулярных свойств, проявляющимся как в свойствах света (в широком смысле слова), так и в свойствах элементарных частиц вещества — электронов, протонов, нейтронов и т. п. Обе группы явлений тесно связаны между собой. Напомним коротко основные из этих явлений.

Существование дискретных уровней энергии, хотя и не вполне отчетливым образом, вытекало из классической работы Макса Планка, положившей начало теории квантов. В работе, опубликованной Планком около 1900 г., он сообщил полуэмпирически найденную им формулу распределения энергии в спектре абсолютно черного тела, т. е. тела, поглощающего всю падающую на него энергию света:

$$\rho_{\omega}d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Формула эта оказалась соответствующей результатам эксперимента во всем спектре от самых коротких до самых длинных волн. В историческом докладе, сделанном Планком в Германском физическом обществе (4 декабря 1900 г.), Планк дал

вывод своей формулы, хотя и далеко не совершенный с точки зрения логической непротиворечивости, но — и это главное — основанный на показавшейся в то время очень странной гипотезе, в силу которой испускание и поглощение света происходит не непрерывно, но отдельными порциями, названными Планком квантами (латинское quantum — количество). При этом была введена новая постоянная \hbar с размерностью действия, т. е. энергия \times время, которая и увековечила имя Планка. Эта постоянная, по современным данным равная

$$\hbar = (1,0545887 \pm 0,0000057) \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с},$$

наряду с немногими другими универсальными константами является одной из основных постоянных, характеризующих физические явления.

Пользуясь своей формулой и экспериментальными данными, Планк вычислил значения важнейших универсальных констант

$$\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}, \quad k = 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1}.$$

Так как постоянная Больцмана k равна

$$k = R/N_A,$$

где R — точно известная универсальная газовая постоянная, а N_A — постоянная Авогадро (число частиц в моле), то отсюда

$$N_A = \frac{R}{k} = \frac{8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}{1,34 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1}} = 6,2 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

— число, близкое к современным табличным данным. Наконец, по значению постоянной Фарадея и полученному Планком значению для N_A можно было найти заряд электрона. Планк получил $e = 4,69 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ — число, более близкое к современным точным значениям ($4,80 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ), нежели полученные в то время (до работы Милликена, ср. т. I, § 2) непосредственными измерениями e . Тот факт, что при помощи теоретически полученной формулы распределения энергии в спектре черного тела и результатов экспериментальных данных для этого распределения можно было с высокой точностью определить основные атомные константы, произвел сильнейшее впечатление и послужил важным доказательством в пользу показавшейся очень странной гипотезы Планка.

Это открытие как бы сконцентрировало целый ряд противоречий, на которые натолкнулась физика в эти годы. Так, например, за полгода до исторического доклада Планка, в июне 1900 г. Рэлей опубликовал краткую заметку, в которой показал, что если применить к излучению один из основных законов классической статистической механики — теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы, то получающаяся формула радикально отличается от формулы Вина, а вместе

с тем, конечно, и от формулы Планка (ср. т. I, гл. VI). Более того, формула, полученная Рэлеем, указывает на концентрацию энергии в области коротких волн, тогда как экспериментальная кривая в этой области идет к нулю. Эту ситуацию один из виднейших теоретиков того времени П. С. Эренфест назвал «ультрафиолетовой катастрофой», а Г. А. Лоренц очень ярко формулировал это затруднение следующим образом: заканчивая свою лекцию о тепловом излучении в Коллеж де Франс, он указал на печь, имевшуюся в аудитории, и сказал: «Уравнения классической физики оказались неспособными объяснить, почему эта угасшая печь не испускает желтых лучей наряду с испусканием больших длин волн».

Излучение абсолютно черного тела имеет сплошной спектр. Еще яснее выявляются затруднения классической физики в свойствах линейчатых спектров. В 1885 г. швейцарский учитель гимназии Бальмер показал, что длины волн известных в то время спектральных линий атомного водорода поразительно точно могут быть представлены формулой

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n = 3, 4, 5, 6,$$

где B — некоторая эмпирическая постоянная. Позднее Ридберг, знаменитый шведский спектроскопист, обратил внимание на то, что формула принимает особенно симметричный вид, если написать ее для обратной длины волны $1/\lambda$; тогда получается *)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Обозначая через ν обратную длину волны $1/\lambda$, выражаемую в см^{-1} и связанную с частотой ω соотношением $\omega = 2\pi\nu$, получаем

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5,$$

или

$$\nu = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2},$$

где в соответствии с принятыми в настоящее время обозначениями постоянная $4/B$ обозначена первой буквой фамилии Ридберга R .

Дальнейший шаг сделал Ритц, который показал, что не только серия Бальмера, но и другие известные серии спектральных линий атомного водорода могут быть представлены общей формулой

$$\nu = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{n^2}, \quad (2.1)$$

*) См. т. I, § 103.

где m — постоянное для данной серии целое число, например $m = 1, 2 \dots$ для разных серий и т. д., а n — последовательность целых чисел, из которых наименьшее на 1 больше m : например, при $m = 1$ $n = 2, 3, 4, \dots$; при $m = 2$ $n = 3, 4, 5$ и т. д.

Этот результат может быть представлен еще и в другом виде. Поскольку члены правой части формулы (2.1) имеют ту же размерность, что и ν , их можно назвать частотами (с точностью до постоянного множителя) атома. Итак, результат, полученный Ритцем, можно формулировать следующим образом: существует ряд частот

$$T_1 = \frac{R}{1^2}, \quad T_2 = \frac{R}{2^2}, \quad T_3 = \frac{R}{3^2}, \dots, \quad (2.2)$$

и любая частота в спектре атомного водорода может быть выражена как разность двух частот из ряда (2.2):

$$\nu = T_m - T_n. \quad (2.3)$$

Эта важная формула выражает закон, называемый комбинационным принципом, а члены последовательности называются спектральными термами. Этот закон справедлив для всех атомов и вообще для атомных систем, только наборы спектральных термов оказываются более сложными и не образуют лишь одну простую последовательность.

Формула (2.3) представляет основной закон излучения атома. Этот закон находится в резком противоречии с основными положениями классической механики и электродинамики. Согласно классической электродинамике спектр негармонического осциллятора должен совпадать по частотам с его механическим спектром, а последний, согласно механике Ньютона, состоит из основной частоты и ее гармонических обертонов: $\omega, 2\omega, 3\omega, \dots$ *). С этим непреложным законом классической физики комбинационный принцип (2.3) расходится самым решительным образом. Можно было бы попытаться выйти из положения, допуская, что каждый терм (2.2) представляет одну из собственных частот колебаний атома, соответствующую своей степени свободы. Но тогда мы пришли бы в резкое противоречие с данными об атомных теплоемкостях. Действительно, при температурах порядка комнатной атомная теплоемкость соответствует движению атома как целого, и никаких следов внутренних степеней свободы не обнаруживается.

Впервые Бор (1913 г.) не только ясно понял, что комбинационный принцип выражает основной закон излучения атома, но и связал его с существованием дискретных уровней энергии. Согласно первому постулату Бора атом может находиться только в таких состояниях, в которых его энергия принимает дискретный

*) См. т. I, § 69.

ряд значений. В случае водорода этот ряд как раз и соответствует ряду спектральных термов (2.2). В этих состояниях атом не испускает и не поглощает электромагнитных волн. Испускание и поглощение, согласно второму постулату Бора — условию частот, происходит только при переходе из одного состояния в другое, причем испускается или поглощается один квант энергии $\hbar\omega$. Комбинационный принцип (2.3) соответствует этому условию частот:

$$E_m - E_n = \hbar\omega. \quad (2.4)$$

Непосредственное доказательство существования дискретных уровней энергии было дано опытами с соударениями между электронами и атомами. Широко известны классические опыты Франка и Герца, доказавшие, что вплоть до энергии 4,9 эВ соударение между электронами и атомами ртути происходит вполне упруго, а при энергии в 4,9 эВ электрон в результате соударения теряет свою энергию, а атом переходит в первое возбужденное состояние*). При этом энергия первого возбужденного состояния хорошо совпадает с энергией, вычисленной по условию частот из спектроскопических данных.

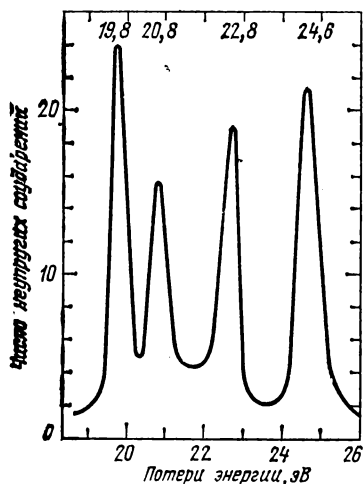


Рис. 1. Экспериментальное доказательство существования дискретных уровней энергии атома. Потери энергии электронов при соударении с атомами гелия. Начальная энергия электронов 25 эВ.

В настоящее время благодаря значительному усовершенствованию техники высокого вакуума и развитию электроники открылась возможность точного определения из опытов с соударениями не только первого, но и последующих уровней энергии атомов и молекул. На рис. 1 приведены результаты определения энергий неупругих соударений в гелии. Идея опыта состояла в следующем. Две раздельно откачиваемые до высокого вакуума камеры соединялись малым отверстием: в первой камере помещалась электронная пушка, во второй — происходили соударения. Поток приблизительно моноэнергетических электронов создавался в камере пушки и проходил через малое отверстие в камеру соударений, где находились остатки гелия при низком давлении. Потери энергии электронов, испытавших не-

*) Т. I, § 93.

упругие соударения с атомами гелия и отклоненных от направления падающего пучка, измерялись по методу задерживающего потенциала *). На рис. 1 по оси абсцисс отложены потери энергии, а по оси ординат — величины, пропорциональные числу электронов, испытавших соответствующую потерю энергии. На оси абсцисс вверху приведены потери энергии при неупругих соударениях. Более точные значения потерь, найденные в этом эксперименте, таковы: 19,82; 20,61; 20,96; 21,22; 22,92; 23,08 эВ.

Кривая рис. 1, таким образом, представляет собой превосходную иллюстрацию существования дискретных уровней энергии.

§ 3. ФОТОНЫ

До сих пор речь шла о проявлении квантовых свойств в существовании противоречащих классической физике дискретных уровней энергии атомов. Квантовые свойства обнаруживаются также и в природе самого электромагнитного излучения, и в природе элементарных частиц вещества — электронов, протонов, нейтронов. Относящуюся сюда обширную группу явлений обозначают общим названием «дуализм волны — частицы». Поскольку речь идет об электромагнитном излучении, это название указывает на то, что, хотя такие явления, как интерференция и дифракция, казалось бы, с полной очевидностью свидетельствуют о волновой природе света, существует не менее обширный круг явлений, которые с такой же очевидностью свидетельствуют о его корпускулярной природе. Эти явления подробно рассмотрены в гл. IX первого тома настоящей книги, ввиду чего мы здесь главным образом ограничимся их перечислением и кратко опишем только один эксперимент С. И. Вавилова и Е. М. Брумберга.

Законы фотоэффекта в металлах являются одним из наиболее отчетливых проявлений корпускулярных свойств света. В самом деле, согласно закону, экспериментально установленному Ленардом, энергия освобождаемых фотоэлектронов не зависит от интенсивности света, а зависит только от длины волны: один и тот же спектральный интервал, выделенный из спектра Солнца и еле мерцающей звезды, создает фотоэлектроны с одинаковой энергией. Эйнштейн впервые показал, что это можно понять, допуская, что свет состоит из своеобразных частиц — фотонов — с энергией

$$E = h\nu. \quad (3.1)$$

*) Т. I, § 92. Описываемый здесь эксперимент является вариантом опыта Франка и Герца, выполненным на уровне современной техники. Описание аналогичного опыта в парах ртути см. т. I, § 95.

Таким образом, квант энергии $\hbar\omega$, открытый Планком в процессах испускания и поглощения, оказывается, проявляется и в природе самого излучения*). Процесс поглощения света в этом случае состоит в исчезновении целого фотона и освобождении за его счет электрона, причем энергия последнего связана с частотой света вытекающим из закона сохранения энергии уравнением Эйнштейна

$$\hbar\omega = \frac{1}{2}mv^2 + P, \quad (3.2)$$

где P — энергия, необходимая для того, чтобы удалить электрон из металла, и определяющая так называемую красную границу фотоэффекта. Экспериментальное подтверждение уравнения Эйнштейна было дано Миллиkenом, а Лукирский и Прилежаев использовали это уравнение для наиболее точного определения постоянной Планка \hbar .

Если в опытах с фотоэффектом проявляются дискретные кванты энергии в виде фотонов $\hbar\omega$, то для полноты корпускулярной картины должны существовать явления, в которых фотон обнаруживает импульс. Согласно теории относительности этот импульс должен быть равен (т. I, § 125)

$$p = \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}. \quad (3.3)$$

Импульс фотона проявляется как в световом давлении, экспериментально открытом П. Н. Лебедевым, так и особенно ясно**) при рассеянии рентгеновских лучей, поскольку наряду с рассеянием, при котором сохраняется длина волны падающих лучей и которое обуславливает возможность осуществления интерференции рентгеновских лучей в кристаллах, существует еще некогерентное рассеяние — эффект Комптона. При этом рассеянии длина волны рассеянных лучей увеличивается (соответственно энергия $\hbar\omega'$ рассеянного фотона меньше энергии $\hbar\omega$ падающего фотона), и каждый акт рассеяния сопровождается появлением электрона отдачи. Самый процесс рассеяния, по образному выражению Комптона, представляет собой «игру на бильярде

*) С исторической точки зрения интересно отметить, что Планк предполагал и подчеркивал, что только процессы испускания и поглощения имеют квантовый характер. Самой же природе электромагнитного излучения он приписывал волновой характер.

**) Световое давление не может служить однозначным доказательством корпускулярных свойств света, так как Максвелл предсказал необходимость существования светового давления на основании свойств электромагнитного поля.

электронами и фотонами». Подробности экспериментов и количественный расчет см. т. I, гл. IX, § 124—126.

Одним из наиболее ярких доказательств корпускулярных свойств света является существование флуктуаций интенсивности слабых световых потоков: если свет ведет себя как поток дискретных единиц — фотонов, то каждый фотон, попадая в приемное устройство, вызывает то или иное действие, например освобождение электрона или элементарный фотохимический акт, независимо от других фотонов. Вообще говоря, число фотонов, попадающих в единицу времени в приемник даже от максимально постоянного источника, должно испытывать колебания (т. I, § 114). Но при обычных интенсивностях число фотонов столь велико, колебания этого числа в процентном отношении настолько малы, что мы не можем заметить никакой дискретности в излучении. Представим себе, однако, что число фотонов, попадающих в единицу времени, очень мало (единицы или десятки). Если, кроме того, приемник достаточно чувствителен, чтобы реагировать на это малое число, то неизбежно должны сказаться случайные колебания, флуктуации интенсивности, регистрируемой приемником.

Такие флуктуации были прежде всего обнаружены с коротковолновым излучением — рентгеновскими и γ -лучами, где энергии фотонов очень велики, а число их при данной энергии соответственно мало. Особенный интерес представляет обнаружение флуктуаций слабых потоков видимого света, наблюдавшихся С. И. Вавиловым с сотрудниками, а также и рядом других исследователей. В этих опытах индикатором света служил глаз человека, который в то время был детектором, обладающим наиболее высокой чувствительностью (при условии предварительного достаточно долгого пребывания в темноте) и особым свойством — существованием порога зрительного ощущения, делающим использование глаза в качестве детектора очень удобным. Это свойство состоит в том, что глаз совсем не ощущает света, когда энергия света меньше некоторой строго определенной величины. Пусть наблюдается кратковременная вспышка монохроматического света; положим, что порогу соответствует n_0 фотонов, поглощенных за время вспышки света, и пусть z — действительное число фотонов, поглощенных за то же время. Тогда глаз увидит вспышку, если $z \geq n_0$; если же $z < n_0$, то зрительное ощущение будет равно нулю, глаз не обнаружит никакой вспышки. Таким образом, ослабив интенсивность света до значений, близких к пороговому, и посылая в глаз периодически вспышки, можно обнаружить флуктуации числа фотонов z , поглощаемых сетчаткой глаза, фиксируя наблюдаемое число вспышек и сопоставляя его с известным числом посланных в глаз вспышек.

§ 4. Опыт Вавилова и Брумберга

Из числа опытов, выполненных на основе изложенных соображений, наиболее демонстративен и свободен от возражений опыт Вавилова и Брумберга.

Опыт состоял в следующем: свет от лампочки L (рис. 2), отразившись от зеркала m , проходил через диафрагму O диаметром 1 мм, закрытую молочным стеклом, далее — через отверстие в диске D , вращаемом мотором M , далее — через зеленый

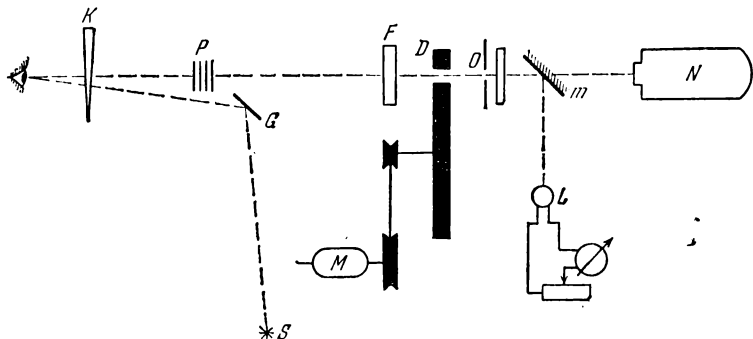


Рис. 2. Схема опыта Вавилова и Брумберга.

светофильтр F и, наконец, — через нейтральный клин K , при помощи которого свет мог бы быть ослаблен без изменения спектрального состава. Глаз фиксировался в определенном положении, наблюдая с помощью зеркала G красную точку от лампочки S . Мотор M , медленно вращая диск D с частотой 1 оборот в секунду, периодически пропускал свет в течение 0,1 с и задерживал его в течение 0,9 с.

Если теперь между диском и глазом поместить бипризму Френеля P , которая является интерференционным устройством, расщепляющим падающий пучок на два пучка, аналогично зеркалам Френеля*), то при наблюдении диафрагмы O при достаточной интенсивности зеленого света в поле зрения видна красная точка S , фиксирующая глаз, а рядом с ней симметрично расположены два зеленых интерференционных пятна. Хорошо известно, что характер интерференционной картины не зависит от интенсивности источника: если фотографировать интерференционные полосы при крайне слабой интенсивности в течение многих суток, то получающиеся на пластинке интерференционные полосы (при описанном расположении это были бы круглые светлые пятна) ничем не отличаются от полос, возникающих при

*) См. Ландсберг Г. С. Оптика, 5-е изд. — М.: Наука, 1976.

достаточно большой интенсивности. С корпускулярной точки зрения светлые полосы получаются при попадании независимых фотонов в соответствующие места фотопластины или сетчатой оболочки глаза наблюдателя. Если, как в описанном расположении опыта, свет проходит через отверстие вращающегося диска периодически в виде вспышек и если интенсивность света очень мала, то должны наблюдаться флуктуации в зависимости от того, попадает ли в место сетчатки, где получается изображение того или другого светлого пятна, число фотонов, достаточное для получения интенсивности, превышающей пороговую, или нет. Опыт показал, что когда интенсивность зеленого света ослаблена настолько, что достигается пороговое значение, оба зеленых пятна совершенно отчетливо флуктуируют одно относительно другого: при некоторых прохождениях отверстия в диске D видны оба пятна, при других одно — либо верхнее, либо нижнее. Наконец, при некоторых прохождениях отверстия светлых пятен совсем не видно. Это показывает, что явление обусловлено независимыми флуктуациями числа фотонов, образующих зеленые пятна: когда их число больше n_0 , пятно видно, когда меньше n_0 , не видно.

Во всяком случае ясно, что явление не связано ни с утомлением глаза, ни с какими-либо другими физиологическими причинами. Наблюдения обрабатывались также количественно по методам теории вероятностей: определялась вероятность одновременного появления обоих пятен. При достаточно большом числе наблюдений результаты хорошо согласовывались с требованиями теории случайных явлений, причем для числа фотонов n_0 , соответствующего пороговой интенсивности, в согласии с другими определениями получилось $n_0 \sim 50$.

§ 5. Волновые свойства частиц вещества

Если для света и электромагнитного излучения вообще квантовые явления состоят в наличии корпускулярных свойств наряду с волновыми, то для частиц вещества — электронов, протонов, нейтронов, атомов — квантовые явления состоят в наличии волновых свойств наряду с корпускулярными. Таким образом, дуализм волна — частица присущ как электромагнитному излучению, так и микрочастицам.

Корпускулярная, атомистическая природа вещества с полной очевидностью доказывается многочисленными явлениями, в частности изучением броуновского движения, которое по существу относится к группе явлений флуктуаций. Наиболее очевидным доказательством служат фотографии Вильсона или, если пользоваться современной аппаратурой, — фотографии следов частиц в специальных фотографических эмульсиях (рис. 3). Все

эти фотографии с полной достоверностью показывают, что след оставлен пролетевшей частицей. Тем не менее де-Бройль (1924 г.) имел смелость распространить дуализм волна — частица и на эти микрообъекты. Именно, он гипотетически постулировал наличие у них волновых свойств. При этом связь между корпускулярными свойствами, характеризуемыми импульсом p (для скоростей, значительно меньших скорости света, импульс p равен mv), и волновыми, характеризуемыми длиной

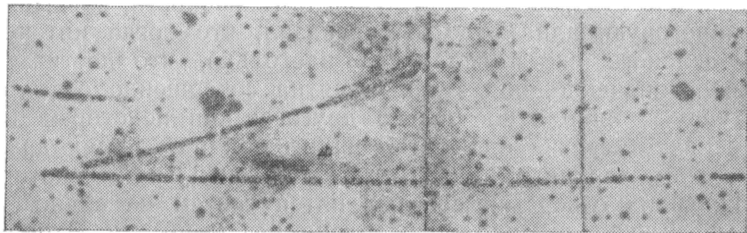


Рис. 3. Фотографии следов частиц в толстослойных эмульсиях.

волны λ , устанавливается при посредстве той же постоянной Планка \hbar , которая характеризует квантовые свойства света. Для электронов и других микрообъектов соотношение (3.3) целесообразно переписать в виде

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{mv} \quad (5.1)$$

(последнее выражение справедливо для нерелятивистских скоростей).

В начале двадцатых годов, когда еще свежи были воспоминания о сенсации, вызванной работами, доказавшими реальность атомов, эта гипотеза показалась еще более странной, нежели гипотеза Планка о дискретности процессов испускания и поглощения электромагнитного излучения. Тем не менее успеху гипотезы де-Бройля сначала способствовало то, что при ее помощи получило наглядное объяснение правило квантования круговых орбит, постулированное Н. Бором (т. I, § 142). Затем последовали многочисленные экспериментальные подтверждения, столь же убедительные и наглядные, как доказательство корпускулярной природы тех же объектов. Эти эксперименты подробно рассмотрены в т. I, гл. X. Для электронов, ускоряемых потенциалом V , формула (142.2) т. I после подстановки численных значений постоянных \hbar , m , e приводится к виду

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA}.$$

§ 5. ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА

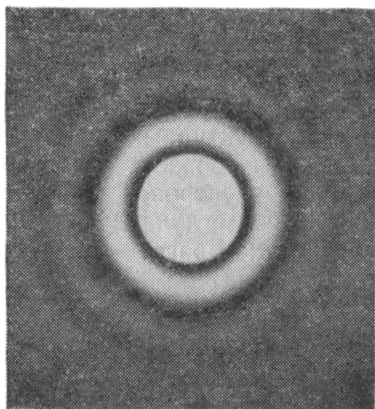


Рис. 4. Дифракционная картина, создаваемая светом, исходящим из малого отверстия (0,2 нм).

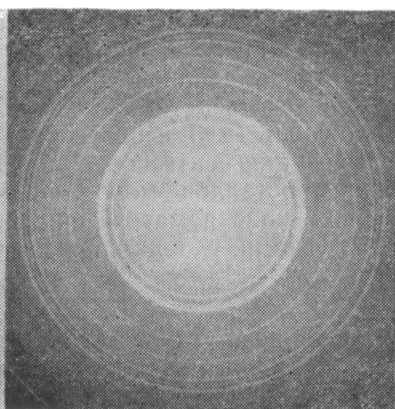


Рис. 5. Интерференционная картина, получающаяся при прохождении пучка электронов через тонкий листок бериллия.

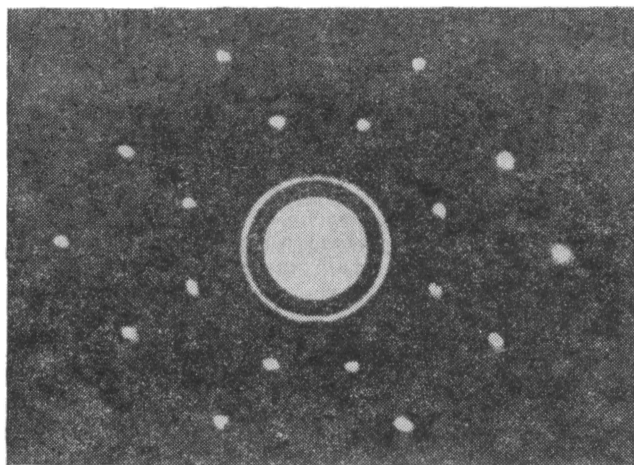


Рис. 6. Нейтронограмма, возникающая при прохождении потока медленных нейтронов через кристалл.

Таким образом, длина волны электронов при ускоряющем потенциале 150 В равна 1 Å. Из этого следует, что для обнаружения интерференционных явлений с волнами де-Бройля следует пользоваться теми же методами, какие применяются при исследовании (или использовании для структурных анализов) интерференции рентгеновских лучей. Таким образом, отражение от монокристаллов моноэнергетических электронов (соответствующих монохроматическим рентгеновским лучам) происходит под углами, удовлетворяющими формуле Брэгга—Вульфа *)

$$n\lambda = 2d \sin \varphi.$$

Для полиэнергетического потока электронов (соответствующего «белому» рентгеновскому излучению) в соответствующих устройствах наблюдается интерференционная картина Лауэ. Наконец, при прохождении через микрокристаллические системы (примером которых могут служить тонкие металлические листочки) наблюдается типичная интерференционная картина, состоящая из светлых и темных колец. Пример такой фотографии приведен на рис. 4 и 5.

На основе всех этих методов развился электронографический структурный анализ, являющийся ценным добавлением к рентгеноструктурному анализу.

Наконец, интерференционные явления наблюдаются также и у потоков тяжелых частиц — протонов и особенно нейтронов. На рис. 6 приведена типичная интерференционная картина, возникающая при прохождении полиэнергетического потока нейтронов **). В настоящее время на основе этих явлений развилась структурная нейтронография, являющаяся ценным дополнением к методам рентгеноструктурного и электронографического анализа.

*) С поправкой на показатель преломления в случае медленных электронов (см. т. I, § 142).

**) Нейтроны не действуют непосредственно на фотоэмульсию. Однако если положить на фотопластинку тонкую пленку из индия, то в месте попадания нейтрона возникает ядерная реакция, в результате которой освобождаются электроны, которые и вызывают фотохимический эффект на фотопластинке.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ ШРЕДИНГЕРА

§ 6. Введение

Обратимся теперь к систематическому изложению основ квантовой механики. В первом томе этой книги мы видели, что основным уравнением, при помощи которого в квантовой механике решаются конкретные задачи, является уравнение Шредингера. При установлении этого уравнения в первом томе мы руководствовались волновыми свойствами, проявляющимися при движении микрочастиц: квантовую механику мы излагали как механику волновую. Здесь мы будем строить квантовую механику как механику малых частиц, движение которых подчиняется своеобразным законам, существенно отличающимся от законов движения макроскопических тел. Имея в виду оба обстоятельства, мы будем строить систему квантовой механики, с одной стороны, возможно ближе к логической схеме классической корпускулярной механики, но чтобы, с другой стороны, учесть своеобразие природы малых частиц, воспользуемся в квантовой механике величинами иной математической природы.

В настоящей главе сначала будут сформулированы некоторые определения и постулаты, лежащие в основе квантовой механики. Далее без доказательства и без апелляции к волновой природе электронов и других микрочастиц будет сформулировано уравнение Шредингера и развита система квантовой механики.

§ 7. Линейные операторы

Для развития системы квантовой механики оказалось необходимым математическое понятие оператора. Оно означает, что из некоторого математического объекта ψ при посредстве какого-то определенного правила F получается другой объект φ той же самой природы. В тех случаях, когда нам нужно будет подчеркнуть операторную природу той или иной величины или правила действия, мы будем обозначать эту величину соответствующей буквой со шляпкой. Тогда указанную выше операцию можно записать символически в виде следующего произведения:

$$\varphi = F\psi.$$

Это выражение читается следующим образом: «При действии на величину ψ оператора F получается величина ϕ ».

В данной главе величинами ψ у нас будут функции $\psi(x_1, x_2, \dots)$ некоторого числа независимых вещественных переменных x_1, x_2, \dots (другие примеры и более общий случай рассматриваются в гл. III). В соответствии с этим задание оператора здесь будет отвечать заданию определенного правила, по которому из функции $\psi(x_1, x_2, \dots)$ получается другая функция $\phi(x_1, x_2, \dots)$ того же числа переменных.

Например, если функция $\phi(x)$ получается из $\psi(x)$ путем дифференцирования, то это можно записать так:

$$\phi(x) = \frac{d}{dx} \psi(x) = \frac{d\psi(x)}{dx}. \quad (7.1)$$

Это равенство выражает тот факт, что каждой функции $\psi(x) =$ правило действия $\frac{d}{dx}$ сопоставляет функцию $\phi(x) = \psi'(x)$ того же рода. В этом случае символ $\frac{d}{dx}$ и есть оператор, действующий на функцию $\psi(x)$. Другой пример дает умножение функции $\psi(x)$ на независимую переменную x :

$$\phi(x) = \hat{x}\psi(x) = x\psi(x). \quad (7.2)$$

И в этом случае каждой функции $\psi(x)$ независимая переменная сопоставляет другую функцию $\phi(x) = x\psi(x)$. Поэтому независимую переменную можно также рассматривать как оператор, который мы обозначаем через \hat{x} .

Наши функции подчиним требованию, чтобы их можно было складывать и умножать на комплексные числа, пользуясь правилами обычной алгебры, причем должны получаться величины того же рода. Отсюда следует, что функции должны быть *комплексными*, так как только комплексные величины удовлетворяют указанному требованию. Как мы видели ранее (см. т. I, § 152), комплексный характер используемых в квантовой механике функций диктуется и более физическими соображениями — например, движение свободной частицы с определенным импульсом может быть квантовомеханически описано только комплексной волновой функцией. Из сказанного вытекает, что в общем случае и операторы в квантовой механике должны быть также комплексными. Это, конечно, не исключает того, что в некоторых случаях операторы (и функции) могут оказаться вещественными, так как вещественные числа являются частным случаем комплексных.

Наиболее важный класс операторов образуют *линейные* операторы, удовлетворяющие требованию

$$F(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(F\psi_1) + c_2(F\psi_2) \quad (7.3)$$

для любой пары функций ψ_1 и ψ_2 и любых постоянных комплексных чисел c_1, c_2 . Очевидно, что операторы $\frac{d}{dx}$ и x из примеров (7.1), (7.2) являются линейными. Примером нелинейного оператора может служить возведение функции в квадрат. Все операторы квантовой механики являются линейными; поэтому в дальнейшем, говоря об операторах, мы будем иметь в виду только линейные операторы.

Наша ближайшая задача — определить основные алгебраические действия над операторами, т. е. ввести понятия суммы операторов, произведения операторов друг на друга и произведения операторов на комплексные числа.

Если какие-либо два оператора F и G применяются к функции и результаты затем складываются, то символически это можно записать в виде

$$F\psi + G\psi = (F + G)\psi.$$

Написав это равенство справа налево:

$$(F + G)\psi = F\psi + G\psi, \quad (7.4)$$

его можно рассматривать как определение суммы операторов $F + G$. Пусть операторами будут $\hat{F} = \frac{\partial}{\partial x}$ и $\hat{G} = \frac{\partial}{\partial y}$, а функцией, на которую они действуют — $\psi(x, y)$. Тогда, по определению суммы операторов,

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}\right)\psi = \frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial y}.$$

Другой пример: если $\hat{F} = x$, $\hat{G} = \frac{d}{dx}$, то

$$\left(x + \frac{d}{dx}\right)\psi = x\psi + \frac{d\psi}{dx}.$$

Произведение оператора F на постоянное число c , т. е. оператор cF , есть оператор, который умножает на c результат действия F на ψ :

$$(cF)\psi = c(F\psi). \quad (7.5)$$

Займемся теперь изучением свойств произведения операторов друг на друга. Начнем с определения — произведением операторов F и G называется такой оператор FG , который, действуя на функцию ψ , переводит ее в функцию ϕ , получаемую также путем последовательного применения операторов-сомножителей, т. е.

$$(FG)\psi = F(G\psi). \quad (7.6)$$

Например, из рассмотренных операторов \hat{x} и $\frac{d}{dx}$ можно составить оператор-произведение $\hat{x} \frac{d}{dx}$, имеющий следующий смысл:

$$\left(\hat{x} \frac{d}{dx} \right) \psi = x \frac{d\psi}{dx}.$$

Последовательное повторение n раз действия одного и того же оператора \hat{F} записывается в виде степени этого оператора:

$$\hat{F}^2 \psi = \hat{F}(\hat{F}\psi), \quad \hat{F}^3 \psi = \hat{F}[\hat{F}(\hat{F}\psi)], \dots, \quad (7.7)$$

например,

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^2 \psi = \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{d^2 \psi}{dx^2}.$$

Особенность произведения операторов заключается в том, что оно не удовлетворяет правилу коммутативности, так что в общем случае

$$\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}.$$

Операторы \hat{x} и $\frac{d}{dx}$ могут служить как раз примером некоммутирующих операторов. Действительно,

$$\left(\hat{x} \frac{d}{dx} \right) \psi = \hat{x} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = x \frac{d\psi}{dx}, \quad (7.8)$$

но

$$\left(\frac{d}{dx} \hat{x} \right) \psi = \frac{d}{dx} (x\psi) = \psi + x \frac{d\psi}{dx}, \quad (7.9)$$

так что результат вычитания (7.8) из (7.9) не равен нулю:

$$\left(\frac{d}{dx} \hat{x} - \hat{x} \frac{d}{dx} \right) \psi = \psi \neq 0. \quad (7.10)$$

Напротив, операторы \hat{x} и \hat{y} или операторы $\frac{\partial}{\partial x}$ и $\frac{\partial}{\partial y}$, действующие на функции вида $\psi(x, y)$, являются операторами, которые коммутируют между собой, так как

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y},$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}.$$

В тех случаях, когда в результате применения оператора $\hat{F}\hat{G}$ получается та же функция, что и в результате применения оператора $\hat{G}\hat{F}$, но с обратным знаком, так что

$$\hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F} = 0,$$

операторы называются *антикоммутирующими*.

Для лучшего усвоения изложенного рекомендуем читателю проделать следующие упражнения

У п р а ж н е н и я. 1. Доказать, что операторы \hat{x} и $\frac{\partial}{\partial y}$, \hat{y} и $\frac{\partial}{\partial x}$, \hat{x} и $\frac{\partial}{\partial z}$ и вообще операторы «независимая переменная» и «дифференцирование по другой независимой переменной» коммутируют,

2. Доказать, что результат применения оператора $\left[\frac{d}{dx}\hat{x}\right]^2$ к функции $\sin x$ есть $\sin x + 3x \cos x$, а результат применения оператора $\left[\hat{x}\frac{d}{dx}\right]^2$ к той же функции есть $x \cos x - x^2 \sin x$.

3. Доказать, что

$$a) \quad \left(\frac{d}{dx} + 1\right)^2 \psi = \frac{d^2 \psi}{dx^2} + 2 \frac{d\psi}{dx} + \psi,$$

так что

$$\left(\frac{d}{dx} + 1\right)^2 = \frac{d^2}{dx^2} + 2 \frac{d}{dx} + 1;$$

$$б) \quad \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 \psi(x, y) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}.$$

Из сказанного следует, что с операторами можно обращаться, как с алгебраическими величинами, помня, однако, что произведение их, как правило, не коммутативно, ввиду чего необходимо различать умножение на оператор слева от умножения справа [ср. формулы (7.8) и (7.9)].

Примеры.

1. Пользуясь алгеброй операторов, доказать, что если

$$FG - GF = 1, \quad (7.11)$$

то

$$FG^2 - G^2F = 2G. \quad (7.12)$$

Для доказательства умножаем (7.11) на G слева:

$$GFG - G^2F = G$$

и справа:

$$FG^2 - GFG = G.$$

Складывая эти результаты, получим (7.12).

2. Пусть $\hat{F} = \frac{d}{dx}$, $\hat{G} = \hat{x}$. Вычислим разность

$$FG - GF,$$

применяя ее к произвольной функции ψ :

$$\left(\frac{d}{dx}\hat{x} - \hat{x}\frac{d}{dx}\right)\psi = \frac{d}{dx}(x\psi) - \hat{x}\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = \psi + x\frac{d\psi}{dx} - x\frac{d\psi}{dx} = \psi.$$

Таким образом, оператор

$$\frac{d}{dx} \hat{x} - \hat{x} \frac{d}{dx},$$

будучи применен к произвольной функции ψ , не меняет ее, т. е.

$$\frac{d}{dx} \hat{x} - \hat{x} \frac{d}{dx} = 1. \quad (7.13)$$

3. Доказать, что оператор

$$\left(\frac{d}{dx} + \hat{x} \right)^2$$

не равен квадрату суммы величин, стоящих в скобках.

Вычисляем последовательно, применяя оператор к произвольной функции:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dx} + \hat{x} \right)^2 \psi &= \left(\frac{d}{dx} + \hat{x} \right) \left(\frac{d\psi}{dx} + x\psi \right) = \\ &= \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} + x\psi \right) + \hat{x} \left(\frac{d\psi}{dx} + x\psi \right) = \frac{d^2\psi}{dx^2} + \psi + x \frac{d\psi}{dx} + x \frac{d\psi}{dx} + \\ &\quad + x^2\psi = \left(\frac{d^2}{dx^2} + 2x \frac{d}{dx} + x^2 + 1 \right) \psi, \end{aligned}$$

т. е.

$$\left(\frac{d}{dx} + \hat{x} \right)^2 = \left(\frac{d}{dx} \right)^2 + 2\hat{x} \frac{d}{dx} + \hat{x}^2 + 1 \neq \left(\frac{d}{dx} \right)^2 + 2\hat{x} \frac{d}{dx} + \hat{x}^2.$$

4. Доказать, что

$$(F + G)(F - G) = (F^2 - G^2) - (FG - GF),$$

но

$$(F - G)(F + G) = (F^2 - G^2) + (FG - GF),$$

так что формула элементарной алгебры

$$F^2 - G^2 = (F + G)(F - G) = (F - G)(F + G)$$

имеет место для операторов только в тех случаях, когда эти операторы между собой коммутируют.

§ 8. Собственные значения и собственные функции линейных операторов

В результате применения оператора F к функции ψ иногда получается вновь та же самая функция, умноженная на некоторое число λ :

$$F\psi = \lambda\psi. \quad (8.1)$$

Пример:

$$\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2}, \quad \psi = \cos 4x; \quad (8.2)$$

$$\hat{F}\psi = -\frac{d^2}{dx^2} \cos 4x = 16 \cos 4x = 16\psi.$$

Заметим, что в квантовой механике важнейшую роль играет некоторый класс функций координат $\psi(q)$, которые определяются во всей области изменения независимых переменных. Если таковыми являются декартовы координаты, то ψ должна быть определена в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ по каждой из координат x, y, z ; если же независимыми переменными являются сферические координаты r, θ, φ , то функция ψ определяется в области изменения r от 0 до ∞ , θ — от 0 до π и φ — от 0 до 2π . Совокупность требований конечности, непрерывности и однозначности функции во всей области изменения независимых переменных мы далее будем называть *стандартными условиями*. Условие однозначности играет особенно важную роль, когда независимыми переменными являются углы θ и φ . Наконец, часто по физическому смыслу функции ψ (см. § 13) требуется, чтобы интеграл от ее квадрата или, так как эта функция, вообще говоря, является комплексной, интеграл от квадрата ее модуля существовал, т. е. был конечным числом (условие квадратичной интегрируемости).

В математике установилась следующая терминология. Если выполнено соотношение (8.1), причем функция ψ удовлетворяет стандартным условиям и условию квадратичной интегрируемости, то ψ называется *собственной функцией* оператора \hat{F} , а λ — его *собственным значением*, соответствующим собственной функции ψ .

У п р а ж н е н и е. Доказать, что $e^{-\frac{1}{2}x^2}$ есть собственная функция оператора

$$\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2,$$

принадлежащая собственному значению 1, а $xe^{-\frac{1}{2}x^2}$ есть собственная функция того же оператора, принадлежащая собственному значению 3.

Если соотношение (8.1) выполнено, функция ψ удовлетворяет стандартным условиям, но не является квадратично интегрируемой, то ψ называется *обобщенной собственной функцией* оператора \hat{F} , а λ — *точкой непрерывного (сплошного) спектра* этого оператора. В примере (8.2) функция $\cos 4x$ есть обобщенная собственная функция, а 16 — соответствующая ей точка непрерывного спектра оператора $-\frac{d^2}{dx^2}$.

Совокупность всех собственных значений и всех точек непрерывного спектра оператора \hat{F} называется его *спектром*. Впрочем, в физической литературе различие между собственными значениями и точками непрерывного спектра обычно не проводится, и говорят просто «собственные значения и собственные функции оператора \hat{F} », объединяя оба этих случая.

Существенно отметить, что если соотношение (8.1) выполнено, но функция ψ не удовлетворяет стандартным условиям, то она не является даже обобщенной собственной функцией, а λ не принадлежит спектру оператора \hat{F} . Например, гиперболический косинус $\operatorname{ch} 4x$ не есть собственная функция оператора

$$-\frac{d^2}{dx^2}, \text{ несмотря на то, что}$$

$$-\frac{d^2}{dx^2} \operatorname{ch} 4x = -16 \operatorname{ch} 4x;$$

в самом деле,

$$\operatorname{ch} 4x = \frac{1}{2}(e^{4x} + e^{-4x}),$$

откуда видно, что $\operatorname{ch} 4x \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow \pm\infty$, т. е. эта функция не удовлетворяет требованию ограниченности.

Задача о нахождении спектра данного оператора \hat{F} играет фундаментальную роль в квантовой механике. Она сводится к отысканию функций ψ , удовлетворяющих уравнению (8.1) и стандартным условиям. Если, как это бывает в большинстве интересующих нас случаев, \hat{F} есть оператор дифференциальный $\left(\frac{d}{dx}, \frac{d}{dx^2} \text{ и т. п.}\right)$, то задача сводится к интегрированию дифференциального уравнения и отысканию среди его решений таких, которые удовлетворяют стандартным условиям. Замечательно, что вследствие свойств линейных дифференциальных уравнений очень часто оказывается, что подобного рода допустимые решения получаются лишь при избранных значениях параметра λ , образующих дискретную совокупность чисел (см. ниже пример 2). В этом случае спектр состоит из одних только собственных значений и называется дискретным. Наряду с этим бывают и случаи, когда решения обладают требуемыми свойствами при непрерывно изменяющихся значениях λ . В этих случаях мы имеем дело с непрерывным (сплошным) спектром. Для пояснения рассмотрим примеры.

1. Найдем спектр оператора

$$\hat{F} = \frac{1}{i} \frac{d}{dx}. \quad (8.3)$$

Условие (8.1) в этом случае ведет к уравнению

$$\frac{d\psi}{dx} - i\lambda\psi = 0. \quad (8.4)$$

Решение этого уравнения $\psi = 0$, имеющее место при любых значениях λ , называется тривиальным, и оно нас интересовать не будет.

Нетривиальные решения (8.4) таковы:

$$\psi(x) = Ce^{i\lambda x}, \quad (8.5)$$

где C — произвольное комплексное число. Очевидно, что при любых *вещественных* значениях λ решение (8.5) удовлетворяет стандартным условиям. С другой стороны, если λ — чисто мнимое число, то условие ограниченности не удовлетворяется. В самом деле, пусть $\lambda = i\alpha$, где α — вещественное число; тогда

$$\psi(x) = e^{i\lambda x} = e^{-\alpha x}.$$

Эта функция стремится к бесконечности при $x \rightarrow -\infty$, когда $\alpha > 0$, или при $x \rightarrow +\infty$, когда $\alpha < 0$. То же, очевидно, справедливо и для случая, когда λ — произвольное комплексное число с отличной от нуля мнимой частью. Итак, оператор (8.3) имеет чисто непрерывный спектр, состоящий из любых положительных или отрицательных *вещественных* чисел λ , включая и нуль.

2. В качестве второго примера рассмотрим спектр оператора

$$\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2. \quad (8.6)$$

Уравнение (8.1) дает

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2\right)\psi = \lambda\psi.$$

Выполняя элементарные действия, приходим к уравнению

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\lambda - x^2)\psi = 0. \quad (8.7)$$

В первом томе этой книги мы занимались интегрированием уравнения

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\lambda - \alpha^2 x^2)\psi = 0 \quad (8.8)$$

[см. т. I, формула (158.4)]. Мы видим, что уравнение (8.7) совпадает с (8.8) при $\alpha = 1$. Но уравнение (8.8) имеет решения, удовлетворяющие стандартным условиям лишь при избранных значениях параметра λ :

$$\lambda = \alpha(2n + 1), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.9)$$

Таким образом, оператор (8.6) имеет чисто дискретный спектр, состоящий из собственных значений, которые равны нечетным целым положительным числам.

§ 9. Самосопряженные (эрмитовы) операторы

Каждому линейному оператору F можно сопоставить другой линейный оператор F^+ , сопряженный ему, который удовлетворяет условию

$$\int \psi^* \hat{F} \varphi dX = \int (\hat{F}^+ \psi)^* \varphi dX, \quad (9.1)$$

где $dX = dx_1 dx_2 \dots$, а интегрирование распространяется на всю область изменения независимых переменных, причем звездочкой, как обычно, обозначаются комплексно-сопряженные величины. Если, в частности, независимые переменные суть декартовы координаты x, y, z , то интегрирование распространяется от $-\infty$ до $+\infty$ по каждой переменной, и от функций требуется, чтобы они были квадратично интегрируемыми, т. е. чтобы они достаточно быстро убывали при приближении к пределам интегрирования. Пример сопряженного оператора будет приведен ниже.

Если оператор, сопряженный данному, совпадает с ним самим, т. е. если $F^+ = F$, то в таком случае оператор называется *самосопряженным* или *эрмитовым* *). Итак, по определению, оператор называется самосопряженным, если выполняется условие

$$\int \psi^* \hat{F} \varphi dX = \int (\hat{F} \psi)^* \varphi dX. \quad (9.2)$$

Докажем теперь важную теорему: *собственные значения самосопряженного оператора действительны*. Для доказательства выберем в качестве φ в формуле (9.2) какую-либо из числа собственных функций самосопряженного оператора F :

$$F\varphi = \lambda\varphi.$$

Положим далее, что $\psi = \varphi$. Мы имеем:

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{F} \varphi dX &= \int \varphi^* \hat{F} \varphi dX = \lambda \int \varphi^* \varphi dX, \\ \int (\hat{F} \psi)^* \varphi dX &= \int (\hat{F} \varphi)^* \varphi dX = \lambda^* \int \varphi^* \varphi dX. \end{aligned}$$

Левые части этих равенств по определению самосопряженности (9.2) совпадают, а значит,

$$\lambda = \lambda^*.$$

Но это может быть только в том случае, когда λ — число вещественное.

*) По имени выдающегося французского математика Шарля Эрмита (1822—1901).

Рассмотрим несколько примеров.

1. Оператор умножения на независимую переменную $F = x$. Поскольку x есть величина действительная, то

$$x^* = x,$$

а значит,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x \varphi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (x \psi^*) \varphi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (x \psi)^* \varphi dx.$$

Мы видим, что критерий (9.2) выполняется: оператор «независимая переменная» есть оператор самосопряженный.

2. Оператор $\hat{F} = \frac{d}{dx}$. Так как мнимая единица в операторе отсутствует, то

$$\hat{F}^* = \hat{F} = \frac{d}{dx}.$$

Применяем критерий самосопряженности:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{F} \varphi dx \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d}{dx} \varphi dx \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d\varphi}{dx} dx.$$

Интегрируем по частям:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d\varphi}{dx} dx = \psi^* \varphi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \varphi dx.$$

Так как по условию функции ψ и φ квадратично интегрируемы, то они обращаются в нуль на пределах интегрирования, и мы получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d\varphi}{dx} dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \varphi dx.$$

Таким образом, критерий самосопряженности не выполняется. Но помня, что $F^* = F$, мы можем представить полученный результат в виде

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d}{dx} \varphi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{d}{dx} \psi \right)^* \varphi dx,$$

откуда следует, что операторы $\hat{F} = \frac{d}{dx}$ и $\hat{F}^+ = -\frac{d}{dx}$ сопряжены друг другу, но они не эрмитовы.

Умножив рассмотренный оператор F на мнимую единицу i или на $1/i$, мы придадим ему свойство эрмитовости. Действи-

тельно, если $\hat{F} = \frac{1}{i} \frac{d}{dx}$, то $\hat{F}^* = -\frac{1}{i} \frac{d}{dx}$. Применяя критерий эрмитовости, находим

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{F} \varphi dx &= \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d\varphi}{dx} dx = \frac{1}{i} \psi^* \varphi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \varphi dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{1}{i} \frac{d\psi^*}{dx} \right) \varphi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{i} \frac{d\psi}{dx} \right)^* \varphi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{F}\psi)^* \varphi dx. \end{aligned}$$

Итак, оператор $\hat{F} = \frac{1}{i} \frac{d}{dx}$ удовлетворяет критерию самосопряженности; этот оператор — эрмитов.

3. Оператор $\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2}$. Здесь

$$\hat{F}^* = \hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2}.$$

Интегрируя по частям и принимая во внимание, что функции ψ и φ непрерывны и обращаются в нуль на границах, получаем

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{F} \varphi dx &= - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d^2 \varphi}{dx^2} dx = - \psi^* \frac{d\varphi}{dx} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\varphi}{dx} dx = \\ &= - \frac{d\psi^*}{dx} \varphi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2 \psi^*}{dx^2} \varphi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{F}\psi)^* \varphi dx. \end{aligned}$$

Таким образом, оператор $\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2}$ — самосопряженный.

Обратим внимание на то, что оператор $\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2}$ есть произведение двух самосопряженных и притом коммутирующих операторов $\frac{1}{i} \frac{d}{dx}$. Покажем, что если F и G — два самосопряженных коммутирующих оператора, то FG есть также оператор самосопряженный. В самом деле,

$$\int \psi^* \hat{F} \hat{G} \varphi dx = \int \psi^* \hat{F} (\hat{G} \varphi) dx.$$

Поскольку F и G — операторы самосопряженные, имеем последовательно

$$\int \psi^* \hat{F} (\hat{G} \varphi) dx = \int (\hat{F} \psi)^* \hat{G} \varphi dx = \int (\hat{G} \hat{F} \psi)^* \varphi dx.$$

Но так как операторы F и G коммутируют, т. е. $GF = FG$, то

$$\int \psi^* (\widehat{F}\widehat{G}) \varphi dx = \int [(\widehat{F}\widehat{G}) \psi]^* \varphi dx,$$

что и требовалось доказать.

У п р а ж н е н и я. Для упражнения предлагаем доказать следующие полезные теоремы.

1. Если операторы F и G — самосопряженные, то операторы $F + G$ и $FG + GF$ — также самосопряженные.

2. Если операторы F и G — самосопряженные, но не коммутирующие, то оператор $FG - GF$ не обладает свойством самосопряженности, но оператор $i(FG - GF)$ — самосопряженный.

§ 10. Ортогональность и нормирование собственных функций самосопряженных операторов

Собственные функции линейных самосопряженных операторов обладают важным свойством — они взаимно ортогональны. Прежде чем переходить к доказательству этого утверждения, дадим некоторые определения.

Пусть задана система вещественных функций

$$u_1(x), u_2(x), \dots, u_n(x), \dots, \quad (10.1)$$

подчиненных условию, чтобы интеграл от этих функций в конечном или бесконечном интервале $a < x < b$, а также интеграл от их квадрата существовал. Будем называть скалярным произведением этих функций интеграл

$$(u_m, u_n) = \int_a^b u_m(x) u_n(x) dx. \quad (10.2)$$

Если скалярное произведение равно нулю,

$$\int_a^b u_m(x) u_n(x) dx = 0 \quad (m \neq n), \quad (10.3)$$

то функции u_m и u_n называются ортогональными. Если, кроме того,

$$\int_a^b u_n^2(x) dx = 1, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (10.4)$$

то система функций называется ортонормированной.

Примером такой системы может служить следующая совокупность функций, ортогональных и нормированных в проме-

жутке $-\pi, +\pi$ (или вообще в интервале, равном 2π):

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos x, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2x, \quad \dots, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos nx; \quad (10.5)$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin x, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2x, \quad \dots, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin nx.$$

Непосредственным вычислением легко убедиться в том, что для этих функций условия (10.3) и (10.4) выполняются.

В квантовой механике приходится иметь дело с комплексными функциями. Для таких функций условия ортогональности и нормирования видоизменяются следующим образом:

$$\int_a^b u_m^* u_n dx = 0, \quad m \neq n,$$

$$\int_a^b u_m^* u_n dx = \int_a^b |u_n|^2 dx = 1, \quad m = n. \quad (10.6)$$

Смысл этого изменения требований состоит в том, что только при их выполнении под знаком интеграла в (10.6) будет стоять квадрат модуля функции, т. е. положительное число, и поэтому самый интеграл (10.6), называемый квадратом нормы функции, также будет положительным числом.

Примером системы комплексных функций, ортогональных и нормированных в интервале $-\pi, +\pi$, могут служить функции

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ix}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2ix}, \quad \dots, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{nix}.$$

В самом деле, при $m \neq n$ имеем

$$\int_{-\pi}^{+\pi} u_m^*(x) u_n(x) dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-imx} e^{inx} dx = \frac{1}{2\pi i (n-m)} e^{i(n-m)x} \Big|_{-\pi}^{+\pi} = 0,$$

а при $m = n$ получим

$$\int_{-\pi}^{+\pi} u_n^*(x) u_n(x) dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-inx} e^{inx} dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} dx = 1.$$

Условимся в дальнейшем комплексно-сопряженную функцию писать всегда на первом месте, как мы это и делали до сих пор.

Установив эти определения, обратимся к собственным функциям эрмитовых операторов. Мы утверждаем, что если система комплексных функций

$$u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$$

является совокупностью собственных функций самосопряженного оператора, обладающего дискретным спектром, причем этим функциям соответствуют неравные собственные значения, то любые две функции этой системы взаимно ортогональны.

Для доказательства примем во внимание, что по определению собственных функций оператора

$$F u_m = \lambda_m u_m, \quad F u_n = \lambda_n u_n, \quad (10.7)$$

а относительно собственных значений λ_m и λ_n , соответствующих собственным функциям u_m и u_n , предположим, что $\lambda_m \neq \lambda_n$. Так как оператор F самосопряженный, то его собственные значения вещественны, т. е. $\lambda_m = \lambda_m^*$, $\lambda_n = \lambda_n^*$. Далее, ввиду самосопряженности оператора F должно быть удовлетворено условие

$$\int u_m^* \hat{F} u_n dx = \int (\hat{F} u_m)^* u_n dx,$$

что на основании (10.7) дает

$$\lambda_n \int u_m^* u_n dx = \lambda_m \int u_m^* u_n dx,$$

откуда

$$(\lambda_n - \lambda_m) \int u_m^* u_n dx = 0,$$

и так как по условию $\lambda_n \neq \lambda_m$, то

$$\int u_m^* u_n dx = 0,$$

что и требовалось доказать.

Если комплексные функции ортогональной системы не нормированы, то их можно нормировать аналогично тому, как нормируются ортогональные вещественные функции, т. е. путем подбора соответствующих нормирующих множителей. Эти множители, вообще говоря, также комплексны:

$$a_n = |a_n| e^{i\delta}.$$

При этом, однако, поскольку в квантовой механике физический смысл имеют только квадраты модулей комплексных функций, что относится также и к нормирующим множителям, и так как

$$a_n^* = |a_n| e^{-i\delta},$$

то

$$|a_n|^2 = a_n^* a_n;$$

при этом фазовый множитель $e^{i\delta}$ остается неопределенным, и его без ограничения общности можно взять равным единице, т. е. положить $\delta = 0$.

§ 11. Случай вырождения

Нередко бывает, что нескольким различным собственным функциям оператора соответствует одно и то же собственное значение. Такой случай называется *вырожденным*. Собственные функции в случае вырождения, вообще говоря, не будут ортогональными, так как тогда в соотношении

$$(\lambda_n - \lambda_m) \int u_m^* u_n dx = 0 \quad (11.1)$$

$\lambda_n = \lambda_m$, и, следовательно, вполне возможно, что

$$\int u_m^* u_n dx \neq 0.$$

Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее. Прежде всего мы должны определить, какие собственные функции у нас будут считаться различными. Это необходимо хотя бы потому, что без определения неясно, можно ли например считать различными функции u_n и cu_n . Мы будем называть собственные функции различными в том случае, если они *линейно независимы*. Это означает следующее. Пусть мы имеем n функций u_1, u_2, \dots, u_n ; эти функции называются линейно зависимыми в том случае, если при любых значениях независимых *переменных* имеет место соотношение

$$c_1 u_1 + c_2 u_2 + \dots + c_n u_n = 0, \quad (11.2)$$

где по крайней мере одна из постоянных c_1, \dots, c_n не равна нулю. Если же соотношению (11.2) нельзя удовлетворить тождественно, то функции u_1, \dots, u_n называются линейно независимыми.

Положим теперь, что какое-либо собственное значение оператора F , скажем λ_n , вырождено. Это значит, что существует несколько различных (линейно независимых) собственных функций $u_{n1}, u_{n2}, \dots, u_{nk}$, которым соответствует одно и то же собственное значение λ_n . Число функций k в этом случае называется кратностью вырождения: мы говорим о двукратном, трехкратном и т. д. вырождении. Эти k собственных функций, вообще говоря, не будут ортогональны друг другу. Оказывается, однако, что из таких вырожденных собственных функций можно строить линейные комбинации, которые также будут собственными функциями того же оператора, но коэффициенты можно подобрать так, чтобы эти новые собственные функции были взаимно ортогональны и нормированы.

Пусть u_1 и u_2 будут линейно независимыми собственными функциями оператора F , принадлежащими одному и тому же собственному значению λ , т. е.

$$F u_1 = \lambda u_1, \quad F u_2 = \lambda u_2.$$

Образует линейную комбинацию

$$u = c_1 u_1 + c_2 u_2.$$

Эта функция есть во всяком случае не нуль, так как иначе u_1 и u_2 были бы линейно зависимы. Функция u есть также собственная функция оператора F . Действительно, в силу линейности оператора имеем

$$Fu = F(c_1 u_1 + c_2 u_2) = c_1 F u_1 + c_2 F u_2 = \lambda(c_1 u_1 + c_2 u_2) = \lambda u.$$

Покажем теперь, что из наших вырожденных собственных функций u_1 и u_2 можно построить такие линейные комбинации, которые будут ортогональными и нормированными. С этой целью прежде всего нормируем u_1 . Пусть α будет нормирующим множителем, так что

$$|\alpha|^2 \int u_1^* u_1 d\tau = 1,$$

откуда

$$|\alpha| = \frac{1}{\sqrt{\int u_1^* u_1 d\tau}}.$$

Итак, функция

$$w_1 = \frac{u_1}{\sqrt{\int u_1^* u_1 d\tau}}$$

будет нормирована к единице; она отличается от u_1 лишь численным множителем. Образует теперь линейную комбинацию из w_1 и u_2 :

$$v_2 = a_{21} w_1 + u_2.$$

Коэффициент a_{21} можно выбрать так, чтобы w_1 и v_2 были ортогональны. В самом деле, из условия ортогональности

$$0 = \int w_1^* v_2 d\tau = a_{21} \int w_1^* w_1 d\tau + \int w_1^* u_2 d\tau = a_{21} + \int w_1^* u_2 d\tau$$

следует

$$a_{21} = - \int w_1^* u_2 d\tau.$$

Очевидно, при таком выборе a_{21} функция v_2 будет ортогональна к w_1 , но она еще не нормирована. Нормируя аналогично предыдущему, получаем

$$w_2 = \frac{v_2}{\sqrt{\int v_2^* v_2 d\tau}}.$$

Итак, из функций u_1 и u_2 мы построили функции w_1 и w_2 , ортогональные и нормированные. Аналогичный процесс можно при-

менить к ортогонализации трех, четырех и т. д. вырожденных собственных функций.

Таким образом, можно считать, что условие ортогональности собственных функций эрмитова оператора выполнено всегда: в тех случаях, когда имеется вырождение, можно заменить вырожденные собственные функции их ортогонализированными линейными комбинациями. Надо только помнить, что при разложении в ряд по собственным функциям в случаях, когда некоторые из них вырождены, следует брать такое число ортогонализированных линейных комбинаций этих вырожденных собственных функций, какова кратность вырождения.

§ 12. Разложение по ортогональным функциям

Любую функцию, удовлетворяющую весьма широким условиям непрерывности и интегрируемости вместе со своим квадратом, можно разложить по собственным функциям самосопряженного оператора (если его спектр чисто дискретный). Мы здесь не будем приводить строгого доказательства этого положения и ограничимся только некоторыми замечаниями, полезными для правильного понимания этой чрезвычайно важной для квантовой механики математической операции *).

Итак, пусть задана квадратично интегрируемая в определенном интервале комплексная функция $\psi(x)$ и система собственных функций какого-то эрмитова оператора $u_1(x)$, $u_2(x)$, ..., $u_n(x)$, ..., также квадратично интегрируемых. Согласно §§ 10, 11 эти функции должны быть взаимно ортогональными; мы предположим, кроме того, что они уже нормированы. Допустим, что функцию $\psi(x)$ можно представить рядом

$$\psi(x) = c_1 u_1(x) + c_2 u_2(x) + \dots + c_n u_n(x) + \dots, \quad (12.1)$$

и будем считать, что этот ряд сходится таким образом, что его можно почленно интегрировать. Вследствие того, что система функций, по которым выполняется разложение, является ортонормированной, вычисление коэффициентов ряда (12.1) производится легко, а именно, в полной аналогии с тем, как вычисляются коэффициенты тригонометрических рядов Фурье. Чтобы вычислить коэффициент ряда c_k при функции u_k , умножаем обе части (12.1) на $u_k^*(x)$ и интегрируем:

$$\begin{aligned} \int \psi u_k^* dx &= c_1 \int u_1 u_k^* dx + c_2 \int u_2 u_k^* dx + \dots \\ &\dots + c_k \int u_k u_k^* dx + \dots + c_n \int u_n u_k^* dx + \dots \end{aligned}$$

*) Что касается математических деталей возможности разложения по ортогональным функциям, то мы рекомендуем читателю книгу Толстова Г. П. Ряды Фурье. — 2-е изд. — М.: Наука, 1960.

Вследствие ортонормированности собственных функций [формула (10.6)], все интегралы в правой части равны нулю, за исключением интеграла при c_k , который равен единице. Итак,

$$c_k = \int u_k^* \psi dx. \quad (12.2)$$

По аналогии с теорией тригонометрических рядов выражаемые таким образом коэффициенты называются коэффициентами Фурье функции $\psi(x)$ относительно ортогональной системы $u_1(x), u_2(x), \dots, u_n(x), \dots$.

Не вдаваясь в математические тонкости, сделаем все-таки некоторые замечания о характере сходимости ряда (12.1). При обсуждении условий сходимости этого ряда требуется, чтобы сумма S_n первых n членов ряда давала функцию $\psi(x)$ с приближением, которое характеризуется аналогичным известному из теории ошибок наблюдений условием, чтобы сумма квадратов ошибок была наименьшей. Это условие является значительно менее жестким, нежели обычное требование абсолютной сходимости. Оно означает, что сумма членов ряда во всем интервале изменения независимой переменной *в среднем* равна данной функции, хотя в отдельных точках внутри интервала она может и не повторять каких-нибудь причудливых особенностей функции (которыми всегда интересуются математики). С точки зрения задач физики выполнения этого требования совершенно достаточно.

Положим, что в качестве приближения мы взяли сумму S_n первых n членов ряда, т. е.

$$S_n(x) = \sum_{k=1}^n c_k u_k(x). \quad (12.3)$$

Тогда

$$\psi(x) = S_n(x) + R_n(x), \quad (12.4)$$

где $R_n(x)$ и есть та ошибка, которая получается, если вместо $\psi(x)$ взять $S_n(x)$.

Эта величина $R_n(x)$ позволяет найти приближение, с которым сумма n членов ряда представляет интересующую нас функцию. В качестве меры этого приближения для оценки сходимости ряда к данной функции «в среднем», как сказано, выбирают сумму квадратов ошибок — в данном случае интеграл

$$\int |R_n(x)|^2 dx,$$

и считают приближение наилучшим, когда этот интеграл при безграничном возрастании n стремится к нулю, т. е.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int |R_n(x)|^2 dx = \lim_{n \rightarrow \infty} \int |\psi(x) - S_n(x)|^2 dx = 0. \quad (12.5)$$

Замечательным образом оказывается, что это требование будет удовлетворено в том случае, если в качестве коэффициентов ряда воспользоваться как раз коэффициентами Фурье. Для доказательства перепишем условие (12.5), заменив S_n явным выражением суммы n членов:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int \left| \psi(x) - \sum_{k=1}^n c_k u_k(x) \right|^2 dx = 0. \quad (12.6)$$

Интеграл, стоящий слева, можно преобразовать, учтя, что под его знаком стоит квадрат модуля:

$$\begin{aligned} \int \left| \psi - \sum_{k=1}^n c_k u_k \right|^2 dx &\equiv \int \left(\psi - \sum_{k=1}^n c_k u_k \right)^* \left(\psi - \sum_{l=1}^n c_l u_l \right) dx = \\ &= \int \psi^* \psi dx - \sum_{k=1}^n c_k^* \int u_k^* \psi dx - \sum_{l=1}^n c_l \int \psi^* u_l dx + \\ &\quad + \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k^* c_l \int u_k^* u_l dx. \end{aligned} \quad (12.7)$$

Принимая во внимание, что интегралы во второй и третьей суммах правой части равны коэффициентам Фурье функций $\psi(x)$ и $\psi^*(x)$ соответственно, а также учитывая ортонормированность системы функций $u_k(x)$ [формула (10.6)], приведем правую часть (12.7) к виду

$$\begin{aligned} \int \left| \psi - \sum_{k=1}^n c_k u_k \right|^2 dx &= \int \psi^* \psi dx - 2 \sum_{k=1}^n c_k^* c_k + \sum_{k=1}^n c_k^* c_k = \\ &= \int \psi^* \psi dx - \sum_{k=1}^n c_k^* c_k. \end{aligned} \quad (12.8)$$

Итак, средняя квадратичная ошибка равна

$$\int |R_n(x)|^2 dx = \int |\psi(x)|^2 dx - \sum_{k=1}^n |c_k|^2. \quad (12.9)$$

В наиболее благоприятном случае, т. е. когда сумма $S_n(x)$ наиболее приближается к функции $\psi(x)$, средняя квадратичная ошибка по (12.5) должна стремиться к нулю при $n \rightarrow \infty$. Но в правой части равенства (12.9) первый член есть положительное число, не зависящее от n , а сумма также состоит из положительных членов. Поэтому очевидно, что при безграничном возрастании n правая часть (12.9) будет только уменьшаться,

и условие сходимости «в среднем» эквивалентно равенству

$$\int |\psi(x)|^2 dx = |c_1|^2 + |c_2|^2 + \dots + |c_n|^2 + \dots \quad (12.10)$$

Если это условие удовлетворено, что будет также означать сходимость ряда к заданной функции, то ортонормированная система называется *полной* или *замкнутой*. Такая терминология связана с тем, что, согласно (12.10), к системе ортонормированных функций $u_k(x)$ нельзя добавить еще какую-то функцию, ортогональную к функциям системы, причем ни одна функция не пропущена. За строгими доказательствами и обсуждением всех следствий сходимости «в среднем» следует обратиться к цитированной выше книге Г. П. Толстова*), изложение в которой наиболее приспособлено к потребностям физиков.

§ 13. Волновая функция

Мы теперь в достаточной степени ознакомились с новым математическим языком и можем обратиться к формулировке основных постулатов квантовой механики.

Выше уже отмечалось, что основными понятиями как для квантовой, так и для классической механики являются понятия *состояния* системы и *динамических переменных*. В классической механике состояние системы описывается заданием $2f$ гамильтоновых переменных (f — число степеней свободы), а именно, f обобщенных координат q_1, q_2, \dots, q_f и стольких же обобщенных импульсов p_1, p_2, \dots, p_f .

При этом для наглядного представления движений в системе любой степени сложности удобно пользоваться *фазовым пространством*: надо себе представить, что все $2f$ гамильтоновых переменных являются координатами в воображаемом $2f$ -мерном пространстве. Тогда совокупности определенных значений $2f$ переменных будет соответствовать в этом воображаемом пространстве точка, координатами которой являются заданные значения гамильтоновых переменных. Эта точка и будет изображать определенное состояние, так как любая механическая величина, относящаяся к данной системе, будучи функцией $2f$ гамильтоновых переменных $F(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$, однозначно определится положением изображающей точки в фазовом пространстве.

В квантовой механике дело обстоит иначе. Как мы видели уже в первом томе (§§ 148—151), одновременное точное задание всех $2f$ гамильтоновых переменных здесь невозможно из-за соотношений неопределенностей. Поэтому в квантовой механике

*) См. сноску на стр. 40.

мы должны довольствоваться менее детальным описанием состояния, задавая набор вдвое меньшего числа параметров, например одних только координат или одних только импульсов или, наконец, каких-то их комбинаций, но числом f , а не $2f$, как в классической механике. По этой причине понятие фазового пространства в квантовой механике теряет смысл, поскольку координаты и импульсы одновременно заданы быть не могут. Вместе с тем состояние системы, как мы увидим далее, определяет не самые механические величины, а только вероятности их определенных значений. Отметим уже сейчас, что такая неполнота описания обусловлена не тем, что все параметры, необходимые для полного описания, существуют, но нам неизвестны, а тем, что одновременные точные значения q_i и p_i при одном и том же i вообще не существуют из-за самой природы микро-частиц.

Для описания состояния системы в квантовой механике оказалось необходимым пользоваться такой комплексной функцией одних только координат $\psi(q_1, q_2, \dots, q_f)^*$, что квадрат ее модуля

$$\psi^*\psi = |\psi|^2$$

пропорционален вероятности найти частицу в определенном месте пространства, а вероятность найти частицу в малом объеме $d\tau = dq_1 \dots dq_f$ около точки с координатами q_1, \dots, q_f равна

$$dW = \psi^*\psi dq_1 \dots dq_f = |\psi|^2 d\tau. \quad (13.1)$$

В частности, для одной частицы функция ψ зависит от ее декартовых координат x, y, z , а выражение (13.1) для вероятности приобретает вид

$$dW = \psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z) dx dy dz = |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz. \quad (13.2)$$

Тем самым квадрат модуля ψ -функции есть плотность вероятности $w(x, y, z)$ найти частицу в определенном месте пространства:

$$w(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2. \quad (13.3)$$

По историческим причинам функция ψ , играющая в квантовой механике фундаментальную роль, называется волновой функцией. Поводом для такого названия послужило то, что, как мы знаем из первого тома (§ 140), состояние свободной частицы с определенным импульсом в зависимости от координат и времени описывается функцией

$$\psi(x, y, z, t) = ae^{\frac{i}{\hbar} [(x p_x + y p_y + z p_z) - Et]}.$$

* В данной главе квантовая механика формулируется в так называемом координатном представлении. Другие ее формулировки описываются в гл. III. (Прим. ред.)

Это есть волна де-Бройля, проявляющаяся в уже известных нам явлениях интерференции частиц. Название «волновая функция» сохраняется и в общем случае, хотя образ плоской волны, которым описывается состояние одной частицы в отсутствие поля, оказывается непригодным для описания поведения системы N частиц, которое потребовало бы рассмотрения «волн» в $3N$ -мерном пространстве.

Поскольку функция ψ характеризует состояние физической системы, ее математические свойства должны быть ограничены требованиями конечности, непрерывности и однозначности во всей области изменения независимых переменных, т. е. теми требованиями, которые были названы в § 8 стандартными условиями.

Важной особенностью квантовой механики является то, что в ней *состояние системы описывается комплексной ψ -функцией, квадрат которой модуля $\psi^*\psi = |\psi|^2$ интерпретируется как плотность вероятности найти частицу в определенном месте пространства.*

Из такой интерпретации вытекают следующие два важных следствия. Во-первых, видно, что ψ -функцию, не изменяя ее физического смысла, всегда можно умножить на произвольный комплексный фазовый множитель $e^{i\delta}$, где δ — любое действительное число, квадрат модуля которого равен единице, — при таком умножении плотность вероятности (13.3) не изменяется. Кроме того, из (13.3) следует, что вероятность обнаружить частицу в каком-то конечном объеме V дается формулой

$$W(V) = \int_V |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz. \quad (13.4)$$

Если мы проведем интегрирование по всему пространству, то вероятность превратится в достоверность — частица всегда находится в какой-то точке пространства. Поэтому следует потребовать, чтобы ψ -функция была нормирована к 1:

$$\int |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1. \quad (13.5)$$

Таким образом, к ψ -функции обычно предъявляется также требование нормированности, а тем самым на нее накладывается условие квадратичной интегрируемости. Оно означает, в частности, что ψ -функция должна достаточно быстро убывать на бесконечности. Правда, ниже мы увидим, что бывают практически важные случаи (например, движение свободной частицы), когда ψ -функция удовлетворяет стандартным условиям, но не является квадратично интегрируемой. В такой ситуации прибегают к другим приемам нормирования, диктуемым дополнительными физическими соображениями (см. § 49).

В заключение этого параграфа отметим, что даже если ψ -функция квадратично интегрируема, в принципе ее вовсе не обязательно нормировать к единице, т. е. накладывать на нее условие (13.5). В общем случае достаточно несколько изменить интерпретацию ψ -функции и считать, что величина $|\psi|^2$ не равна плотности вероятности, а пропорциональна ей. Тогда формула (13.2) будет определять относительную вероятность, и формула (13.4) для вероятности обнаружить частицу в конечном объеме V модифицируется следующим образом:

$$W(V) = \frac{\int_V |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz}{\int |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz}, \quad (13.6)$$

где интегрирование в знаменателе проводится по всему пространству. Таким образом, произвол в задании ψ -функции в квантовой механике весьма велик — в принципе ее можно умножать на произвольное комплексное число, не меняя при этом физического содержания теории.

§ 14. Принцип суперпозиции

Одним из наиболее фундаментальных положений квантовой механики является принцип суперпозиции состояний. В классической физике аналогичный принцип хорошо известен. Применительно к волновым процессам его содержание сводится к следующему. Если в какую-то точку упругой среды (или электромагнитного поля) приходят две волны, вызывающие возмущения $u_1(x, t)$ и $u_2(x, t)$, то результирующее возмущение получается путем простого сложения:

$$u_{12}(x, t) = u_1(x, t) + u_2(x, t). \quad (14.1)$$

На классическом принципе суперпозиции основано, прежде всего, объяснение интерференции волн. Если возвести обе части (14.1) в квадрат, считая u_1 и u_2 когерентными колебаниями, а затем усреднить результат по периоду, то мы получим связь между квадратами амплитуд, т. е. между интенсивностями. Благодаря наличию удвоенного произведения в правой части, интенсивности не просто складываются, а возникает сложная интерференционная картина с рядом максимумов и минимумов. Таким образом, принцип суперпозиции в классической физике проявляется, например, в виде стоячих волн на струне, сложного узора областей колебания и покоя на мембране (фигуры Хладни), интерференции света, проходящего через экран с двумя щелями, и множества других явлений.

Мы теперь знаем, что интерферировать могут не только классические волны, но и микроскопические частицы — электроны, протоны, нейтроны и т. д. Явления, в которых проявляется интерференция частиц, подробно описаны в первом томе этой книги; достаточное количество примеров приведено также в гл. I настоящего тома. Оказывается, что описание такого рода интерференционных явлений также требует введения принципа суперпозиции, который по своей форме совпадает с классическим, но по содержанию резко отличается от него, приводя к целому ряду кажущихся парадоксальными результатов.

Чтобы понять, почему в квантовой механике с необходимостью существует принцип суперпозиции и каковы его характерные особенности, обратимся снова к опыту с интерференцией электронов на двух щелях. Итак, пусть имеется источник моноэнергетических электронов, которые падают на непрозрачный экран с двумя щелями, а затем попадают на поглощающую стенку. Предположим также, что по этой стенке вдоль прямой, которая параллельна линии, соединяющей щели, и которую мы примем за ось x , может перемещаться детектор (например, счетчик Гейгера), регистрирующий электроны.

Пусть сначала открыта одна первая щель. Обозначая через $\psi_1(x)$ волновую функцию электрона, прошедшего эту щель (при закрытой второй), мы для плотности вероятности обнаружить электрон в точке с координатой x будем иметь

$$w_1(x) = |\psi_1(x)|^2. \quad (14.2)$$

Совершенно аналогично для второй щели при закрытой первой

$$w_2(x) = |\psi_2(x)|^2. \quad (14.3)$$

Откроем теперь обе щели и попытаемся объяснить возникающую в этом случае интерференционную картину. Прежде всего отметим, что в нашем эксперименте электроны в какой-то мере ведут себя как самые обычные частицы — они регистрируются строго определенными порциями в определенных положениях детектора. Поэтому, казалось бы, можно говорить, что каждый данный электрон проходит через первую щель, либо через вторую. Но это утверждение противоречит экспериментальным фактам. Действительно, если бы оно было справедливо, то мы могли бы сначала закрыть вторую щель, пропустив все те электроны, которые должны пройти через первую щель, затем закрыть первую щель, открыв вторую, и полученные распределения просто сложить. В результате мы имели бы

$$w_{12}(x) = w_1(x) + w_2(x) = |\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2, \quad (14.4)$$

в резком противоречии с экспериментально наблюдаемой интерференционной картиной. Итак, возникает первый парадокс —

в квантовой механике нельзя говорить, что данный электрон прошел через какую-то определенную щель.

Можно попытаться спасти положение и считать, что в действительности движение электрона является гораздо более сложным, чем мы думаем. А именно, в принципе, прежде чем попасть в детектор, электрон способен несколько раз проходить из первой щели во вторую и наоборот. Но таким способом невозможно объяснить наличие «темных» полос при обеих открытых щелях в тех точках, где были «светлые» полосы при какой-то одной открытой щели.

Можно было бы думать, наконец, что интерференционная картина возникает из-за того, что через щели одновременно проходит огромное число электронов, которые как-то воздействуют друг на друга. Иными словами, в принципе могло бы быть так, что интерференция есть следствие свойств всего ансамбля в целом, а не свойств отдельных электронов. Однако такое толкование полностью опровергается прямыми экспериментами В. Фабриканта, Л. Бибермана и Н. Сушкина (см. т. I, § 149). В их опыте электроны пролетали через интерферометр настолько слабым пучком, что промежуток времени между двумя последовательными прохождением частицы через прибор был примерно в 30 000 раз (!) больше времени, затрачиваемого одним электроном на прохождение всего интерферометра. В такой ситуации электроны, конечно, никак не могли взаимодействовать друг с другом. Тем не менее при длительном проведении эксперимента возникающая интерференционная картина несколько не отличалась от той, которая получалась при соответственно кратковременном опыте с пучком, интенсивность которого была в 10^7 раз больше. Таким образом, возникает еще один парадокс — электрон, который проявляет себя как частица (см. выше), «интерферирует сам с собой», т. е. обладает волновыми свойствами. В этом смысле обычно и говорят о *корпускулярно-волновом дуализме* (двойственности) электронов.

Сформулированные выше выводы вынуждают нас попытаться описать интерференцию электронов на основе принципа суперпозиции, формально аналогичного классическому. Если бы электроны были обычными частицами (как пули, пролетающие через два отверстия в бронированной плите), то для них складывались бы плотности вероятности, как в (14.4), и интерференция не возникала бы. Мы же предположим, что в действительности для электронов складываются сами ψ -функции:

$$\psi_{12}(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x) \quad (14.5)$$

[ср. с (14.1)]. Тогда для результирующей плотности вероятности будем иметь

$$w_{12}(x) = |\psi_{12}(x)|^2 = |\psi_1(x) + \psi_2(x)|^2. \quad (14.6)$$

Возводя модуль суммы комплексных чисел ψ_1 и ψ_2 в квадрат и учитывая равенства (14.2), (14.3), получим типичное интерференционное распределение

$$\begin{aligned} w_{12}(x) &= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2|\psi_1| \cdot |\psi_2| \cos(\varphi_1 - \varphi_2) = \\ &= w_1 + w_2 + 2\sqrt{w_1 w_2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2), \end{aligned}$$

где φ_1 и φ_2 — фазы комплексных функций ψ_1 и ψ_2 , зависящие от координаты x . Таким образом, *формальное описание* интерференции электронов действительно полностью аналогично описанию интерференции классических волн. При этом роль возмущения $u(x, t)$ играет здесь ψ -функция, а роль интенсивности — плотность вероятности. Равенство же (14.5), являющееся аналогом равенства (14.1), и составляет содержание принципа суперпозиции для рассматриваемого случая.

О некоторых необычных аспектах поведения микрообъектов мы уже говорили. Другие кажущиеся парадоксальными выводы из квантовомеханического принципа суперпозиции будут указаны ниже, а сейчас мы перейдем к его общей формулировке. Для этого отметим прежде всего, что выше неявно предполагалась симметрия нашей экспериментальной установки. Это нашло свое выражение в равенстве коэффициентов при ψ_1 и ψ_2 в соотношении (14.5). Если же щели расположены далеко друг от друга, а источник электронов заметно смещен к одной из них, то будет доминировать волна, прошедшая именно через эту щель. Тогда суперпозицию состояний ψ_1 и ψ_2 нужно будет брать с некоторыми «весами», так что в общем случае состояние электрона при обеих открытых щелях будет описываться функцией

$$\psi_{12}(x) = c_1 \psi_1(x) + c_2 \psi_2(x). \quad (14.7)$$

Здесь c_1 и c_2 — некоторые комплексные числа, смысл которых будет выяснен в последующих параграфах.

Обобщая высказанные выше положения на случай любого конечного или даже счетного множества произвольных состояний квантовомеханической системы, сформулируем следующий принцип суперпозиции:

если квантовомеханическая система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, ..., то она может находиться и в состоянии, описываемом произвольной линейной комбинацией этих функций, т. е. функцией

$$\psi(x) = \sum_k c_k \psi_k(x). \quad (14.8)$$

«Допущение суперпозиционных связей между состояниями приводит к математической теории, в которой уравнения,

определяющие состояния, линейны по отношению к неизвестным. Ввиду этого многие пытались установить аналогию с системами классической механики, такими, как колеблющиеся струны или мембраны, которые подчиняются линейным уравнениям, а следовательно, и принципу суперпозиции. Эти аналогии привели к тому, что квантовую механику иногда называют «волновой механикой». *Важно помнить, однако, что суперпозиция, которая встречается в квантовой механике, существенным образом отличается от суперпозиции, встречающейся в любой классической теории, ... поэтому аналогии такого рода могут привести к ошибкам»* *).

Выясним теперь, какими же характерными особенностями отличается квантовомеханический принцип суперпозиции от классического.

1. ψ -функция описывает поведение квантовых *частиц*. Возможность же образовывать произвольную линейную комбинацию ψ -функций, как мы уже видели, отвечает наличию *волновых* свойств у этих частиц. Таким образом, в принципе суперпозиции находит свое отражение корпускулярно-волновой дуализм микрообъектов, совершенно непонятный с классической точки зрения.

2. Пусть функция $\psi_1(x)$ описывает состояние, в котором при измерении некоторой физической величины мы с достоверностью получим какое-то определенное значение A_1 , а функция $\psi_2(x)$ — состояние, в котором для той же величины мы с достоверностью получим значение A_2 . Образует суперпозицию этих состояний типа (14.7). В классическом случае рассматриваемая величина в новом состоянии будет принимать какое-то значение, «промежуточное» между A_1 и A_2 . В квантовой же механике процесс измерения этой величины в состоянии $\psi_{12}(x)$ будет всегда давать или точно A_1 или точно A_2 . При этом о распределении результатов измерений можно судить только вероятностно (как будет ясно из дальнейших параграфов, эти вероятности как раз определяются квадратами модулей коэффициентов c_1 и c_2). Дискретность значений физических величин и неопределенность в результатах измерений составляет вторую характерную особенность квантовомеханического принципа суперпозиции.

3. Обращаясь снова к нашему интерференционному опыту, отметим следующее важное обстоятельство. До измерения положения электрона за экраном он находится в состоянии $\psi_{12}(x)$, а сразу после этого измерения оказывается или в состоянии

*) Дирак П. Принципы квантовой механики. 2-е изд.: Пер. с 4-го англ. издания/Под ред. и с предисл. акад. В. А. Фока. — М.: Наука, 1979.

$\psi_1(x)$ или в состоянии $\psi_2(x)$. Такой скачкообразный переход микрообъекта из одного состояния в другое при каком-то акте измерения является весьма общей и специфической закономерностью квантовой механики *).

4. Наконец, укажем еще на одно существенное отличие квантовомеханического принципа суперпозиции от классического. В классической физике суперпозиция колебательного состояния самого с собой приводит к новому колебательному состоянию с удвоенной амплитудой. В квантовой же механике, как мы видели в конце предыдущего параграфа, состояния, описываемые функциями $\psi(x)$ и $c\psi(x)$, тождественны. Чтобы понять это, достаточно вспомнить вероятностную интерпретацию ψ -функции, которая только и придает ей смысл функции состояния: квадрат модуля волновой функции безотносительно к ее нормировке определяет вероятность обнаружить частицу в конечном объеме по формуле (13.6). Из этой формулы сразу ясно, что на какое бы постоянное число c мы ни умножили исходную ψ -функцию, она все равно будет описывать то же самое состояние, так как это число просто сокращается.

Итак, при попытке наглядно представить себе суть квантовомеханического принципа суперпозиции он кажется весьма странным и парадоксальным. В самом деле, «...в классическом смысле слова нельзя себе представить, что система находится частично в одном состоянии, а частично в другом, и что это эквивалентно тому, что система целиком находится в некотором третьем состоянии. Здесь вводится совершенно новая идея, к которой нужно привыкнуть и на основе которой следует далее строить точную математическую картину, не имея при этом детальной классической картины...» **). Одной из характерных черт математического аппарата квантовой механики, диктуемой принципом суперпозиции, является линейность используемых в ней уравнений и операторов.

Разъяснение особенностей состояний микрочастиц, подчиняющихся законам квантовой механики, которое полностью свободно от кажущихся парадоксов, было дано Нильсом Бором. Особенно способствовали прояснению этих проблем его многочисленные дискуссии с Альбертом Эйнштейном по принципиальным вопросам атомной физики. Основная идея концепции Н. Бора состоит в том, что никаких парадоксов не возникает только при условии, что состояния рассматриваются не сами по себе, в отрыве от средств наблюдения, но при учете того факта

*) О таком переходе часто говорят как о редукции волнового пакета. (Прим. ред.).

**) Дирак П. Там же.

что эти состояния *микроскопических* объектов изучаются обязательно при посредстве *макроскопических* приборов, поведение которых описывается законами классической физики *).

§ 15. Динамические переменные в квантовой механике

Уже неоднократно указывалось на то, что основными понятиями в системе классической механики являются понятия состояния и динамических переменных. Вопрос об описании состояний в квантовой механике подробно рассмотрен в § 13. Обратимся теперь к динамическим переменным. Названием «динамические переменные» объединяются в классической механике такие величины, как координаты частицы, составляющие импульса, составляющие момента импульса, энергия. Все такие величины мы и здесь будем называть динамическими переменными. Между ними в классической механике устанавливается ряд тождественных соотношений. Так, например, составляющие момента импульса выражаются через координаты и компоненты импульса:

$$L_x = y p_z - z p_y;$$

соответствующие выражения для L_y и L_z получаются путем циклической перестановки. Полная энергия (функция Гамильтона) связана с компонентами импульса и потенциальной энергией, являющейся функцией координат, соотношением

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

и т. д.

Возникает вопрос: какие величины соответствуют этим динамическим переменным в квантовой механике? Мы знаем, что движения в очень малых системах, для описания которых и должна служить квантовая механика, не подчиняются законам классической механики, но следуют особым квантовым законам. Вместе с тем мы хотим сохранить в квантовой механике схему механики классической. То и другое достигается в квантовой механике весьма своеобразным способом. А именно, в ней используются те же динамические переменные, что и в классической механике, но им сопоставляются величины иной математической природы. В классической механике мы пользуемся величинами, которые можно складывать и перемножать и кото-

*) По этим интересным проблемам читателю можно рекомендовать книгу: Бор Н. Атомная физика и человеческое познание/Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1961, особенно помещенные там статьи «Дискуссия с Эйнштейном о проблемах теории познания в атомной физике» и «Квантовая физика и философия (причинность и дополнительность)». Принципиальные вопросы квантовой механики детально рассмотрены также в книге: Фок В. А. Квантовая физика и странные материи. — Л.: ЛГУ, 1965.

рые подчиняются при этом некоторым известным аксиомам. К числу их принадлежит аксиома коммутативности: произведение не зависит от порядка сомножителей, т. е. $ab = ba$. Своеобразие квантовой механики состоит в том, что она пользуется для описания динамических переменных величинами, алгебра которых очень сходна с алгеброй обычных величин, но имеет от нее и существенное отличие. А именно, величины, которые сопоставляются в квантовой механике динамическим переменным, характеризуются тем, что аксиома коммутативности умножения для них не выполняется. Это значит, что для таких величин, как правило,

$$FG \neq GF.$$

Выше мы познакомились с примером величин, подчиняющихся такой своеобразной алгебре, — это линейные операторы. Мы видели также, что операторы «независимая переменная» и «дифференцирование по этой независимой переменной» принадлежат к числу некоммутирующих величин, так как [ср. формулы (7.8) и (7.9)]

$$\hat{x} \frac{d}{dx} \neq \frac{d}{dx} \hat{x}.$$

Мы теперь сделаем еще одно допущение в качестве следующего постулата квантовой механики: *в квантовой механике каждой динамической переменной классической механики следует сопоставлять линейный эрмитов оператор*. В следующей главе мы дадим более развитое и глубокое обоснование своеобразной схемы построения квантовой механики, а пока примем сформулированную гипотезу в качестве постулата и займемся установлением вида операторов, сопоставляемых основным динамическим переменным.

Найдем прежде всего вид операторов координат и импульса. Заметим, что вид основных операторов мы будем всегда устанавливать сначала в декартовых координатах, и только в последующем, когда это окажется целесообразным, будем преобразовывать их к другим координатным системам. Принимая во внимание, что ψ -функция, с помощью которой мы условились описывать состояние системы, есть функция координат, сопоставим последним, а также их функциям (например, потенциальной энергии) оператор умножения. Например, оператор «координата \hat{x} » переводит ψ -функцию в $x\psi$:

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x). \quad (15.1)$$

В качестве оператора компонента импульса p_x мы выберем оператор $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, т. е. оператор, переводящий ψ -функцию в функцию $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x}$. Операторы, соответствующие компонентам импульса

p_y и p_z , построены аналогичным образом. В результате мы получаем следующее сопоставление:

Динамическая переменная классической механики	Оператор квантовой механики	
p_x	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$	
p_y	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$	(15.2)
p_z	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$	

Оператор импульса в векторной форме представляется следующим образом:

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \text{grad} \equiv \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad (15.2')$$

где ∇ — известный из векторного анализа оператор «набла» с компонентами $\nabla = \left\{ \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right\}$. Основания для сделанного выбора операторов компонент импульса выяснятся в дальнейшем.

Теперь мы можем строить операторы других механических величин, пользуясь определениями классической механики и заменяя входящие в них обычные величины соответствующими операторами. Например, для x -компонента момента импульса получаем:

Динамическая переменная классической механики	Оператор квантовой механики	
$L_x = yp_z - zp_y$	$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$	(15.3)

Аналогичным образом устанавливается вид операторов L_y и L_z .

Установим теперь вид чрезвычайно важного оператора Гамильтона или гамильтониана. Функция Гамильтона классической частицы в тех случаях, когда отсутствует магнитное поле, есть сумма кинетической и потенциальной энергии, выраженная через импульс и координаты:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z). \quad (15.4)$$

Соответствующий оператор квантовой механики связан с операторами импульса и координат соотношением

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{U}(x, y, z). \quad (15.5)$$

Чтобы найти явный вид этого оператора, надо установить прежде всего вид операторов \hat{p}_x^2 , \hat{p}_y^2 , \hat{p}_z^2 . По определению умно-

жения операторов имеем, применяя оператор к произвольной функции,

$$\hat{p}_x^2 \psi = \hat{p}_x (\hat{p}_x \psi) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

и аналогичные выражения для двух других операторов. Принимая во внимание, что оператор \hat{O} как функция координат есть умножение на эту функцию, напомним оператор \hat{H} в явном виде:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z), \quad (15.6)$$

где Δ — оператор Лапласа.

Мы получаем, таким образом, следующую таблицу явных выражений основных операторов квантовой механики:

Динамическая переменная классической механики		Оператор квантовой механики
Координата	$\begin{cases} r \\ x, y, z \end{cases}$	$\begin{matrix} \hat{r} \\ x, y, z \end{matrix}$
Импульс	$\begin{cases} p \\ p_x, p_y, p_z \end{cases}$	$\begin{matrix} \frac{\hbar}{i} \nabla \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \end{matrix}$
Момент импульса	$\begin{cases} L = [rp] \\ L_x = yp_x - zp_y \\ L_y = zp_x - xp_z \\ L_z = xp_y - yp_x \end{cases}$	$\begin{matrix} \hat{L} = \frac{\hbar}{i} [r\nabla] \\ \hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{matrix}$
Энергия (в отсутствие магнитного поля)	$H = \frac{p^2}{2m} + U(r)$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r)$

§ 16. Собственные значения и собственные функции операторов квантовой механики

Мы теперь видим, что своеобразная особенность квантовой механики, о которой было упомянуто, состоит в том, что она строит свою схему, используя некоторые абстрактные математические величины. А именно, в отличие от классической механики, где состояние физической системы описывается заданием

координат и импульсов, т. е. совокупностью *чисел*, в квантовой механике состояние в данный момент времени описывается комплексной функцией, причем *квадрат ее модуля интерпретируется статистически как плотность вероятности* найти частицу в данном месте. Что же касается динамических переменных, которые существенно необходимы для описания движения в классической механике, то в квантовой механике им также сопоставляются абстрактные величины — линейные эрмитовы операторы. В конце настоящей главы, в § 27, мы увидим, что эти операторы связаны между собой такими же уравнениями, какие существуют между динамическими переменными классической механики, например $\hat{x} = \hat{p}_x/m$ и т. п. Таким образом, логическая схема может быть построена без противоречий до конца. Однако особенностью этой схемы *пока* является то, что она еще не позволяет связать математические результаты с результатами количественных экспериментов, при которых всегда производятся измерения и получаются какие-то числа.

Чтобы связать операторы с числами, получаемыми при измерениях, в квантовой механике используется прежде всего тот факт, что для каждого оператора можно найти функции, которые являются его *собственными функциями*, т. е. функции, удовлетворяющие требованию

$$F\psi = \lambda\psi,$$

где λ — число (см. § 8). Кроме того, если оператор F эрмитов, то, как показано в § 9, числа λ — собственные значения оператора F — будут действительными. Эти факты позволяют связать операторы с числами, получаемыми в результате измерений, а именно, этой цели служит следующий постулат:

Если система находится в состоянии, описываемом собственной функцией ψ_i оператора некоторой динамической переменной, то при измерении соответствующей динамической переменной всегда (т. е. с достоверностью) будет получаться число λ_i , являющееся собственным значением оператора F , принадлежащим собственной функции ψ_i .

В квантовой механике особенно большое значение имеет уравнение для собственных функций и собственных значений оператора энергии:

$$H\psi = E\psi; \quad (16.1)$$

в явном виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + U\psi = E\psi. \quad (16.2)$$

Интегрируя это дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка и выбирая те решения, которые удовлетворяют стандартным условиям, получаем совокупность соб-

ственных функций оператора энергии. Соответствующие этим собственным функциям собственные значения энергии E образуют энергетический спектр частицы в данном потенциальном поле U . Этот спектр может быть как дискретным, так и сплошным. В первом случае собственные функции ψ_i и собственные значения E_i нумеруются одним и тем же индексом i ; во втором — собственное значение E входит в решение в качестве непрерывно меняющегося параметра. Таким образом, вопрос о квантовании автоматически решается в зависимости от свойств собственных функций уравнения (16.1) и не требует применения каких-либо специальных предположений, кроме сформулированных выше двух основных постулатов квантовой механики.

§ 17. Средние значения *)

В классической механике каждая динамическая переменная имеет определенное значение. Этим значением является число, получаемое при измерении интересующей нас величины. Основанием для уверенного приписывания любой динамической переменной данного значения является тот факт, что это число получается в результате измерения *всякий* раз, когда система находится в одном и том же состоянии.

В квантовой механике дело обстоит иначе. Рассмотрим случай, когда система находится в состоянии, которое является результатом суперпозиции состояний ψ_1 и ψ_2 с собственными значениями соответственно λ_1 и λ_2 . Если система находится либо в состоянии ψ_1 , либо в состоянии ψ_2 , то соответствующее измерение заведомо даст определенное число — λ_1 или λ_2 соответственно. Спрашивается, какое же значение будет получаться, когда система находится в состоянии

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

В случае классической системы здесь также получалось бы одно строго определенное число λ , «промежуточное» между λ_1 и λ_2 . В квантовой же механике дело обстоит не так. Здесь в результате измерения получается не какое-то определенное число, а одно из двух возможных чисел, причем именно λ_1 или λ_2 и никаких других. При этом заранее нельзя предсказать, к какому именно из этих чисел приведет измерение: в одних случаях мы будем получать λ_1 , в других — λ_2 . То или иное значение получается не с достоверностью, но лишь с определенной вероятностью. Как мы уже отмечали в § 14, это означает, что

*) Перед изучением этого параграфа рекомендуется перечитать Приложение I к т. I.

процесс измерения оказывает на систему неустранимое и непредсказуемое воздействие: до измерения система находилась в состоянии ψ , а после измерения она переходит или в состояние ψ_1 или в состояние ψ_2 .

Это положение сформулировано Дираком следующим прозрачно ясным образом. «Если производят наблюдения над атомной системой, которая находится в заданном состоянии, то результат, вообще говоря, не будет детерминированным, т. е., повторяя опыт при одинаковых условиях несколько раз, мы будем получать различные результаты. Однако законом природы является то, что если опыт повторять большое число раз, каждый результат будет получен в определенной доле от общего числа случаев, так что имеется определенная вероятность получения данного результата. Эту вероятность и будет вычислять теория. Лишь в тех частных случаях, когда вероятность некоторого результата равна единице, результат опыта однозначен» *).

Из сказанного следует, что динамической переменной в квантовой механике, вообще говоря, нельзя приписать определенного значения, но всегда можно приписать определенную вероятность получения данного значения в результате измерения. А раз известны вероятности, то можно вычислить *среднее значение*.

Рассмотрим этот вопрос на простом примере определения вероятности положения электрона. Пусть состояние системы, к которой принадлежит наш электрон, описывается волновой функцией $\psi(x)$, т. е. речь идет о положении на оси x . Физический смысл волновой функции в данном случае состоит в том, что плотность вероятности найти электрон в точке с координатой x равна $|\psi(x)|^2$. В таком случае среднее значение координаты x в состоянии $\psi(x)$, или, точнее, ее математическое ожидание, будет равно **)

$$\bar{x} = \frac{\int x \psi^*(x) \psi(x) dx}{\int \psi^*(x) \psi(x) dx}. \quad (17.1)$$

Если, кроме того, волновая функция нормирована к единице, то искомое среднее значение представится формулой

$$\bar{x} = \int x \psi^*(x) \psi(x) dx. \quad (17.2)$$

Воспользуемся далее тем, что оператор динамической переменной «координата x » есть просто умножение на x . Тогда

*) Дирак П. Принципы квантовой механики. 2-е изд. Пер. с англ./Под ред. и с предисл. акад. В. А. Фока — М.: Наука, 1979.

**) См. т. I, Приложение I.

формулу (17.2) можно будет переписать в симметричном виде:

$$\bar{x} = \int \psi^*(x) x \psi(x). \quad (17.3)$$

Очевидно, что этот результат можно обобщить на случай любой координаты q , а также любой функции от пространственных координат. Среднее значение координаты q_k равно

$$\bar{q}_k = \int \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_f) q_k \psi(q_1, q_2, \dots, q_f) dq_1 \dots dq_f, \quad (17.4)$$

а среднее значение функции $F(q_1, q_2, \dots, q_f)$ равно

$$\begin{aligned} \overline{F(q_1, \dots, q_f)} &= \\ &= \int \psi^*(q_1, \dots, q_f) \hat{F}(q_1, \dots, q_f) \psi(q_1, \dots, q_f) dq_1 \dots dq_f. \end{aligned} \quad (17.4')$$

Обратимся теперь к отысканию среднего значения импульса и начнем также с простейшего случая определения математического ожидания компонента p_x для частицы, движущейся вдоль оси x . По аналогии с (17.3) мы можем гипотетически постулировать следующий «рецепт» отыскания \bar{p}_x , воспользовавшись в этом случае оператором \hat{p}_x :

$$\begin{aligned} \bar{p}_x &= \int \psi^*(x) \hat{p}_x \psi(x) dx = \\ &= \int \psi^*(x) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \psi(x) dx = \frac{\hbar}{i} \int \psi^*(x) \frac{d\psi}{dx} dx. \end{aligned} \quad (17.5)$$

Обобщение на случай любого импульса, а также любой функции канонических координат и импульсов очевидно: пусть

$F = F(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$; тогда

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \int \psi^*(q_1, q_2, \dots, q_f) \hat{F} \left(q_1, q_2, \dots, q_f, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_f} \right) \times \\ &\quad \times \psi(q_1, q_2, \dots, q_f) d\tau, \end{aligned} \quad (17.6)$$

где $d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_f$.

Формула (17.6), наряду с постулатами о статистическом описании состояния системы при помощи волновой функции и о смысле собственных значений и собственных функций, принимается как один из основных постулатов квантовой механики. Этот постулат формулируется так: *в любом состоянии, описываемом волновой функцией $\psi(q_1, q_2, \dots, q_f)$, математическое ожидание динамической переменной $F(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ выражается формулой*

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau, \quad (17.7)$$

при условии, что волновая функция нормирована к единице. Оправданием этого постулата может служить то, что он удовлетворяет основным положениям теории вероятностей, относящимся к математическим ожиданиям (средним значениям), а именно*):

1. Среднее значение достоверной величины есть сама эта достоверная величина.

Пусть F — динамическая переменная с дискретным спектром собственных значений, и пусть ψ — собственная функция оператора этой динамической переменной, а λ — соответствующее этой функции собственное значение. Тогда, согласно определению собственных значений,

$$F\psi = \lambda\psi. \quad (17.8)$$

Постулат о смысле собственных значений утверждает, что при измерениях динамической переменной F в состоянии, характеризуемом собственной функцией, число λ должно получаться с достоверностью. Вычисляя математическое ожидание по формуле (17.7) и пользуясь (17.8), получаем

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \lambda \int \psi^* \psi d\tau = \lambda, \quad (17.9)$$

что и требуется согласно формулированному выше положению.

2. Если в одном и том же состоянии ψ среднее значение величины F равно \bar{F} , а среднее значение величины G равно \bar{G} , то среднее значение суммы $\overline{F+G}$ равно сумме средних, т. е. $\bar{F} + \bar{G}$. По определению среднего значения (18.3) имеем

$$\overline{F+G} = \int \psi^* (\hat{F} + \hat{G}) \psi d\tau = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau + \int \psi^* \hat{G} \psi d\tau,$$

т. е.

$$\overline{F+G} = \bar{F} + \bar{G}, \quad (17.10)$$

что и требовалось доказать.

Подведем итог сказанному. В отличие от классической механики, где мы всегда можем описать движение всесторонне, указывая одновременные определенные значения всех механических величин (координат, импульсов, моментов импульса, энергии), в квантовой механике механические величины, вообще говоря, не имеют определенных значений. Однако если известна волновая функция, описывающая состояние в определенный момент времени, то, пользуясь формулой (17.7), мы всегда можем указать средние значения всех механических величин. Таким образом, в квантовой механике мы можем опи-

*) См., например, Боровков А. А. Теория вероятностей. — М.: Наука, 1976.

сать движение со всех сторон, но только статистически. Это вполне соответствует тому, что квантовая механика есть по существу теория статистическая.

Отметим, что из формулы (17.7) автоматически вытекает уже упоминавшееся ранее следствие (§ 15): *если функция ψ описывает какое-либо состояние, то и функция $c\psi$, где c — постоянное число, описывает то же состояние*. В самом деле, для вычисления средних значений в этом случае, очевидно, следует пользоваться формулой, в которой ψ -функция не нормирована к 1 [ср. с формулой (17.1)]

$$\bar{F} = \frac{\int \psi^* \hat{F} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \equiv \frac{\int (c\psi)^* \hat{F} (c\psi) d\tau}{\int (c\psi)^* (c\psi) d\tau}, \quad (17.11)$$

что и требовалось доказать.

Покажем теперь, что формулированный выше постулат о среднем значении позволяет также установить способ вычисления *вероятностей* определенных значений механических величин.

Итак, пусть собственные функции и собственные значения оператора \hat{F} некоторой динамической переменной будут соответственно ψ_1, ψ_2, \dots и $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, причем мы предполагаем, что оператор имеет дискретный спектр собственных значений. Если система находится в состоянии, характеризуемом функцией ψ , не являющейся собственной функцией оператора \hat{F} , то, как объяснено выше (см. стр. 59), при измерении величины F должны получаться различные числа, принадлежащие, однако, к ряду собственных значений $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ оператора \hat{F} . Среднее значение F в состоянии ψ равно

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau \quad (17.12)$$

при условии, что ψ нормирована к единице.

Разложим теперь функцию ψ по собственным функциям ψ_1, ψ_2, \dots оператора \hat{F} *) и допустим, что все функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k, \dots$ нормированы. Тогда ψ представится суммой

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n + \dots \equiv \sum_k c_k \psi_k. \quad (17.13)$$

Соответственно для ψ^* имеем

$$\psi^* = \sum_k c_k^* \psi_k^*.$$

*) Можно доказать, что собственные функции эрмитова оператора образуют полную систему [в смысле равенства (12.10)], а потому по ним можно разложить произвольную функцию. (Прим. ред.)

Подставляя эти разложения в (17.12), получаем

$$\begin{aligned}\bar{F} &= \int (c_1^* \psi_1^* + c_2^* \psi_2^* + \dots) \hat{F} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots) d\tau = \\ &= c_1^* c_1 \lambda_1 \int \psi_1^* \psi_1 d\tau + c_1^* c_2 \lambda_2 \int \psi_1^* \psi_2 d\tau + \dots + c_k^* c_l \lambda_l \int \psi_k^* \psi_l d\tau + \dots\end{aligned}\quad (17.14)$$

В силу условий ортогональности и нормирования интегралы равны

$$\int \psi_k^* \psi_l d\tau = \begin{cases} 1, & k = l, \\ 0, & k \neq l, \end{cases} \quad (17.15)$$

и формула (17.14) дает

$$\bar{F} = |c_1|^2 \lambda_1 + |c_2|^2 \lambda_2 + \dots + |c_k|^2 \lambda_k + \dots \quad (17.16)$$

Используем теперь условие нормирования функции ψ :

$$\begin{aligned}1 &= \int \psi^* \psi d\tau = \int (c_1^* \psi_1^* + c_2^* \psi_2^* + \dots + c_k^* \psi_k^* + \dots) \times \\ &\times (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_l \psi_l + \dots) d\tau = \sum_{k, l} c_k^* c_l \int \psi_k^* \psi_l d\tau = \\ &= |c_1|^2 + |c_2|^2 + \dots + |c_k|^2 + \dots\end{aligned}\quad (17.17)$$

Сопоставляя (17.16) и (17.17), видим, что их можно переписать в виде

$$\begin{aligned}\bar{F} &= \lambda_1 w_1 + \lambda_2 w_2 + \dots + \lambda_k w_k + \dots, \\ 1 &= w_1 + w_2 + \dots + w_k,\end{aligned}$$

где $w_1 = |c_1|^2$, $w_2 = |c_2|^2$ и т. д.

Это показывает, что квадраты модулей коэффициентов разложения волновой функции в ряд по собственным функциям оператора F играют роль вероятностей получить при измерениях механической величины числа $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l, \dots$, являющиеся собственными значениями оператора.

§ 18. Примеры вычисления средних значений

Вычислим для примера средние значения \bar{x} и \bar{p} , а также \bar{x}^2 и \bar{p}^2 для линейного гармонического осциллятора в нормальном состоянии. Нормированная волновая функция этого состояния нам известна (см. т. I, § 159):

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/4}}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

где *)

$$\alpha = \frac{m\omega_0}{\hbar}.$$

Имеем

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0 x \psi_0 dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0$$

(все интегралы вида $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx$ равны нулю вследствие нечетности подынтегральной функции). Далее

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0 \hat{p} \psi_0 dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right) dx = \\ &= -\frac{\hbar}{i} \sqrt{\frac{\alpha^{3/2}}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0. \end{aligned}$$

Как и в классической механике, \bar{x} и \bar{p} в этом случае равны нулю.

Обратимся теперь к вычислению \bar{x}^2 и \bar{p}^2 . При этом вычислении, а также при решении задач к этому параграфу нам придется встретиться с определенными интегралами типа

$$I_{2k} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2k} e^{-\alpha x^2} dx. \quad (18.1)$$

Эти интегралы в Приложении I в конце книги вычислены элементарным путем, исходя из интеграла

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Они равны

$$I_{2k} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2k-1)}{2^k} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2k+1}}}, \quad (18.2)$$

так что

$$I_2 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}, \quad I_4 = \frac{1 \cdot 3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}} \text{ и т. д.} \quad (18.3)$$

Пользуясь этим, находим

$$\begin{aligned} \bar{x}^2 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} I_2 = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = \\ &= \frac{1}{2\alpha} = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m\omega_0} = \frac{1/2 \hbar \omega_0}{m\omega_0^2} = \frac{E_0}{f} \quad (18.4) \end{aligned}$$

*) См. т. I, формула (158.3).

(где f — постоянная квазиупругой силы) — результат, совпадающий с полученным в т. I, § 159 нестрогим путем.

Далее

$$\begin{aligned}\overline{p^2} &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \left(-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = \\ &= \hbar^2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \left(\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx - \alpha^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx \right) = \\ &= \hbar^2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} (\alpha I_0 - \alpha^2 I_2) = \frac{1}{2} \hbar^2 \alpha = \frac{1}{2} m \hbar \omega_0 = m E_0,\end{aligned}$$

т. е. опять-таки результат, уже найденный в § 159.

Далее вычислим средние значения кинетической и потенциальной энергии:

$$\begin{aligned}\overline{T}_0 &= \frac{\overline{p^2}}{2m} = \frac{E_0 m}{2m} = \frac{1}{2} E_0, \\ U_0 &= \frac{1}{2} f \overline{x^2} = \frac{1}{2} f \frac{E_0}{f} = \frac{1}{2} E_0,\end{aligned}$$

т. е. средняя потенциальная энергия равна средней кинетической, как и в классической механике. Наконец,

$$\overline{E}_0 = \overline{T}_0 + \overline{U}_0 = E_0,$$

как и следовало ожидать, поскольку нулевое состояние есть состояние с определенной энергией.

У п р а ж н е н и я. 1. Пользуясь собственными функциями линейного гармонического осциллятора в различных квантовых состояниях (т. I, § 159) и принимая во внимание нормирующий множитель $N_n^2 = \frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$, вычислить $\overline{x^2}$ и $\overline{p^2}$ при $n = 1$ и $n = 2$.

2. Доказать, что в том и другом случаях упражнения 1

$$\overline{U} = \overline{T}.$$

3. Доказать, что

$$\overline{E}_1 = \overline{U}_1 + \overline{T}_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega = E_1,$$

$$\overline{E}_2 = \overline{U}_2 + \overline{T}_2 = \frac{5}{2} \hbar \omega = E_2.$$

4. Верны ли в разобранных случаях соотношения

$$\overline{x^2} = (\overline{x})^2, \quad \overline{x^4} = (\overline{x^2})^2?$$

§ 19. Соотношения коммутативности

Выше мы видели, что, согласно одному из основных постулатов квантовой механики, динамической переменной можно приписывать определенное значение только в том случае, когда

система находится в состоянии, описываемом одной из собственных функций оператора этой динамической переменной.

Рассмотрим теперь вопрос о том, при каких условиях *две или несколько динамических переменных могут иметь одновременно определенные значения*. Две динамические переменные F и G имеют определенные значения, каждая независимо от другой, в тех случаях, когда они находятся в состояниях, описываемых собственными функциями соответствующих операторов \hat{F} и \hat{G} . Очевидно, что эти величины одновременно будут иметь определенные значения, если состояние описывается функцией ψ , являющейся собственной функцией и того и другого оператора, т. е. общей собственной функцией.

Справедливо и обратное положение, а потому вообще две или несколько динамических переменных могут одновременно иметь определенные значения в том и только в том случае, когда соответствующие этим динамическим переменным операторы имеют общие собственные функции.

В качестве примера рассмотрим составляющие импульса по осям декартовых координат. Их операторы

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}. \quad (19.1)$$

Собственные функции этих операторов удовлетворяют уравнениям

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial y} = p_y \psi, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial z} = p_z \psi, \quad (19.2)$$

где p_x, p_y, p_z — собственные значения операторов (19.1).

Легко видеть, что функция

$$\psi = e^{-\frac{i}{\hbar} (x p_x + y p_y + z p_z)} \quad (19.3)$$

удовлетворяет всем этим уравнениям, т. е. является общей собственной функцией операторов $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$. Это показывает, что проекции импульса на все три оси координат могут иметь одновременно определенные значения.

Существует критерий, который позволяет судить о том, имеют ли данные операторы общие собственные функции или нет. Оказывается, что *если операторы имеют общие собственные функции, образующие полную систему, то такие операторы коммутируют. Докажем это.*

Пусть ψ_k будет общей собственной функцией операторов \hat{F} и \hat{G} , т. е. пусть

$$\hat{F} \psi_k = \lambda_k \psi_k, \quad \hat{G} \psi_k = \mu_k \psi_k.$$

Мы имеем:

$$(\hat{F} \hat{G}) \psi_k = \hat{F} (\hat{G} \psi_k) = \mu_k (\hat{F} \psi_k) = \mu_k \lambda_k \psi_k,$$

$$(\hat{G} \hat{F}) \psi_k = \hat{G} (\hat{F} \psi_k) = \lambda_k (\hat{G} \psi_k) = \lambda_k \mu_k \psi_k.$$

Отсюда следует, что

$$FG\psi_k = GF\psi_k, \text{ или } (FG - GF)\psi_k = 0.$$

Но в силу предполагаемой полноты, произвольную функцию ψ можно разложить по собственным функциям ψ_k :

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k.$$

С учетом доказанного равенства имеем

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi = (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}) \sum_k c_k \psi_k = \sum_k c_k (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi_k = 0,$$

т. е.

$$FG\psi = GF\psi,$$

или, в символическом виде,

$$FG = GF.$$

Обратная теорема также имеет место: *если операторы коммутируют, то они имеют общие собственные функции, образующие полную систему*. Покажем это для случая, когда каждому собственному значению соответствует одна собственная функция (вырождение отсутствует *)).

Пусть ψ и λ будут соответственно собственной функцией и собственным значением оператора F , так что

$$F\psi = \lambda\psi,$$

и положим, кроме того, что оператор F коммутирует с оператором G :

$$FG = GF. \quad (19.4)$$

Вследствие условия (19.4) имеем

$$FG\psi = GF\psi = G(F\psi) = \lambda G\psi.$$

Сопоставляя начало и конец этой цепи равенств, мы видим, что

$$F(G\psi) = \lambda(G\psi).$$

Это означает, что $G\psi$ есть собственная функция оператора, принадлежащая собственному значению λ ; но по условию и ψ есть собственная функция F , принадлежащая тому же собственному значению, т. е. при отсутствии вырождения функции ψ и $G\psi$ описывают одно и то же состояние. Это может быть только в том случае (см. § 13), если $G\psi$ отличается от ψ лишь постоян-

*) Как видно из доказательства, достаточно потребовать, чтобы вырождение отсутствовало лишь для одного оператора F (или G). Доказательство для общего случая см., например, в книге: Фок В. А. Начала квантовой механики. — 2-е изд. — М.: Наука, 1976. (Прим. ред.)

ным множителем, например

$$G\psi = \mu\psi.$$

Таким образом, всякая собственная функция ψ оператора F является также и собственной функцией оператора G . Но все собственные функции ψ образуют, по предположению, полную систему (см. сноску на стр. 61), чем и доказывается наше утверждение.

Мы видели, что динамические переменные p_x , p_y , p_z имеют общие собственные функции. На основании сказанного можно ожидать, что соответствующие им операторы должны коммутировать. Действительно,

$$\hat{p}_{xy}\hat{p}\psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y},$$

$$\hat{p}_y\hat{p}_x\psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x},$$

откуда следует, что

$$\hat{p}_x\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{p}_x = 0; \quad (19.5)$$

и аналогично

$$\hat{p}_y\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{p}_y = 0, \quad (19.6)$$

$$\hat{p}_z\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{p}_z = 0.$$

Легко убедиться и в том, что координата и составляющая импульса, соответствующая *другой* координате, также коммутируют. Например,

$$\hat{x}\hat{p}_y\psi = \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial \psi}{\partial y},$$

$$\hat{p}_y\hat{x}\psi = \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial \psi}{\partial y},$$

т. е.

$$\hat{x}\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{x} = 0 \quad (19.7)$$

и т. д. Но координата и *соответствующая ей* составляющая импульса не коммутируют. В самом деле,

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = \hat{x} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial \psi}{\partial x},$$

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

т. е.

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

или

$$\hat{p}_x\hat{x} - \hat{x}\hat{p}_x = \hbar/i. \quad (19.8)$$

Аналогично получим

$$\hat{p}_y\hat{y} - \hat{y}\hat{p}_y = \hbar/i, \quad (19.9)$$

$$\hat{p}_z\hat{z} - \hat{z}\hat{p}_z = \hbar/i,$$

Но динамические переменные, изображаемые некоммутирующими операторами, как правило, не могут иметь одновременно определенные значения. Мы приходим, таким образом, к выводу, что не могут одновременно иметь определенные значения координаты и соответствующие им составляющие импульса; либо одна из них имеет определенное значение, и тогда другая будет неопределенна, либо обе они в известной степени неопределенны.

Заметим, наконец, что в виде исключения могут иметь место случаи, когда при некоммутирующих операторах соответствующие динамические переменные имеют определенные значения. Ниже мы увидим, что составляющие момента импульса не коммутируют. Однако существует состояние, в котором все три составляющие имеют определенные значения: это состояние, в котором момент импульса равен нулю. В этом случае, очевидно, все три составляющие момента импульса имеют определенные значения, а именно — они равны нулю.

§ 20. Соотношения неопределенностей

Выше мы видели, что если динамическим переменным соответствуют коммутирующие операторы, то они могут одновременно иметь определенные значения. Напротив, динамические переменные, которым соответствуют некоммутирующие операторы, не могут иметь в одном и том же состоянии определенные значения. Это означает, что при измерении таких динамических переменных на опыте мы будем получать для них значения с некоторой неточностью, т. е. с неопределенностью.

В первом томе мы рассмотрели этот вопрос на основе физических соображений и показали, что эти неточности, или, правильнее сказать, неопределенности, обусловлены не несовершенством наших измерений, а самой природой материи. Развиваемый нами здесь формальный аппарат квантовой механики в свою очередь автоматически приводит к неизбежности этих неопределенностей и к их мере в наиболее благоприятном случае.

К числу динамических переменных, операторы которых не коммутируют, принадлежат координаты и соответствующие им компоненты импульса, например, x и p_x . Зададимся вопросом, какова должна быть неизбежная неточность при одновременном измерении этих величин?

Для того чтобы ответить на этот вопрос, мы сначала должны условиться, каким способом мы будем характеризовать точность измерений. Пусть мы произвели достаточно большое число измерений какой-либо величины a и получили при этом ряд чисел a_1, a_2, a_3, \dots , среднее из них пусть будет \bar{a} . Отклонения

отдельных измерений от среднего будут

$$a_1 - \bar{a}, a_2 - \bar{a}, \dots, a_k - \bar{a}, \dots$$

Но, как мы видели в т. I, § 109, среднее из этих отклонений равно нулю, ввиду чего пользуются средними квадратами отклонений $\overline{e_k^2} = \overline{(a_k - \bar{a})^2}$, а мерой разброса численных значений служит среднее квадратичное отклонение

$$\sigma = \sqrt{\overline{e_k^2}}.$$

Легко видеть, далее, что имеет место следующее соотношение:

$$\overline{e_k^2} = \overline{(a_k - \bar{a})^2} = \overline{a_k^2} - 2\bar{a}_k\bar{a} + (\bar{a})^2 = \overline{a_k^2} - (\bar{a})^2. \quad (20.1)$$

Нам нужно найти теперь меру неточности измерения координаты и соответствующей ей составляющей импульса, например x и p_x . На основании (20.1) мы имеем

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} - (\bar{x})^2, \quad \overline{(\Delta p)^2} = \overline{p_x^2} - (\bar{p}_x)^2.$$

Не ограничивая общности вывода, мы можем предположить, что средние \bar{x} и \bar{p}_x равны нулю. В самом деле, для этого достаточно выбрать подходящую систему координат. Если выбрать начало ее в точке с координатой \bar{x} , то $\bar{x} = 0$; далее, если эта система движется со скоростью \bar{p}_x/m , то $\bar{p}_x = 0^*$). Итак, в выбранной нами системе

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2}, \quad \overline{(\Delta p_x)^2} = \overline{p_x^2}. \quad (20.2)$$

Согласно установленной в § 17 формуле для квантовых средних имеем

$$\begin{aligned} \overline{x^2} &= \int \psi^* x^2 \psi dx, \\ \overline{p_x^2} &= \int \psi^* \hat{p}_x^2 \psi dx = -\hbar^2 \int \psi^* \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx. \end{aligned} \quad (20.3)$$

Возьмем теперь очевидное неравенство

$$\int \left| \alpha x \psi + \beta \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx \geq 0, \quad (20.4)$$

где α и β — любые действительные вспомогательные переменные. Вычислим подынтегральные выражения, помня, что нужно

*) В действительности здесь предполагается, что частица — свободная. Только в этом случае в исходной системе отсчета $\bar{p}_x = \text{const}$, и новая система будет инерциальной. Тем не менее, окончательный результат справедлив для произвольной частицы. (Прим. ред.)

отыскивать квадрат *модуля*

$$\begin{aligned} \left| \alpha x \psi + \beta \frac{d\psi}{dx} \right|^2 &= \left(\alpha x \psi + \beta \frac{d\psi}{dx} \right) \left(\alpha x \psi^* + \beta \frac{d\psi^*}{dx} \right) = \\ &= \alpha^2 x^2 \psi^* \psi + \alpha \beta x \left(\psi^* \frac{d\psi}{dx} + \psi \frac{d\psi^*}{dx} \right) + \beta^2 \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx} = \\ &= \alpha^2 x^2 \psi^* \psi + \alpha \beta x \frac{d}{dx} (\psi^* \psi) + \beta^2 \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx}. \end{aligned}$$

Введем обозначения

$$\begin{aligned} A &= \int x^2 \psi^* \psi dx, \quad B = - \int x \frac{d}{dx} (\psi^* \psi) dx, \\ C &= \int \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx. \end{aligned} \quad (20.5)$$

Неравенство (20.4) теперь примет вид

$$A\alpha^2 - B\alpha\beta + C\beta^2 \geq 0, \quad \text{где } A > 0. \quad (20.6)$$

Поэтому должно быть

$$B^2 - 4AC \leq 0 \quad (20.7)$$

или

$$4AC \geq B^2. \quad (20.8)$$

Раскроем теперь значения коэффициентов A , B и C . Первая из формул (20.5) показывает, что

$$A = \overline{x^2}. \quad (20.9)$$

Принимая во внимание, что функция ψ нормирована к единице, и выполняя интегрирование по частям, находим для B

$$B = - \int x \frac{d}{dx} (\psi^* \psi) dx = - (x \psi^* \psi) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int \psi^* \psi dx = \int \psi^* \psi dx = 1.$$

Двойная подстановка от $-\infty$ до $+\infty$ дает нуль ввиду того, что ψ как функция квадратично-интегрируемая убывает быстрее, нежели x возрастает.

Наконец, интегрирование по частям дает для C

$$C = \int \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx = \left(\psi^* \frac{d\psi}{dx} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = - \int \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} dx.$$

Но, принимая во внимание (20.3), получаем

$$C = \frac{1}{\hbar^2} \overline{p_x^2}$$

и, согласно (20.2),

$$(\overline{\Delta p_x})^2 = \overline{p_x^2} = \hbar^2 C.$$

На основании (20.2) и (20.9)

$$(\overline{\Delta x})^2 = \overline{x^2} = A.$$

Перемножая, получаем

$$\overline{(\Delta x)^2} \overline{(\Delta p_x)^2} = \hbar^2 AC \equiv \frac{\hbar^2}{4} 4AC.$$

Но вследствие (20.8) $4AC \geq B^2$; поэтому

$$\overline{(\Delta x)^2} \overline{(\Delta p_x)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4} B^2,$$

или, так как $B = 1$,

$$\overline{(\Delta x)^2} \overline{(\Delta p_x)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}.$$

И, наконец, так как мы условились характеризовать неточность положительным квадратным корнем из среднего квадрата отклонения,

$$\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}} \sqrt{\overline{(\Delta p_x)^2}} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (20.10)$$

Для двух других осей координат аналогично

$$\sqrt{\overline{(\Delta y)^2}} \sqrt{\overline{(\Delta p_y)^2}} \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (20.11)$$

$$\sqrt{\overline{(\Delta z)^2}} \sqrt{\overline{(\Delta p_z)^2}} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (20.12)$$

Неравенства (20.10)–(20.12) были открыты Гейзенбергом. Они указывают верхний предел точности, который может быть достигнут при одновременном измерении координат и импульсов; произведение неточностей не может быть меньше $\hbar/2$. Очевидно, что физическое содержание неравенств Гейзенберга совпадает с рассмотренными в т. I, §§ 139, 140 соотношениями неопределенностей.

§ 21. Уравнение Шредингера

До сих пор все наши рассуждения относились к одному моменту времени. Нам теперь нужно найти закон, описывающий эволюцию системы во времени. Для этого мы прежде всего вспомним, что статистическое описание системы, как это мы видели в предыдущих параграфах, осуществляется при помощи волновой функции $\psi(x, y, z)$, а динамическим переменным классической механики сопоставляются линейные самосопряженные операторы. Связь между состоянием системы и динамическими переменными устанавливается при помощи уравнения Шредингера. Последнее представляет собой обобщение соотношения классической механики, связывающего между собой функцию координат и импульсов, гамильтониан и полную энергию E . Гамильтониан системы при условии, что потенциальная энергия не зависит от времени, есть сумма кинетической энергии, выра-

женной как функция импульсов, и потенциальной энергии — функции координат. При этом предполагается, что в качестве координатной системы используется декартова система координат.

Классический гамильтониан одной частицы выражается через динамические переменные известным соотношением

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z). \quad (21.1)$$

В отсутствие сил, зависящих от времени, эта сумма равна постоянной полной энергии системы E , так что соотношение между гамильтонианом и энергией есть

$$H = E,$$

или подробно:

$$\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z) = E. \quad (21.2)$$

Переход от функции Гамильтона к оператору Гамильтона производится путем замены импульсов p_x, p_y, p_z операторами

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (21.3)$$

и замены потенциальной энергии $U(x, y, z)$ — оператором умножения. В результате получается оператор Гамильтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{U}(x, y, z) \quad (21.4)$$

или, сокращенно, с использованием оператора Лапласа:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{U},$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Применяя этот оператор к волновой функции координат, получаем в качестве обобщения уравнения энергии (21.2) уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U \psi = E \psi, \quad (21.5)$$

или, подробно,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U \psi = E \psi. \quad (21.6)$$

Переход к комплексно-сопряженной функции ψ^* не меняет уравнения Шредингера, так как мнимая единица не входит в это уравнение. Поэтому комплексно-сопряженная функция ψ^* подчиняется тому же уравнению (21.6)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial z^2} \right) + U \psi^* = E \psi^*. \quad (21.6')$$

Выше уже было указано, что уравнение (21.6) служит для нахождения волновой функции $\psi(x, y, z)$, статистически описывающей состояние системы в определенный момент времени, и собственных значений энергии.

Изменение состояния системы с течением времени должно описываться функцией, зависящей не только от координат, но и от времени. Эту функцию мы будем обозначать прописной буквой Ψ :

$$\psi(x, y, z) \rightarrow \Psi(x, y, z, t). \quad (21.7)$$

Дифференциальное уравнение в частных производных, которому подчиняется эта функция, представляет собой основной динамический закон квантовой механики. Это уравнение мы получим как обобщение уравнения Шредингера (21.6). С этой целью заметим прежде всего, что операторам координат

$$\hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z$$

сопоставляются операторы соответствующих им компонент импульсов p_x, p_y, p_z , т. е. канонически сопряженных величин, по формулам

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}.$$

Теперь учтем, что в классической механике время t формально можно рассматривать как $(f+1)$ -ю обобщенную координату, а энергию E , взятую со знаком минус, как канонически сопряженную ей переменную*). Отсюда следует, что при рассмотрении зависимости состояний от времени энергии следует сопоставить оператор

$$E \rightarrow -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad (21.8)$$

так что изменение состояния системы во времени найдет свое выражение в замене члена $E\psi$ в уравнении (21.6) членом

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \equiv i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (21.9)$$

Любопытно отметить, что такого рода симметрия между пространственными и временной координатами находит свое оправдание также в теории относительности, хотя уравнение Шредингера является нерелятивистским уравнением, и ссылки на теорию относительности здесь не являются правомочными.

Учитывая указанные модификации, которые нужно произвести в уравнении Шредингера (21.6) при учете явно зависимости состояний от времени, мы приходим к следующему

*) Голдстейн Г. Классическая механика. — 2-е изд.: Пер. с англ. — М.: Наука, 1975.

основному динамическому закону квантовой механики:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U^* \Psi, \quad (21.10)$$

где

$$\Psi \equiv \Psi(x, y, z, t). \quad (21.11)$$

Уравнение для комплексно-сопряженной функции Ψ^* получим из (21.10), меняя в левой части знак на обратный:

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial z^2} \right) + U\Psi^*. \quad (21.12)$$

Уравнение (21.10), как и (21.6), было также установлено Шредингером. Оно называется *временным или общим уравнением Шредингера*, тогда как (21.6) носит название *стационарного уравнения Шредингера*.

Покажем теперь, что из общего уравнения Шредингера в качестве некоторого частного случая получается стационарное уравнение Шредингера для собственных функций оператора энергии. Если потенциальная энергия не зависит от времени, то энергия E сохраняется, и решение уравнения (21.10) можно искать методом разделения переменных. А именно, ищем частное решение (21.10) в виде произведения

$$\Psi(x, y, z, t) = A(t)\psi(x, y, z). \quad (21.13)$$

Подстановка такой функции в общее уравнение Шредингера дает

$$i\hbar \frac{dA(t)}{dt} \psi(x, y, z) = A(t) \hat{H}\psi(x, y, z),$$

или

$$\frac{i\hbar \frac{dA}{dt}}{A} = \frac{\hat{H}\psi}{\psi}. \quad (21.14)$$

Левая часть зависит только от времени, а правая — от координат, поэтому равенство возможно лишь в том случае, когда оба этих выражения равны некоторой постоянной, которую мы обозначим через E :

$$\frac{i\hbar \frac{dA}{dt}}{A} = \frac{\hat{H}\psi}{\psi} = \text{const} \equiv E. \quad (21.14')$$

Отсюда следуют два независимых уравнения:

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (21.15)$$

и

$$i\hbar \frac{dA(t)}{dt} = EA(t). \quad (21.16)$$

Первое уравнение есть не что иное, как уравнение для собственных значений гамильтониана, т. е. стационарное уравнение Шредингера, и тем самым константа разделения переменных E имеет смысл энергии. Решая это уравнение, мы определим энергетический спектр системы, т. е. ее возможные значения энергии. Подставляя затем их в уравнение (21.16), мы найдем его возможные решения, которые имеют вид

$$A(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}. \quad (21.17)$$

Таким образом, если потенциальная энергия не зависит от времени, стационарное уравнение Шредингера (21.15) действительно является частным случаем общего уравнения Шредингера (21.10). При этом последнее имеет следующую систему частных решений:

$$\Psi(x, y, z, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi(x, y, z), \quad (21.18)$$

которые являются собственными функциями гамильтониана \hat{H} . Подобные состояния системы называются *стационарными*. Более детально стационарные состояния будут рассмотрены в § 24, где будет также выяснен смысл этого названия.

С математической точки зрения общее уравнение Шредингера является дифференциальным уравнением в частных производных первого порядка относительно времени и второго — относительно координат. В этом отношении оно сходно с уравнениями теплопроводности и диффузии. Но так как коэффициент при частной производной по времени содержит мнимую единицу, то уравнение (21.10) фактически по своим свойствам приближается к волновым уравнениям и, как мы только что видели, допускает периодические во времени решения типа (21.18).

Решения общего уравнения Шредингера, как уравнения в частных производных, должны быть подчинены начальным и краевым условиям. Тот факт, что оно является уравнением первого порядка относительно времени, имеет важнейшее принципиальное значение. А именно, отсюда следует, что достаточно подчинить решение одному начальному условию при $t = t_0$, чтобы волновая функция $\Psi(x, t)$ для любого будущего момента времени стала вполне определенной, если система в промежутке времени между t_0 и моментом t не подвергалась никаким внешним возмущениям. Поскольку функция Ψ полностью описывает состояние системы, это означает, что достаточно задать начальное состояние системы, чтобы все последующие состояния были определены. В этом заключается количественная формулировка принципа причинности для квантовых систем.

Нам необходимо теперь испытать, обладают ли решения общего уравнения Шредингера свойствами, необходимыми для

того, чтобы можно было сохранить прежнее статистическое толкование Ψ -функции: $\Psi^*\Psi d\tau$ является вероятностью найти частицу в элементарном объеме $d\tau$? Проверка состоит в следующем: если $\Psi^*\Psi d\tau$ есть вероятность, то ее можно нормировать к единице, т. е. потребовать, чтобы удовлетворялось условие

$$\int \Psi^*\Psi d\tau = 1, \quad (21.19)$$

где интегрирование распространено на все пространство. Смысл условия (21.19) состоит в том, что вероятность найти частицу где-нибудь в пространстве равна достоверности. Но в таком случае условие нормирования, раз установленное в какой-нибудь момент $t = 0$, должно сохраняться и на все будущее время, т. е. интеграл, стоящий в левой части (21.16), не должен зависеть от времени.

Убедимся, что это имеет место в самом общем случае, т. е. что

$$\frac{d}{dt} \int \Psi^*\Psi d\tau = 0.$$

Выполним дифференцирование под знаком интеграла

$$\frac{d}{dt} \int \Psi^*\Psi d\tau = \int \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) d\tau. \quad (21.20)$$

Поскольку Ψ и Ψ^* должны удовлетворять общему уравнению Шредингера, мы имеем

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \hat{H}\Psi^*.$$

Определив отсюда частные производные $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ и $\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$, подставим их в правую часть (21.20); находим

$$\int \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \{ \Psi (\hat{H}\Psi)^* - \Psi^* (\hat{H}\Psi) \} d\tau. \quad (21.21)$$

Но вследствие эрмитовости оператора \hat{H}

$$\int \Psi (\hat{H}\Psi)^* d\tau = \int \Psi^* (\hat{H}\Psi) d\tau,$$

а поэтому правая часть в (21.21) равна нулю, и

$$\frac{d}{dt} \int \Psi^*\Psi d\tau = 0. \quad (21.22)$$

Мы видим, что интеграл нормировки действительно не зависит от времени, а следовательно, сохранение вероятности имеет место, как этого и следовало ожидать из физических соображений. Более подробно соответствующие проблемы будут рассмотрены в § 23.

§ 22. Предельный переход к классической механике

Покажем теперь, что временное уравнение Шредингера, которое является основным динамическим законом квантовой механики, в пределе при $\hbar \rightarrow 0$ автоматически переходит в основное уравнение механики классической. Отметим, однако, сначала, что та форма уравнения классической механики, в которую переходит уравнение Шредингера, в элементарных изложениях не встречается и поэтому нуждается в особом пояснении.

Из классической механики вообще известно, что уравнения движения частицы или системы частиц могут быть представлены в математически различных формах. Это или ньютоновы уравнения, или уравнения Лагранжа, особенно удобные для решения сложных задач в обобщенных координатах, или, наконец, гамильтоновы канонические уравнения. Все эти различные уравнения представляют собою с математической точки зрения системы дифференциальных уравнений: в случае ньютоновых или лагранжевых уравнений — второго порядка, — и первого порядка, но вдвое большего числа, — в случае гамильтоновых канонических уравнений. Решение этих уравнений приводит к выражениям координат и импульсов частиц в зависимости от времени. С интересующей нас точки зрения важно подчеркнуть, что все перечисленные формы уравнений движения являются *обыкновенными* дифференциальными уравнениями.

В аналитической механике доказывается, однако, что решение системы гамильтоновых канонических уравнений может быть сведено к решению одного дифференциального уравнения в *частных производных*. Это уравнение в частных производных первого порядка по времени называется уравнением Гамильтона — Якоби. С его помощью могут решаться любые задачи классической механики. Конечно, решение простейших механических задач при помощи уравнения в частных производных выглядит несколько громоздко, зато при помощи этого уравнения особенно элегантно решаются сложные задачи небесной механики, для каковой цели оно оказалось наилучшим образом приспособленным.

Основное динамическое уравнение квантовой механики — общее уравнение Шредингера — по своей структуре, характеру и способу установления ближе всего подходит именно к уравнению Гамильтона — Якоби классической механики. Мы не можем здесь останавливаться на довольно сложной теории уравнения Гамильтона — Якоби. Интересующихся мы отсылаем к руководствам по классической механике *)

*) Подробно и относительно доступно теория Гамильтона — Якоби изложена в книге: *Голдстейн Г. Классическая механика*. — 2-е изд.: Пер. с англ. — М.: Наука, 1975.

Формально можно получить уравнение Гамильтона — Якоби, пользуясь следующим «рецептом». Напишем общее выражение закона сохранения энергии при помощи гамильтоновой функции

$$H(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n) = E$$

и произведем следующую замену:

$$p_i \rightarrow \frac{\partial S}{\partial q_i}, \quad E = -\frac{\partial S}{\partial t}, \quad (22.1)$$

где S есть некоторая функция координат и времени — так называемая функция действия (она имеет размерность произведения энергии на время). Получаемое таким образом дифференциальное уравнение в частных производных для функции S и есть уравнение Гамильтона — Якоби

$$H\left(q_1, q_2, \dots, q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \frac{\partial S}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_n}\right) = -\frac{\partial S}{\partial t}. \quad (22.2)$$

Общий интеграл уравнения в частных производных Гамильтона — Якоби должен быть выражен в виде произвольной функции независимых переменных. Однако обычно довольствуются отысканием так называемого «полного интеграла», представляющего собой выражение функции S в зависимости от времени, координат и такого числа независимых произвольных постоянных α_i , каково число обобщенных координат:

$$S = S(t, q_1, q_2, \dots, q_n, \alpha_1, \dots, \alpha_n). \quad (22.3)$$

Если найден полный интеграл S , то координаты в функции времени найдутся из системы уравнений

$$\beta_1 = \frac{\partial S}{\partial \alpha_1}, \quad \beta_2 = \frac{\partial S}{\partial \alpha_2}, \quad \dots, \quad \beta_n = \frac{\partial S}{\partial \alpha_n}, \quad (22.4)$$

где $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ — вторая группа произвольных постоянных. Импульсы получают путем дифференцирования функции S по координатам в соответствии с условием

$$p_1 = \frac{\partial S}{\partial q_1}, \quad p_2 = \frac{\partial S}{\partial q_2}, \quad \dots, \quad p_n = \frac{\partial S}{\partial q_n}. \quad (22.5)$$

Две группы произвольных постоянных $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ и $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ позволяют довести решение до конца *).

Рассмотрим случай одномерного движения в поле с потенциалом U . В этом случае уравнение сохранения энергии имеет место, и гамильтониан равен константе полной энергии:

$$H = E. \quad (22.6)$$

*) Все доказательства в подробном виде приведены в цитированной книге Голдстейна, гл. 8 и 9.

В декартовых координатах уравнение (22.6) имеет вид

$$\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z) = E. \quad (22.7)$$

Произведя замену импульсов и времени по приведенной выше схеме, получаем уравнение Гамильтона — Якоби в явном виде:

$$\frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right] + U = - \frac{\partial S}{\partial t}, \quad (22.8)$$

или, в компактной форме,

$$\frac{1}{2m} (\text{grad } S)^2 + U = - \frac{\partial S}{\partial t}. \quad (22.9)$$

Уравнение (22.9) допускает интересную геометрическую интерпретацию, служащую основанием для аналогии между геометрической оптикой и механикой *). Этой аналогией воспользовался Шредингер, развивая волновую механику (см. т. I, § 138).

Чтобы на хорошо известном примере показать использование уравнения Гамильтона — Якоби при решении одномерной задачи, воспользуемся задачей о линейном гармоническом осцилляторе. Гамильтониан, записанный с помощью обобщенной координаты q и импульса p , таков:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{fq^2}{2},$$

где f — постоянная квазиупругой силы. Так как гамильтониан в этом случае является полной энергией, то имеем

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{fq^2}{2} = E. \quad (22.10)$$

Соответствующее уравнение Гамильтона — Якоби будет поэтому [ср. (22.9)]

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)^2 + \frac{fq^2}{2} = - \frac{\partial S}{\partial t}. \quad (22.11)$$

Так как время в этом уравнении в явном виде входит только в правой части, то решение (полный интеграл) можно искать в виде

$$S(q, \alpha, t) = W(q, \alpha) - \alpha t. \quad (22.12)$$

Подставляя это решение в (22.11), получаем уравнение для функции W :

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial W}{\partial q} \right)^2 + \frac{fq^2}{2} = \alpha. \quad (22.13)$$

*) См., например, книгу Голдстейна.

Отсюда находим

$$W = \sqrt{mf} \int \sqrt{\frac{2\alpha}{f} - q^2} dq, \quad (22.14)$$

и подставляя в (22.12), получаем

$$S = \sqrt{mf} \int \sqrt{\frac{2\alpha}{f} - q^2} dq - \alpha t. \quad (22.15)$$

Вычислять входящий сюда интеграл нет надобности, так как нас интересует в данном случае не S , но ее частная производная по α . Действительно, по (22.4) и (22.15) имеем

$$\beta = \frac{\partial S}{\partial \alpha} = \sqrt{\frac{m}{f}} \int \frac{dq}{\sqrt{\frac{2\alpha}{f} - q^2}} - t.$$

В правую часть входит хорошо известный табличный интеграл, и мы получаем после простых вычислений

$$t + \beta = - \sqrt{\frac{m}{f}} \arccos q \sqrt{\frac{f}{2\alpha}}, \quad (22.16)$$

откуда, решая относительно q , получаем

$$q = \sqrt{\frac{2\alpha}{f}} \cos \omega(t + \beta), \quad \text{где } \omega = \sqrt{\frac{f}{m}}.$$

Мы пришли таким образом, пользуясь уравнением Гамильтона — Якоби, к формуле гармонического колебания.

Этого примера достаточно, чтобы показать, что задачи механики, в том числе, конечно, и простые, можно решать, пользуясь уравнением Гамильтона — Якоби — для функции S , зависящей от координат и времени. Действие S и функция W , называемая часто укороченным действием, входят в вариационную формулировку основных законов механики с помощью «принципа наименьшего действия» (принцип Гамильтона) и соответственно принципа укороченного действия (принцип наименьшего действия в форме Лагранжа — Эйлера, часто называемый принципом Мопертюи).

Обратимся теперь к квантовой механике.

Общее уравнение Шредингера можно формально получить при помощи рецепта, аналогичного использованному при получении классического уравнения Гамильтона — Якоби (ср. с § 21). Для этого записываем уравнение сохранения энергии

$$H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = E$$

и заменяем в левой части величины q_i и p_i операторами по обычной схеме:

$$q_i \rightarrow \hat{q}_i, \quad p_i \rightarrow \hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}, \quad (22.17)$$

а в правой части константу энергии заменяем оператором дифференцирования по времени:

$$E \rightarrow -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}. \quad (22.18)$$

Сравним теперь схемы составления уравнения Гамильтона — Якоби в классической механике и уравнения Шредингера, содержащего время, в квантовой механике.

Классическая механика

Квантовая механика

$$E \rightarrow -\frac{\partial S}{\partial t}$$

$$E \rightarrow -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$$

$$q_i \rightarrow q_i$$

$$q_i \rightarrow \hat{q}_i = q_i$$

$$p_i \rightarrow \frac{\partial S}{\partial q_i}$$

$$p_i \rightarrow \hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}$$

Уравнение сохранения энергии

$$E = H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$$

Уравнение Гамильтона — Якоби

Уравнение Шредингера

$$-\frac{\partial S}{\partial t} =$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} =$$

$$= H\left(q_1, \dots, q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_n}\right) = \hat{H}\left(q_1, \dots, q_n, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_n}\right) \Psi.$$

Составим по этой схеме общее уравнение Шредингера для одной частицы. Пользуясь декартовыми координатами, напишем уравнение сохранения энергии

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

Производя в этом выражении замену по общей схеме (22.17) — (22.18) и применяя операторы к функции координат и времени $\Psi(x, y, z, t)$, получаем искомое уравнение

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U \Psi.$$

Таким образом, мы видим, что действительно имеется формальная аналогия между способами установления основного динамического уравнения классической механики — уравнения Гамильтона — Якоби, и основного динамического уравнения квантовой механики — уравнения Шредингера. Эта аналогия пока что является совершенно формальной в том смысле, что она ограничивается «рецептом» написания обоих уравнений и не дает абсолютно никаких указаний на их внутреннюю связь. Мы сейчас покажем, что такая связь тем не менее существует и что уравнение Шредингера переходит именно в уравнение Гамильтона — Якоби в пределе при $\hbar \rightarrow 0$, т. е. при условии, когда,

согласно принципу соответствия (ср. г. I, § 114), законы квантовых явлений должны переходить в законы классической физики.

Чтобы это доказать, будем искать решение уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi \quad (22.19)$$

в виде

$$\Psi(x, y, z, t) = Ae^{i\frac{S}{\hbar}}, \quad (22.20)$$

где

$$S = S(x, y, z, t) \quad (22.21)$$

— функция, имеющая размерность действия, а A — некоторая постоянная. Найдем производные:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} Ae^{i\frac{S}{\hbar}},$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial x} Ae^{i\frac{S}{\hbar}},$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \left[-\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right] Ae^{i\frac{S}{\hbar}};$$

аналогичные формулы имеют место для вторых производных по y и по z . Подставляя эти выражения для производных в уравнение Шредингера (22.19), получим после сокращения на общий множитель $A \exp \left(i \frac{S}{\hbar} \right)$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\text{grad } S)^2 + U + \frac{i\hbar}{2m} \Delta S = 0. \quad (22.22)$$

В предельном случае, соответствующем классической механике, следует положить $\hbar = 0$, и уравнение (22.22) принимает вид

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\text{grad } S)^2 + U = 0, \quad (22.23)$$

или для случая одного измерения

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + U = 0. \quad (22.24)$$

Но уравнение (22.23) или, в частном случае, уравнение (22.24) и есть уравнение Гамильтона — Якоби классической механики.

§ 23. Плотность и ток вероятности

Согласно статистическому толкованию функции Ψ знание этой функции для определенного момента t позволяет указать вероятность нахождения частицы в элементе объема $d\tau$ в этот

момент t . Наглядное представление можно при этом осуществить, воспользовавшись «картиной распределения», которая строится следующим образом. Представим себе большое число N частиц, которые все находятся в одном и том же состоянии в момент t и между собой не взаимодействуют. Так как $\Psi^*\Psi d\tau$ есть вероятность нахождения частицы в объеме $d\tau$, то $N\Psi^*\Psi d\tau$ будет средним числом частиц в объеме $d\tau$, расположенном около определенной точки пространства, а $N\Psi^*\Psi$ средней плотностью частиц в этой точке. Вычислив эту среднюю плотность для достаточного большого числа точек, мы можем при помощи какого-либо геометрического образа, например в виде облака большей или меньшей густоты, построить картину распределения плотности для данного момента t . Если при этом частицы несут электрический заряд e , то произведение $Ne\Psi^*\Psi$ будет средней плотностью заряда в данном месте, и мы можем построить также картину среднего распределения плотности электричества.

Значение общего уравнения Шредингера с этой точки зрения состоит в том, что оно позволяет найти зависимость Ψ от времени, а зная эту зависимость, мы можем предсказывать картины распределения на будущее время и, таким образом, следить за изменениями, происходящими в системе.

Однако этот способ едва ли может вполне удовлетворить нашему желанию получить полную картину движения. Мы приблизимся к этой цели в большей степени, если сможем указать наряду с распределением частиц или с распределением плотности заряда также и среднее число частиц, проходящих в 1 с через площадку в 1 см^2 в направлении положительной нормали к площадке. Для этой цели произведение $\Psi^*\Psi$ уже непригодно, и нужно поискать другую комбинацию тех же функций, подходящую для этого назначения.

Эту комбинацию мы отыщем, если примем во внимание, что поскольку Ψ есть непрерывная функция координат, $\Psi^*\Psi$ можно уподобить некоторой фиктивной жидкости, разлитой во всем пространстве. Эта «жидкость» подчиняется закону сохранения.

В самом деле, интеграл $\int \Psi^*\Psi d\tau$, взятый по всему пространству, от времени не зависит. Поэтому, если в определенный момент плотность вероятности $\Psi^*\Psi$ где-нибудь возрастает, то в другом месте она соответственно убывает: можно себе представить, что вероятность «течет».

Принимая во внимание это, мы можем использовать для вывода интересующего нас выражения «плотности тока вероятности» аналогию с уравнением непрерывности классической гидродинамики. Напомним это уравнение. Представим себе элементарный объем в виде параллелепипеда с гранями, парал-

лельными координатным плоскостям. Пусть в этот объем слева вытекает жидкость; направление потока пусть будет параллельно положительной оси x , а плотность тока $s(x)$ зависит от координаты x . Количество жидкости, вытекающей в объем в единицу времени через левую грань, будет поэтому равно $s(x) dy dz$; количество жидкости, вытекающей за тот же промежуток времени через правую грань, будет равно $-s(x + dx) dy dz$, или приблизительно

$$-s(x + dx) dy dz = -s(x) dy dz - \frac{\partial s}{\partial x} dx dy dz.$$

Изменение количества жидкости внутри объема будет алгебраической суммой

$$s(x) dy dz - s(x) dy dz - \frac{\partial s}{\partial x} dx dy dz = -\frac{\partial s}{\partial x} dx dy dz. \quad (23.1)$$

Так как полное количество жидкости сохраняется (предполагается, что внутри объема нет никаких источников или стоков), то это изменение количества жидкости должно компенсироваться изменением ее плотности ρ . Поэтому мы можем выразить изменение количества жидкости в объеме еще другим способом:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} dx dy dz. \quad (23.2)$$

Приравнявая (23.1) и (23.2) и производя сокращение и перестановку, получаем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial x} = 0. \quad (23.3)$$

Это и есть интересующее нас уравнение непрерывности.

Обратимся теперь к отысканию выражения, которое должно нам дать возможность вычислять в квантовой механике среднюю плотность тока.

С этой целью мы напишем уравнение Шредингера для одного измерения:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U \Psi$$

и соответствующее уравнение для Ψ^* :

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + U \Psi^*.$$

Первое мы умножим на $-\Psi^*$, второе — на Ψ и сложим оба полученных уравнения:

$$\frac{\hbar}{i} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \right).$$

Это можно записать иначе следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) \right\} = 0. \quad (23.4)$$

Сравнивая соотношение (23.4) с гидродинамическим уравнением (23.3), видим, что оба они имеют совершенно одинаковую структуру, только роль плотности жидкости ρ в (23.4) играет произведение $\Psi^*\Psi$, а роль плотности тока — выражение

$$s = \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right). \quad (23.5)$$

Поскольку $\Psi^*\Psi$ толкуется как плотность вероятности найти частицу в данном месте пространства, выражение s (23.5) мы можем истолковать как плотность «тока вероятности». Смысл этого выражения очевиден: s есть вероятность того, что в 1 с частица пройдет через 1 см² в направлении положительной нормали к площадке.

Испытаем теперь на простом примере выражение (23.5). Пусть движение частицы описывается волновой функцией

$$\Psi = e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}, \quad E = \frac{p^2}{2m}.$$

Это значит, что частица имеет импульс определенной величины и определенного направления (в данном случае p совпадает с положительным направлением оси x); координата ее, разумеется, остается совершенно неопределенной. Написав комплексно-сопряженную функцию

$$\Psi^* = e^{-\frac{i}{\hbar}(px - Et)},$$

находим

$$\Psi^*\Psi = 1; \quad \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p \Psi^*\Psi = \frac{i}{\hbar} p,$$

$$\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} = -\frac{i}{\hbar} p \Psi^*\Psi = -\frac{i}{\hbar} p,$$

а для тока вероятности получим

$$s = \frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) = \frac{p}{m} \Psi^*\Psi = \frac{mv}{m} = v.$$

Этот результат вполне разумен. В самом деле, если плотность тока вероятности равна v , то средняя плотность тока частиц должна быть Nv . Представим себе теперь рой частиц плотностью N , движущихся в одном направлении со скоростью v , заключенный в цилиндре с основанием в 1 см² и высотой, равной v . Число частиц в этом цилиндре будет Nv , и все они пройдут в 1 с через основание, т. е. создадут ток плотности Nv в согласии с результатом, вычисленным при помощи формулы (23.5).

§ 24. Стационарные состояния

Среди различных состояний, в которых может находиться система, особенно интересны стационарные состояния. По смыслу этого слова эти состояния должны характеризоваться своей независимостью от времени. Мы определим их как такие состояния, в которых вероятность положения частиц, т. е. произведение $\Psi^*\Psi$, а также ток вероятности s не зависят от времени. Если движение происходит в одном измерении, то мы имеем следующие признаки стационарности состояния:

$$\omega = \Psi^*\Psi = \text{const}, \quad (24.1)$$

$$s = \frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) = \text{const}. \quad (24.2)$$

Условие (24.1) будет удовлетворено, если функция Ψ имеет вид

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-if(x, t)}. \quad (24.3)$$

В самом деле, умножая (24.3) на комплексно-сопряженную функцию

$$\Psi^*(x, t) = \psi^*(x) e^{if(x, t)}, \quad (24.4)$$

мы получим не зависящую от времени величину $|\psi(x)|^2$. Для того чтобы и ток s был постоянен, нужно наложить условие

$$\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} = \text{const}.$$

Пользуясь выражениями (24.3), (24.4), имеем

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} e^{-if(x, t)} - i\psi(x) \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} e^{-if(x, t)}, \quad (24.5)$$

$$\Psi^*(x, t) \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} = \psi^*(x) \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} - i\psi^*(x) \psi(x) \frac{\partial f(x, t)}{\partial x}$$

Аналогично

$$\Psi(x, t) \frac{\partial \Psi^*(x, t)}{\partial x} = \psi(x) \frac{\partial \psi^*(x)}{\partial x} + i\psi^*(x) \psi(x) \frac{\partial f(x, t)}{\partial x}. \quad (24.6)$$

Принимая во внимание эти выражения, получаем

$$\begin{aligned} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} &= \\ &= \psi^*(x) \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} - \psi(x) \frac{\partial \psi^*(x)}{\partial x} - 2i\psi^*(x) \psi(x) \frac{\partial f(x, t)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (24.7)$$

Чтобы правая часть (24.7) от времени не зависела, достаточно, чтобы не зависела от времени производная $\frac{\partial f(x, t)}{\partial x}$, а это может быть только в том случае, когда

$$f(x, t) = \varphi(x) + \chi(t). \quad (24.8)$$

Принимая это во внимание, перепишем (24.3) в виде

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-i\Phi(x)} e^{-i\chi(t)}. \quad (24.9)$$

Если мы включим экспоненциальный множитель $e^{-i\Phi(x)}$ в часть функции, не зависящую от времени, и обозначим

$$\psi(x) e^{-i\Phi(x)} e^{-i\chi(t)} = \psi^0(x) e^{-i\chi(t)}, \quad (24.10)$$

то (24.9) примет вид

$$\Psi(x, t) = \psi^0(x) e^{-i\chi(t)}. \quad (24.11)$$

Подставим теперь выражение (24.11) в общее уравнение Шредингера, которому функция (24.11) должна удовлетворять. После сокращения на $e^{-i\chi(t)}$ получим

$$-\hbar \psi^0(x) \frac{d\chi(t)}{dt} = \hat{H} \psi^0(x), \quad (24.12)$$

откуда

$$-\hbar \frac{d\chi}{dt} = \frac{1}{\psi^0(x)} \hat{H} \psi^0(x). \quad (24.13)$$

Правая часть этого равенства есть функция только x , а левая — только t . Они могут быть равны друг другу только в том случае, если обе они не зависят ни от x , ни от t , т. е. равны какой-нибудь постоянной α . Это дает

$$\hbar \frac{d\chi}{dt} = \alpha,$$

откуда

$$\chi(t) = \frac{\alpha t}{\hbar}. \quad (24.14)$$

Постоянная α должна иметь размерность энергии; это непосредственно следует из того, что (24.14) является показателем в формуле (24.10), и, значит, $\alpha t / \hbar$ должна быть безразмерной величиной. Положив $\alpha = -E$ и принимая во внимание (24.14), получим, согласно (24.11),

$$\Psi(x, t) = \psi^0(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}. \quad (24.15)$$

Формула (24.15) и есть волновая функция стационарного состояния. Подставим теперь эту функцию во временное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t).$$

В левой части, очевидно, получим

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E \psi^0(x) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}; \quad (24.16)$$

в правой же части, поскольку в операторе \hat{H} дифференцирования выполняются только по координатам, найдем

$$\hat{H}\Psi(x, t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \hat{H}\psi^0(x). \quad (24.17)$$

Приравнявая друг другу (24.16) и (24.17) и сокращая на экспоненциальный множитель, получим

$$\hat{H}\psi^0(x) = E\psi^0(x). \quad (24.18)$$

Итак, волновая функция Ψ , описывающая стационарное состояние, распадается на два множителя: временной множитель $e^{-i\frac{E}{\hbar}Et}$ и множитель, зависящий только от координаты, $\psi^0(x)$. Эта последняя функция, как видно из (24.18), есть собственная функция оператора энергии.

Если, в частности, оператор \hat{H} имеет дискретный спектр собственных значений E_1, E_2, \dots , то стационарные состояния в таком поле будут описываться функциями $\psi_n^0 e^{-i\frac{E_n}{\hbar}Et}$. Согласно основным постулатам квантовой механики в таких состояниях энергия должна иметь определенные значения E_1, E_2, \dots , образующие в данном случае дискретный ряд.

Этот вывод, очевидно, совпадает с основным постулатом Бора; однако в системе квантовой механики он является не постулатом, а следствием из ее основных положений.

Как и во всех случаях, содержание наших выводов шире постулатов Бора, так как из соотношения (24.16) вовсе не следует, что энергия обязательно должна принимать квантованные значения: если оператор \hat{H} имеет сплошной спектр собственных значений, то возможны любые значения E .

У п р а ж н е н и е. Рассмотреть свойства состояния, образованного путем суперпозиции двух стационарных:

$$\Psi = c_1\psi_1 e^{-i\frac{E_1}{\hbar}Et} + c_2\psi_2 e^{-i\frac{E_2}{\hbar}Et}.$$

Вычислить $\Psi^*\Psi$ и показать, что состояние, описываемое функцией Ψ , не есть стационарное состояние; найти вид зависимости $\Psi^*\Psi$ от времени.

§ 25. Скобки Пуассона *)

Основными понятиями квантовой механики, как мы видели в предыдущих параграфах, являются понятие состояния и поня-

*) Перед чтением этого и следующих параграфов необходимо освежить в памяти соответствующие вопросы классической механики, хотя бы при помощи §§ 57—61 первого тома этой книги, или более подробно по книгам: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. — 2-е изд. — М.: Наука, 1973; Голдстейн Г. Классическая механика. — 2-е изд.: Пер. с англ. — М.: Наука, 1975.

тие динамических переменных. Состояние описывается в квантовой механике Ψ -функцией, зависящей в общем случае от координат и от времени. Эта функция подчиняется общему уравнению Шредингера, интегрирование которого в принципе позволяет найти ее в явном виде.

Что касается динамических переменных, то им сопоставляются в квантовой механике линейные самосопряженные операторы. Ниже мы покажем, что для динамических переменных в квантовой механике можно написать уравнения, полностью аналогичные уравнениям движения классической механики. Но для этого нам понадобится прежде всего дать определение и установить свойства квантовых скобок Пуассона — математической операции, выполняющей ту же роль, какую в классической механике играют обычные скобки Пуассона (см. т. I, § 61). Поэтому мы начнем с напоминания определения и свойств этих последних величин.

Скобкой Пуассона (в дальнейшем для краткости мы часто будем писать СП) двух функций координат и импульсов

$F(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ и $G(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ мы будем называть выражение *)

$$[F, G] = \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{\partial G}{\partial q_k} - \frac{\partial G}{\partial p_k} \frac{\partial F}{\partial q_k} \right). \quad (25.1)$$

Из этого определения сразу вытекают очевидные следствия:

$$[F, F] = 0, \quad [G, G] = 0, \quad (25.2)$$

$$[F, G] = -[G, F], \quad (25.3)$$

$$[F, c] = 0. \quad (25.4)$$

Здесь c — постоянное число, его также можно рассматривать как частный случай динамической переменной.

Далее легко проверить прямыми вычислениями следующие свойства СП:

$$[F_1 + F_2, G] = [F_1, G] + [F_2, G], \quad (25.5)$$

$$[F, G_1 + G_2] = [F, G_1] + [F, G_2], \quad (25.6)$$

$$[F_1, F_2, G] = \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial F_1}{\partial p_k} F_2 + F_1 \frac{\partial F_2}{\partial p_k} \right) \frac{\partial G}{\partial q_k} - \left(\frac{\partial F_1}{\partial q_k} F_2 + F_1 \frac{\partial F_2}{\partial q_k} \right) \frac{\partial G}{\partial p_k} \right\} =$$

$$= [F_1, G] F_2 + F_1 [F_2, G], \quad (25.7)$$

$$[F, G_1 G_2] = [F, G_1] G_2 + G_1 [F, G_2]. \quad (25.8)$$

Ясно, что свойства, выражаемые равенствами (25.5) и (25.6), свидетельствуют о линейности СП относительно F и G , а свой-

*) В отличие от первого тома, где СП обозначались круглыми скобками, мы здесь будем их обозначать квадратными скобками.

ство (25.7) соответствует правилу дифференцирования произведения.

Квантовые скобки Пуассона двух операторов F и G мы определим следующим образом:

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \frac{i}{\hbar} (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}). \quad (25.9)$$

Это значит, что в качестве квантовой СП мы выбираем с точностью до числового множителя i/\hbar оператор, называемый коммутатором *); мнимая единица i обеспечивает эрмитовость этого оператора (см. § 9, упр. 2). Целесообразность такого определения вытекает из следующих свойств оператора (25.9):

1. Квантовые СП подчиняются всем тождественным соотношениям (25.2) — (25.8), имеющим место для классических СП. В этом читатель без труда может убедиться самостоятельно.

2. Оказывается, что при таком выборе квантовых СП численные значения классических и квантовых СП одинаковы, по крайней мере в том наиболее важном для нас случае, когда скобки Пуассона применяются к самим каноническим переменным в классической механике, а в квантовой — к соответствующим каноническим операторам.

Покажем, что это имеет место на самом деле. В качестве канонических координат выберем декартовы координаты x, y, z , тогда соответствующими импульсами будут p_x, p_y, p_z . Применяя формулу (25.1), получим после простых вычислений следующие численные значения классических скобок Пуассона **):

$$\left. \begin{aligned} [p_x, x] &= 1, & [p_x, y] &= 0, \\ [p_y, y] &= 1, & [p_y, x] &= 0, \\ [p_z, z] &= 1, & [p_z, x] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (25.10)$$

и т. д.

Найдем теперь численные значения квантовых СП. Для примера получим численное значение квантовых скобок канонических операторов \hat{p}_x и \hat{x} . Согласно определению (25.9) квантовые СП с точностью до числового множителя равны коммутатору соответствующих операторов:

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = \frac{i}{\hbar} (\hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x). \quad (25.11)$$

Но в § 19, формула (19.8), мы нашли значение коммутатора

$$\hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}.$$

*) Обычно квадратными скобками обозначают не квантовые скобки Пуассона, а сами коммутаторы. (Прим. ред.)

**) Напомним кстати, что равенство единице классических СП является критерием канонической сопряженности динамических переменных классической механики (ср. т. I, § 61).

Подставляя это в (25.11), получаем

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = 1.$$

Квантовые скобки для других комбинаций операторов найдем аналогичным путем. Таким образом, получим таблицу численных значений квантовых СП (25.12), в точности совпадающих с численными значениями классических СП (25.10) соответствующих динамических переменных:

$$\left. \begin{aligned} [\hat{p}_x, \hat{x}] &= 1, & [\hat{p}_x, \hat{y}] &= 0, \\ [\hat{p}_y, \hat{y}] &= 1, & [\hat{p}_y, \hat{x}] &= 0, \\ [\hat{p}_z, \hat{z}] &= 1, & [\hat{p}_z, \hat{x}] &= 0 \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (25.12)$$

Поэтому многие положения квантовой механики можно получить из положений классической механики, пользуясь свойствами скобок Пуассона. При этом в квантовой механике символ [] представляет собой с точностью до числового множителя коммутатор двух операторов. С другой стороны, вследствие присутствия постоянной Планка \hbar в перестановочных соотношениях

$$\hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}, \quad (25.13)$$

они настолько характерны для квантовой механики, что их можно рассматривать как квантовые условия, заменяющие квантовые условия старой теории Бора — Зоммерфельда. С этим вполне согласуется и тот факт, что соотношения коммутации (25.13) удовлетворяют и принципу соответствия, согласно которому в тех случаях, когда величины действия значительно превосходят квантовую постоянную \hbar , законы квантовой механики непрерывно переходят в законы механики классической. В самом деле, при $\hbar \rightarrow 0$ правая часть (25.13) обращается в нуль, и мы получаем тривиальное условие коммутативности, характерное для величин классической механики.

§ 26. Дифференцирование операторов по времени

Во всех формах уравнений движения классической механики, будь то ньютоновы или лагранжевы уравнения или канонические уравнения Гамильтона, мы встречаемся с производными по времени механических величин. Например, канонические уравнения, записанные в общем виде для одной частицы, таковы:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dq_k}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_k}, \\ \frac{dp_k}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \end{aligned} \right\} \quad k = 1, 2, 3. \quad (26.1)$$

В левой части здесь стоят производные по времени обобщенных координат и импульсов *).

Из сказанного следует, что если мы обратимся к отысканию квантовых уравнений движения, то первый шаг должен состоять в нахождении производных по времени от динамических переменных. Легко видеть, что определять в этом случае производную по времени как предел отношения изменения самой динамической переменной к соответствующему интервалу времени в квантовой механике невозможно. Это связано с тем, что динамические переменные квантовой механики, вообще говоря, определенных значений не имеют — такое утверждение имеет место только для их средних значений. Поэтому свои расчеты мы должны относить именно к средним значениям, и для того чтобы ввести производную по времени, будем руководствоваться следующим положением: *производная по времени от среднего значения механической величины равна среднему значению производной той же величины*, т. е.

$$\dot{\bar{F}} = \bar{\dot{F}}. \quad (26.2)$$

В квантовой механике это положение следует рассматривать, по существу, как определение динамической переменной \hat{F} , которой отвечает оператор $\frac{d\hat{F}}{dt}$.

Напишем выражение для среднего значения F величины F :

$$\bar{F} = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau.$$

В самом общем случае от времени явно зависит не только Ψ -функция, но может зависеть также и оператор \hat{F} . В последнем случае время может входить в оператор в качестве параметра. Из этого следует, что при отыскании полной производной $\dot{\bar{F}}$ надо дифференцировать не только Ψ и Ψ^* , но также и \hat{F} . Имея это в виду, напишем выражение производной

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \int \left\{ \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{F} \Psi + \Psi^* \hat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\} d\tau. \quad (26.3)$$

*) Отметим кстати, что хотя в правой части (26.1) стоят частные производные функции Гамильтона, канонические уравнения являются *обыкновенными* дифференциальными уравнениями. Это видно из того, что они служат не для определения функции H , но для отыскания координат и импульсов. Правые же части представляют собой рецепт для написания в явном виде уравнений движения по известной функции Гамильтона.

Производные $\dot{\Psi}^*$ и $\dot{\Psi}$ выразим через оператор Гамильтона, пользуясь общим уравнением Шредингера:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi^* \equiv \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \Psi)^*, \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi\end{aligned}\quad (26.4)$$

(в первой строке мы воспользовались тем, что $\hat{H} = \hat{H}^*$, так как гамильтониан есть величина действительная). Выполняя замену Ψ^* и Ψ через их выражения (26.4) и пользуясь далее эрмитовостью оператора \hat{H} , получаем ряд равенств

$$\begin{aligned}\frac{d\bar{F}}{dt} &= \int \left\{ \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi + \frac{i}{\hbar} [(\hat{H} \Psi)^* \hat{F} \Psi - \Psi^* \hat{F} (\hat{H} \Psi)] \right\} d\tau = \\ &= \int \left\{ \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi + \frac{i}{\hbar} \Psi^* (\hat{H} \hat{F} - \hat{F} \hat{H}) \Psi \right\} d\tau = \\ &= \int \left\{ \Psi^* \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H} \hat{F}] \right) \Psi \right\} d\tau.\end{aligned}\quad (26.5)$$

При переходе к последнему равенству использовано определение квантовой скобки Пуассона:

$$\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{F} - \hat{F} \hat{H}) = [\hat{H}, \hat{F}].$$

Соединяя начало и конец ряда равенств (26.5), напомним выражение полной производной $\dot{\bar{F}}$:

$$\dot{\bar{F}} \equiv \frac{d\bar{F}}{dt} = \int \left\{ \Psi^* \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{F}] \right) \Psi \right\} d\tau.\quad (26.6)$$

С другой стороны, среднее значение производной $\bar{\dot{F}}$ есть

$$\bar{\dot{F}} = \frac{d\bar{F}}{dt} = \int \Psi^* \frac{d\hat{F}}{dt} \Psi d\tau.\quad (26.7)$$

Сравнивая (26.6) и (26.7) и помня, что $\dot{\bar{F}} = \bar{\dot{F}}$, находим

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{F}].\quad (26.8)$$

Это и есть выражение производной по времени оператора в самом общем случае. В частном случае, когда оператор явно не зависит от времени, в (26.8) выпадает первый член в правой части, и формула принимает вид

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = [\hat{H}, \hat{F}].\quad (26.9)$$

Напомним, что в классической механике производная по времени от механической величины может быть выражена при

помощи классических скобок Пуассона формулой, совершенно аналогичной (26.8) в общем случае и соответственно (26.9) при отсутствии явной зависимости от времени:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \quad (26.10)$$

$$\frac{dF}{dt} = [H, F] \quad (26.11)$$

(см. т. I, § 61), чем и устанавливается окончательная связь между классическими и квантовыми скобками Пуассона.

§ 27. Квантовые уравнения движения

Вернемся теперь к задаче, сформулированной в начале § 25, — написать квантовые уравнения движения в таком виде, чтобы в них входили производные по времени от самих динамических переменных. Поскольку в квантовой механике динамическим переменным сопоставляются определенные операторы, искомые уравнения в своем общем виде должны быть написаны для этих операторов. Это позволяет сделать формула (26.9). В самом деле, напишем выражения для производных по времени от операторов \hat{q} и \hat{p} . Поскольку эти операторы явно от времени не зависят, то по (26.9) будем иметь

$$\frac{d\hat{q}}{dt} = [\hat{H}, \hat{q}], \quad (27.1)$$

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}]. \quad (27.2)$$

Уравнения (27.1) и (27.2) в точности аналогичны гамильтоновым каноническим уравнениям классической механики, записанным при помощи скобок Пуассона (ср. т. I, § 61):

$$\frac{dq}{dt} = [H, q],$$

$$\frac{dp}{dt} = [H, p],$$

где q и p — соответственно координата и импульс, H — функция Гамильтона и символ $[]$ означает в этом случае классические скобки Пуассона.

Раскроем смысл уравнений (27.1) и (27.2), применив их к определенным частным случаям. Например, для одномерного случая $q = x$, тогда

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = [\hat{H}, \hat{x}]. \quad (27.3)$$

Согласно определению квантовых скобок Пуассона (25.9)

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{x}] &= \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{x} - \hat{x}\hat{H}) = \\ &= \frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} x + U(x)x + x \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - xU(x) \right) = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left(x \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} x \right). \end{aligned}$$

Непосредственным вычислением, применяя оператор правой части к произвольной функции ψ , легко убедиться в том, что

$$\left(x \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} x \right) \psi = -2 \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Поэтому

$$[\hat{H}, \hat{x}] = -i \frac{\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{im} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hat{p}_x}{m}.$$

Итак, мы получили

$$\frac{d\hat{x}}{dt} \equiv \hat{\dot{x}} = \frac{\hat{p}_x}{m}. \quad (27.4)$$

Мы видим, что между оператором импульса и оператором производной по времени координаты в квантовой механике имеет место то же самое соотношение, которое в классической механике справедливо для импульса p и скорости \dot{x} .

Найдем теперь производную по времени от импульса. Положим, что $\hat{p} = \hat{p}_x$; тогда

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}_x] = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{H}). \quad (27.5)$$

Помня, что $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ и что $\frac{\partial}{\partial x}$ коммутирует с $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, находим после простых вычислений, применяя коммутатор к любой функции ψ :

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{H}) \psi &= \left(\hat{U} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \hat{U} \right) \psi = \\ &= \hat{U} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \hat{U}}{\partial x} \psi - \hat{U} \frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{\partial \hat{U}}{\partial x} \psi. \end{aligned}$$

Окончательно для операторов получим

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = -\frac{\partial \hat{U}}{\partial x} \quad (27.6)$$

— уравнение для операторов, в точности аналогичное ньютонову уравнению движения классической механики.

Полученные нами соотношения (27.4) и (27.6) имеют место для операторов. Но в § 17 мы видели, что смысл сопоставления

операторов динамическим переменным состоит в том, что, зная эти операторы и волновую функцию, мы можем вычислить *средние значения* соответствующих механических величин. Поэтому из (27.4) следует *)

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{1}{m} \bar{p}_x, \quad (27.7)$$

а из (27.6)

$$\frac{d\bar{p}_x}{dt} = - \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right). \quad (27.8)$$

Формулы (27.7) и (27.8) выражают так называемую теорему Эренфеста, согласно которой в квантовой механике имеют место соотношения и законы классической механики для средних значений.

Эренфест показал далее, что соотношения (27.7) и (27.8) могут быть использованы для выяснения связи между классической и квантовой механикой следующим образом. Предположим, что ψ -функция отлична от нуля лишь на очень малом протяжении, в пределах которого можно считать производную $\frac{\partial U}{\partial x}$ постоянной. Уравнение (27.8) в таком случае примет вид

$$\frac{d\bar{p}_x}{dt} = - \int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x} \psi d\tau = - \frac{\partial U}{\partial x} \int \psi^* \psi d\tau = - \frac{\partial U}{\partial x}$$

(предполагается, что ψ нормирована к единице). Итак,

$$\frac{d\bar{p}_x}{dt} = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (27.9)$$

и тогда уравнение (27.7) приводит к следующему результату:

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial x}. \quad (27.10)$$

С другой стороны, среднее значение координаты

$$\bar{x} = \int \Psi^* \hat{x} \Psi dx$$

есть не что иное, как координата «центра тяжести» волнового пакета. Поэтому уравнение (27.10) является просто ньютоновым уравнением движения центра тяжести пакета. Если бы форма этого пакета со временем не менялась, то уравнение (27.10) имело бы место для любого момента времени, и можно было бы говорить о движении пакета по законам классической механики. Мы знаем, однако, что пакеты, как правило, расплываются (см. т. I, § 146), ввиду чего уравнение (27.10) будет справедливо лишь в течение такого промежутка времени, пока на про-

*) Здесь использовано определение (26.2). (Прим. ред.)

тяжении пакета еще можно считать величину $\partial U/\partial x$ постоянной. Из-за этого обстоятельства время T , в течение которого ширина пакета, например, удваивается, может служить характеристикой применимости классической механики к движению частицы в данном поле.

Эренфест приводит следующие примеры, которые с большой наглядностью поясняют переход от квантовой механики к классической.

1. Пусть масса частицы равна 1 г, а ширина пакета равна 10^{-3} см. Эта ширина удвоится через промежуток времени $T = 10^{21}$ с. В течение этого времени соотношение (27.10) будет справедливо, т. е. центр тяжести пакета будет двигаться по классической траектории. Иначе говоря, для больших масс справедлива классическая механика.

2. Пусть $m = 1,7 \cdot 10^{-24}$ г, а ширина пакета равна 10^{-8} см, т. е. мы имеем дело с частицей атомных размеров. Здесь $T = 10^{-13}$ с и классическая механика вообще неприменима.

3. Промежуточный случай — $m = 10^{-12}$ г, ширина пакета 10^{-4} см. Здесь $T = 10^7$ с, т. е. с известным приближением еще можно говорить о применимости классической механики.

Интересно отметить, что существуют частные случаи, в которых волновые пакеты с течением времени не расплываются. Такой случай имеет место, например, для линейного гармонического осциллятора. Здесь потенциальная энергия равна

$$U = \frac{fx^2}{2},$$

а потому

$$\frac{\partial U}{\partial x} = fx,$$

так что

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial x} = \int \Psi^* \frac{\partial U}{\partial x} \Psi dx = f \int \Psi^* x \Psi dx = f \bar{x}$$

Теоремы Эренфеста в этом случае дают

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -f \bar{x},$$

и мы получаем классическое уравнение движения линейного гармонического осциллятора, которое будет иметь место для любого момента времени.

В заключение мы вновь подчеркнем, что уравнения движения, которые мы вывели в этом параграфе, имеют место для операторов, т. е. для абстрактных математических величин, которые мы сопоставляем в квантовой механике динамическим переменным. Назначение этих абстрактных величин состоит в том, что они дают законы распределения динамических

переменных, зная которые, мы можем вычислять для каждого состояния, описываемого волновой функцией, *средние значения* соответствующих динамических переменных. Это особенно ясно из рассмотренных примеров: продифференцировав по времени оператор «координата x », мы получаем при помощи уравнения (27.4) оператор «импульс», деленный на массу, а продифференцировав по времени оператор « x -компонент импульса», мы получаем оператор «производная потенциальной энергии по координате x » (с точностью до знака), и т. п.

Если же мы зададимся вопросом о соотношениях между результатами измерения динамических переменных, т. е. о соотношениях между числами, которые им соответствуют, то, согласно теореме Эренфеста, соответствующие соотношения в квантовой механике должны иметь место для *средних значений*.

Отметим, наконец, еще одно существенное различие между классическими и квантовыми уравнениями движения. В классической механике уравнения движения могут быть написаны в явном виде, если задана функция Гамильтона, т. е. энергия, выраженная в функции канонических координат и импульсов. В квантовой механике система будет задана математически, если оператор Гамильтона выражен в функции канонических операторов координат и импульсов, причем для \hat{p} и \hat{q} известны перестановочные соотношения. Это ясно из разобранных выше примеров. Таким образом, мы еще раз убеждаемся в том, что именно к перестановочным соотношениям сводится различие между классической и квантовой механикой. Этим же определяется роль перестановочных соотношений как квантовых условий.

§ 28. Симметрия и законы сохранения

В классической механике имеет место ряд важных законов сохранения. Таковы законы сохранения энергии, импульса и момента импульса. Хотя законы эти были известны давно *), только в первой четверти нашего столетия было понято, что они тесно связаны с самыми основными свойствами пространства и времени, а именно с простейшими симметриями, вытекающими из однородности времени и однородности и изотропности пространства.

О наличии симметрии мы судим по тому, что при определенных операциях, выполняемых над системой, — смещениях в пространстве и во времени, поворотах, отражениях — те или иные

*) Закон сохранения импульса был известен уже Гюйгенсу, т. е. в XVII столетии, а закон сохранения энергии в механике (постоянство суммы кинетической и потенциальной энергии) был сформулирован Гельмгольцем в середине прошлого столетия.

свойства системы остаются инвариантными (неизменными). Так, в сферической симметрии шара мы убеждаемся, поворачивая его на различные углы относительно центра и измеряя диаметр в каждом новом положении. Неизменность диаметра является подтверждением того, что наш объект выглядит одинаково со всех сторон, т. е. подтверждением его сферической симметрии. Уже из этого простейшего примера видна непосредственная связь понятия симметрии с понятием инвариантности*). Неизменность свойств системы при пространственных сдвигах, вращениях и отражениях отвечает наличию у нее *геометрической* симметрии.

Инвариантность законов механики при переходах между равномерно движущимися системами координат также является примером симметрии, но уже значительно более сложной. Она в данном случае находит свое выражение в неизменности законов динамики относительно преобразований перехода к другой инерциальной системе отсчета. В своей классической форме такая инвариантность была известна уже со времени Галилея, но полностью понята и оценена она была только после появления специальной теории относительности Эйнштейна.

В квантовую механику концепция симметрии была введена Е. Вигнером**), которому с помощью соответствующего математического аппарата удалось получить огромное количество важных результатов, не выводимых никаким иным способом. В последние годы различного рода симметрии негеометрического происхождения стали играть фундаментальную роль в физике элементарных частиц. В частности, здесь был развит так называемый восьмеричный формализм, который позволил классифицировать все частицы и получить ряд интересных количественных соотношений между их характеристиками***).

Связь между законами сохранения и инвариантностью относительно определенных операций в пространстве и во времени

*) Согласно определению Г. Вейля геометрическое понятие симметрии в различных ее формах — таких, как зеркальная, поворотная, переносная и др. — постепенно приводит к общей идее, лежащей в основе всех этих частных видов симметрии, — к идее инвариантности некоторой конфигурации относительно определенной группы преобразований (группы автоморфизмов, т. е. преобразований, переводящих фигуру в такую, которая неотлична от исходной). Увлекательный и вместе с тем глубокий анализ понятия симметрии и ее значения для математики и физики дан Г. Вейлем в его блестящей книге «Симметрия»: Пер. с англ. — М.: Наука, 1968.

**) См., например, книгу: Вигнер Е. Этюды о симметрии. — М.: Мир, 1971.

***). Этот формализм привел также к фундаментальной концепции кварков. Рассмотрение так называемых локальных симметрий позволило построить единую теорию слабого и электромагнитного взаимодействий, а также заложить основы теории сильного взаимодействия (квантовой хромодинамики). (Прим. ред.)

является другим динамическим аспектом проявления симметрий. Оказывается, что с однородностью времени связан закон сохранения энергии, с однородностью пространства — закон сохранения импульса, а с его изотропностью, т. е. с неизменностью свойств пространства при поворотах, — закон сохранения момента импульса.

Наиболее удобный математический аппарат для установления законов сохранения в классической механике дают скобки Пуассона. Возьмем какую-либо механическую величину, зависящую от гамильтоновых переменных q, p и, может быть, от времени:

$$F = F(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f, t).$$

Как было показано в т. I, § 61, полная производная по времени величины F выражается через скобки Пуассона следующим образом:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \quad (28.1)$$

где H — функция Гамильтона. Если же F не зависит явно от времени, т. е. $\frac{\partial F}{\partial t} = 0$, то

$$\frac{dF}{dt} = [H, F]. \quad (28.2)$$

В первом томе было показано, что, пользуясь этой формулой и свойствами симметрии времени и пространства, можно вывести все законы сохранения классической механики.

Законы сохранения в квантовой механике доказываются аналогичным образом. Полная производная по времени оператора \hat{F} в наиболее общем случае, согласно формуле (26.8), выражается при помощи квантовых скобок Пуассона следующим образом:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{F}], \quad (28.3)$$

где второй член справа представляет собой квантовую скобку Пуассона:

$$[\hat{H}, \hat{F}] = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H}). \quad (28.4)$$

Если \hat{F} явно от времени не зависит, то

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = [\hat{H}, \hat{F}],$$

и, согласно (28.4), равенство нулю полной производной по времени будет иметь место в том случае, когда оператор коммутирует с гамильтонианом \hat{H} . Таким образом, в квантовой меха-

нике имеет место следующая замечательная по своей простоте теорема:

Для того чтобы динамическая переменная сохранялась во времени, достаточно, чтобы соответствующий этой величине оператор явно не зависел от времени и коммутировал с оператором Гамильтона, т. е. с оператором полной энергии системы.

Применим эту теорему для отыскания законов сохранения динамических переменных квантовой механики. Рассмотрим систему, в которой частицы подвержены одним внутренним силам взаимодействия, т. е. образуют замкнутую систему. Очевидно, что если начальные условия будут одинаковы, то все движения в системе будут одинаковы, независимо от того, какой именно момент времени выбран за $t = 0$. Это и есть симметрия, обусловленная однородностью времени: смещение во времени не влияет на состояние движения в системе. Итак, вследствие однородности времени гамильтониан явно не зависит от времени, а потому

$$\frac{d\hat{H}}{dt} = [\hat{H}, \hat{H}],$$

но так как гамильтониан, очевидно, коммутирует сам с собой, то

$$\frac{d\hat{H}}{dt} = [\hat{H}, \hat{H}] = 0.$$

Что касается вывода о численном значении механической величины, т. е. о числе, связанном с результатами измерений, то мы должны воспользоваться формулой (26.2)

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \frac{d\bar{H}}{dt}.$$

Отсюда для среднего значения энергии находим

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{d\bar{H}}{dt} = 0,$$

т. е.

$$\bar{E} = \text{const.} \quad (28.5)$$

В частности, если при $t = 0$ энергия имела определенное значение, т. е. система находилась в стационарном состоянии, то

$$\bar{E} = E = \text{const.} \quad (28.6)$$

Это значит, что система будет сохранять такое определенное значение энергии в любой будущий момент времени.

Если же при $t = 0$ состояние не является стационарным, то о сохранении самой энергии говорить не приходится, так как она не имеет определенного значения, но, согласно (28.5), *среднее значение* энергии все же будет сохраняться. Рассмотрим

этот случай детальнее. Положим, что оператор Гамильтона имеет дискретный спектр, состоящий из собственных значений $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$. Зависимость Ψ -функции от времени в стационарном состоянии определяется экспоненциальным множителем

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

Если же состояние не является стационарным, то его можно представить как суперпозицию стационарных состояний, соответствующих собственным значениям энергии:

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) = \\ = c_1 \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} + c_2 \psi_2(x) e^{-i \frac{E_2}{\hbar} t} + \dots + c_n \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} + \dots \end{aligned}$$

В самом деле, при $t = 0$ этот ряд принимает вид

$$\Psi(x, 0) = c_1 \psi_1(x) + c_2 \psi_2(x) + \dots + c_n \psi_n(x) + \dots$$

Но справа стоит разложение функции $\Psi(x, 0)$ по ортонормированной системе функций $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$. Коэффициенты этого разложения имеют тот смысл, что квадраты их модулей $|c_1|^2, |c_2|^2, \dots, |c_n|^2, \dots$ равны вероятностям получить при измерении энергии в момент $t = 0$ соответствующие определенные значения $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$. Вводя обозначение

$$c_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} = c_n(t),$$

мы сможем переписать ряд в виде

$$\Psi(x, t) = c_1(t) \psi_1(x) + c_2(t) \psi_2(x) + \dots + c_n(t) \psi_n(x),$$

причем квадраты модулей $|c_n(t)|^2$ являются вероятностями получить при измерении в момент времени t значения энергии E_n . Но

$$|c_n(t)|^2 = c_n^*(t) c_n(t) = c_n^*(0) e^{i \frac{E_n}{\hbar} t} c_n(0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} = |c_n(0)|^2,$$

а это означает, что вероятность получить при измерении в любой момент t значение энергии E_n не зависит от времени. Мы приходим, таким образом, к выводу, что в любом состоянии системы среднее значение энергии E и вероятности определенных значений E_n не зависят от времени. В этом и заключается наиболее общая квантовомеханическая формулировка закона сохранения энергии.

Обратимся теперь к законам сохранения импульса и момента импульса. Заметим прежде всего, что во всех дальнейших выводах мы будем иметь дело с не зависящими от времени явным

образом операторами, и потому для производной по времени от каждого из таких операторов можно применять выражение (26.9).

Начнем с тривиального случая движения свободной частицы. Производная по времени x -составляющей импульса равна

$$\frac{\widehat{dp}_x}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}_x].$$

Скобки Пуассона, стоящие справа, мы уже вычисляли в § 27, и получили

$$\frac{\widehat{dp}_x}{dt} = -\frac{\partial \hat{U}}{\partial x}.$$

В пространстве, свободном от поля, $U(x) = 0$, и, следовательно,

$$\frac{\widehat{dp}_x}{dt} = 0, \quad \hat{p}_x = \text{const.}$$

Опять-таки не следует забывать, что полученный результат имеет только символическое значение. Отсюда следует, что среднее значение x -компонента импульса не зависит от времени.

Рассмотрим теперь систему частиц, находящихся под действием одних только внутренних сил взаимодействия, имеющих потенциал. В этом случае x -составляющая полного импульса, очевидно, равна

$$\hat{p}_x = \sum_k \hat{p}_{xk}. \quad (28.7)$$

Поэтому, принимая во внимание (27.6), получаем

$$\frac{\widehat{dp}_x}{dt} = \left[\hat{H}, \sum_k \hat{p}_{xk} \right] = - \sum_k \frac{\partial \hat{U}}{\partial x_k}.$$

Таким образом, на первый взгляд $\widehat{p}_x \neq 0$, и закон сохранения суммарного импульса не имеет места. Однако при более внимательном рассмотрении нетрудно убедиться в том, что сумма, стоящая справа, равна нулю. Это видно уже из качественного обсуждения, основанного на однородности пространства. В самом деле, рассмотрим простейший случай системы двух частиц, находящихся на расстоянии r_{12} . Очевидно, что сила взаимодействия между этими частицами не изменится, если мы, сохраняя расстояние, сместим обе частицы в любое место пространства. Но это означает, что потенциальная энергия зависит не от самих координат, но от разностей координат, а потому

$$\sum_{k=1, 2} \frac{\partial \hat{U}}{\partial x_k} = \frac{\partial \hat{U}}{\partial x_1} + \frac{\partial \hat{U}}{\partial x_2} = 0.$$

То же получается из несложных вычислений:

$$\sum_k \frac{\partial \hat{U}}{\partial x_k} = \frac{\partial \hat{U}}{\partial r_{12}} \frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} + \frac{\partial \hat{U}}{\partial r_{12}} \frac{\partial r_{12}}{\partial x_2} = \frac{\partial \hat{U}}{\partial r_{12}} \left(\frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} + \frac{\partial r_{12}}{\partial x_2} \right).$$

Но очевидно, что сумма производных, стоящая в скобках, тождественно равна нулю, а потому и

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = 0, \quad \hat{p}_x = \text{const.}$$

Обобщение на случай системы любого числа частиц принципиально ничего нового не требует. Аналогично находим

$$\hat{p}_y = \text{const}, \quad \hat{p}_z = \text{const}.$$

Закон сохранения момента импульса мы подробно обсудим в гл. V.

§ 29. Право-левая симметрия

Наряду с симметриями, которые обусловлены свойствами однородности и изотропности пространства и однородности времени, в квантовой механике важную роль играет еще один вид симметрии, существенно отличный от рассмотренных выше. Имеется в виду симметрия между объектом и его зеркальным изображением.

С этой симметрией тесно связано понятие правого и левого, на котором необходимо остановиться несколько подробнее. Из повседневного опыта хорошо известно, что существуют объекты, которые вполне подобны друг другу, но никакими поворотами не могут быть совмещены. Простыми примерами могут служить предмет и его зеркальное отражение или правая и левая перчатки, которые как раз обладают указанными свойствами. Однако не существует никаких признаков, по которым можно было бы судить, что именно является правым, а что — левым. Это дело произвольного выбора, но раз такой выбор сделан в одном каком-то случае, понятия правого и левого становятся определенными для всех тел.

Различие между правым и левым в пространстве связано с различием в ориентациях винта — правого и левого. О существовании винтов с нарезками, несовместимыми друг с другом и являющимися зеркальным отражением одна другой, известно так же хорошо, как о существовании правой и левой перчаток. На рис. 7 изображены оба винта с общей муфтой. При вращении муфты в определенном направлении, т. е. по часовой стрелке или против нее, винты ведут себя как объект и его зеркальное изображение. Правым винтом (точнее, правой нарезкой) условно считается винт, характеризующийся следующим образом: если

смотреть вдоль оси винта со стороны его головки, то при повороте головки по часовой стрелке винт перемещается вперед. Этим определением, как уже сказано, фиксируется понятие правого и левого во всех случаях. «Если Вы говорите о повороте налево, Вы подразумеваете при этом, что направление, в котором Вы поворачиваетесь, вместе с направлением вверх от ног

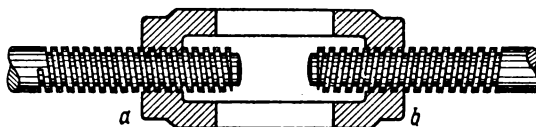


Рис. 7. Правый и левый винты.

к голове Вашего тела, образует левый винт. Суточное вращение Земли вместе с направлением от Южного полюса к Северному образует левый винт; если же Вы зададите ось в противоположном направлении (т. е. от Северного полюса к Южному), то это же движение образует правый винт*).

С понятиями правого и левого связаны, как известно, две различные системы декартовых координат (рис. 8). Правая система координат характеризуется тем, что поворот от оси $+X$ к оси $+Y$ вместе с направлением $+Z$ образуют левый винт. Обе системы не могут быть совмещены никаким поворотом, но являются, как показано на рис. 8, зеркальными отражениями одна другой. Ясно, что изменение направления одной оси на противоположное (например, оси $+Y$) переводит левую систему в правую; если же изменить одновременно направления двух осей, то система сохранит свой «винт».

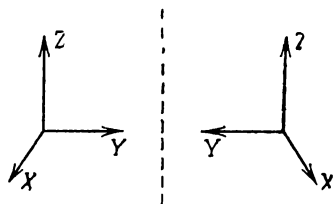


Рис. 8. Правая и левая системы координат; их преобразование при отражении в зеркале.

В этой связи полезно отметить, что так называемые полярные, или истинные векторы, примером которых служит радиус-вектор, и аксиальные векторы (псевдовекторы), связанные с вращением, преобразуются при зеркальном отражении различным образом. Из рис. 9, б видно, что составляющие радиус-вектора, перпендикулярные плоскости зеркала, меняются на обратные, а составляющие, параллельные зеркалу, не меняются.

Аксиальные векторы преобразуются иначе. Так как каждый аксиальный вектор связан с вращением, то характер преобразования его определяется тем, как отражается вращение. Из

*) Вейль Г. Симметрия: Пер. с англ. — М.: Наука, 1968.

рис. 9, а видно, что в случае параллельных зеркалу составляющих направление вращения при отражении меняется на обратное, откуда следует, что параллельные составляющие аксиального вектора при отражении также переворачиваются. Напротив, нормальные составляющие преобразуются без изменения направления, поскольку направление вращения в плоскости, параллельной зеркалу, при отражении не меняется.

Хотя в обыденной жизни правое и левое существенно отличаются друг от друга, в науке всегда постулировалась (явно

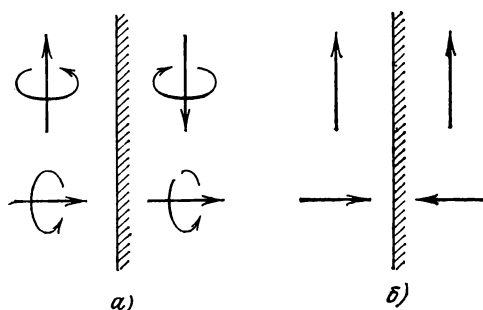


Рис. 9. Преобразование компонент аксиального (а) и полярного (б) векторов.

или неявно) полная симметрия между физическими законами, являющимися зеркальным отражением друг друга. Это значит, что если представить себе две физические системы, в которых имеются асимметрии, — в одной соответствующие правому винту (например, имеются молекулы, вращающие плоскость поляризации света вправо), а в другой «правые» асим-

метрии заменены «левыми», — то все явления в обеих системах будут протекать совершенно одинаковым образом.

В предыдущем параграфе в качестве простейшего примера симметрии мы привели симметрию шара. Критерием этой симметрии служит то, что при любых поворотах относительно фиксированного центра шар снова совпадает с самим собой. Характерной чертой такого рода операций является то, что они непрерывны: мы можем подвергнуть систему любому бесконечно малому смещению в пространстве или во времени и вращению в пространстве, причем инвариантность относительно таких бесконечно малых преобразований и может служить признаком симметрии.

Напротив, симметрия правого и левого, как мы только что видели, проявляется при зеркальном отражении, т. е. при дискретном преобразовании. Это отличие ведет к важному следствию. В то время как инвариантность относительно непрерывных преобразований порождает законы сохранения и в классической и в квантовой механике, инвариантность относительно зеркального отражения в классической механике к закону сохранения не приводит. Именно по этой причине, хотя симметрия при зеркальном отражении была известна и в классической механике, но практического значения она там не имела и не

использовалась. Иначе обстоит дело в квантовой механике. Здесь возникает новый закон сохранения, соответствующий право-левой симметрии. Как отметил Е. Вигнер, его существование связано с возможностью образовывать в квантовой механике суперпозицию данного состояния с состоянием, получаемым из исходного путем зеркального отражения. Этим законом является закон сохранения четности, к рассмотрению которого мы и переходим.

§ 30. Закон сохранения четности в квантовой механике

Рассмотрим систему, в которой действуют силы взаимодействия между частицами и внешняя центральная сила, причем ее центр совпадает с началом координат. Представим себе, что эта система подвергнута преобразованию, при котором знаки всех декартовых координат изменены на обратные

$$x_k \rightarrow -x_k, \quad y_k \rightarrow -y_k, \quad z_k \rightarrow -z_k, \quad (30.1)$$

где индекс k нумерует частицы системы и пробегает все возможные значения. Подобное преобразование, которое мы будем сокращенно записывать в виде

$$\mathbf{r}_k \rightarrow -\mathbf{r}_k,$$

называется преобразованием инверсии в начале координат (в дальнейшем для краткости мы будем называть его просто преобразованием инверсии). Заметим, что такое преобразование эквивалентно замене правой системы координат на левую, откуда вытекает связь рассматриваемых ниже свойств симметрии с симметрией правого и левого.

Докажем прежде всего, что при сформулированных выше условиях для сил, действующих в системе, гамильтониан инвариантен относительно преобразования инверсии. Это свойство гамильтониана непосредственно вытекает из замечания, что преобразование инверсии эквивалентно замене правой системы координат на левую. Проще всего это можно пояснить на примере гамильтониана для одномерного движения, когда

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x).$$

В случае, если частица подвержена действию силы, симметричной относительно начала координат, очевидно, что

$$U(x) = U(-x). \quad (30.2)$$

Поддействуем теперь на наш гамильтониан оператором инверсии, т. е. оператором \hat{P} , меняющим знаки координат на обратные.

Тогда

$$\hat{H}(-x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d(-x)^2} + U(-x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) = \hat{H}(x).$$

В общем случае трехмерной системы мы аналогично получим

$$\hat{H}(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}). \quad (30.3)$$

Докажем теперь, что оператор инверсии \hat{P} коммутирует с гамильтонианом. Для этого вычислим результат действия произведений операторов

$$\hat{P}\hat{H}(\mathbf{r}) \quad \text{и} \quad \hat{H}(\mathbf{r})\hat{P}$$

на произвольную волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$. Имеем

$$(\hat{P}\hat{H}(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r}) = \hat{P}(\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})) = \hat{H}(-\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r}),$$

$$(\hat{H}(\mathbf{r})\hat{P})\psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})(\hat{P}\psi(\mathbf{r})) = \hat{H}(\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r}).$$

Принимая во внимание (30.3), видим, что правые части равны, а значит, действительно,

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}. \quad (30.4)$$

Подчеркнем еще раз, что, поскольку инвариантность гамильтониана относительно инверсии является следствием симметрии правого и левого, то условие коммутативности (30.4) есть математическое выражение той же симметрии.

Из (30.4) следует, что оператор инверсии \hat{P} является в квантовой механике константой движения. Найдём его собственные значения. Они удовлетворяют условию

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \lambda\psi(\mathbf{r}). \quad (30.5)$$

Применим теперь к обеим частям этого равенства снова оператор инверсии. Учитывая, что двукратное применение оператора инверсии к левой части дает

$$\hat{P}^2\psi(\mathbf{r}) = \hat{P}(\hat{P}\psi(\mathbf{r})) = \hat{P}\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}),$$

находим, что в результате получается

$$\psi(\mathbf{r}) = \lambda\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \lambda^2\psi(\mathbf{r}),$$

откуда

$$\lambda = \pm 1.$$

Таким образом, из (30.5) следует

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) = \pm\psi(\mathbf{r}).$$

Иными словами, возможны два случая:

$$\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$$

и

$$\psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r}).$$

(30.6)
(30.7)

В первом случае собственная функция четна, во втором нечетна. Говорят также о положительной четности и об отрицательной четности соответственно *).

Закон сохранения четности ведет к важным физическим следствиям. Например, в спектроскопии он определяет возможность или невозможность тех или иных комбинаций уровней энергии (так называемые правила отбора).

Закон сохранения четности требует, чтобы эта величина была постоянной во времени. Например, в атомных переходах, сопровождающихся испусканием фотонов, четность начального состояния должна быть равна полной четности конечного состояния, в которой учитывается также четность испущенного фотона (см. § 65, п. в)).

Наряду с законами сохранения энергии, импульса и момента импульса закон сохранения четности является одним из самых общих законов природы. До сравнительно недавнего времени считалось, что этот закон имеет универсальную область применимости и, в частности, регулирует не только процессы в электронной оболочке атома, но и процессы в атомном ядре, а также превращения элементарных частиц. Однако в 1956 г. было обнаружено, что среди последних процессов имеются такие, которые не подчиняются рассматриваемому закону, а именно, что существуют процессы, при которых нарушается симметрия между правым и левым, и предпочтение отдается левому перед правым, так что четность не сохраняется. Этим удивительным свойством обладают так называемые слабые взаимодействия, ответственные за медленные распады элементарных частиц, в частности за β -распад нейтрона **). В этой книге мы подобные процессы рассматривать не будем.

*) Введенная четность связана с изменением знака аргумента волновой функции. Она определяется *состоянием*, в котором находится частица (см. § 65, п. в)), и называется орбитальной четностью. В общей ситуации операция пространственной инверсии изменяет также *вид* волновой функции, и даже ее значение $\psi(0)$ может измениться на противоположное (или не измениться вообще). Соответствующая четность определяется не состоянием, а *природой* частицы, и именуется внутренней четностью. Эта величина — врожденная характеристика частицы, подобная ее спину, заряду и т. п. Полная четность равна произведению орбитальной и внутренней четностей. (Прим. ред.)

**) Наряду с пространственной инверсией существует другая дискретная операция — обращение времени $t \leftrightarrow -t$. Соответствующая симметрия не порождает закон сохранения, но приводит к ряду важных соотношений между характеристиками микропроцессов. В 1964 г. были зарегистрированы распады элементарных частиц, обусловленные слабым взаимодействием, которые свидетельствуют о *необратимости* времени в микропроцессах. Это явление приводит к ряду далеко идущих физических следствий и широко обсуждается в современной научной литературе. (Прим. ред.)

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

В 1925 г. Борну, Гейзенбергу и Иордану на основе предложенного Гейзенбергом подхода удалось устранить существовавшие в то время в квантовой механике противоречия и построить замкнутую схему квантовой теории. Исходные уравнения теории Гейзенберга, Борна и Иордана очень похожи на уравнения движения, рассмотренные нами в § 27, но сформулированы они были не для обычных числовых величин и не для операторов, а для матриц, о которых мы будем говорить ниже. Поэтому теория Борна — Гейзенберга — Иордана получила название «матричной механики».

В том же 1925 г. лишь немного позже Шредингер из совершенно иных посылок сформулировал «волновую механику», основными объектами которой являются ψ -функция и линейные операторы, сопоставляемые динамическим переменным (см. гл. II). Некоторое время казалось, что две указанные теории в корне различны. Однако уже в 1926 г. сам Шредингер показал, что в действительности они полностью эквивалентны, и от одной из них всегда можно перейти к другой и наоборот.

Сразу вслед за этим Дирак и независимо от него Иордан, а также Лондон предложили чрезвычайно краткую и элегантную формулировку квантовой механики. Ее основу составляет введение некоторого абстрактного пространства векторов состояний, без конкретизации базиса в этом пространстве. Матричная механика и волновая механика вытекают из такой общей схемы, как некоторые конкретные «представления» абстрактной алгебры, отвечающие как бы выбору определенной системы координат.

Формулировка теории, развитая Дираком и блестяще изложенная им в монографии «Принципы квантовой механики»*), обладает заметными преимуществами и логической простотой, и поэтому все больше и больше входит в научный обиход. В связи с этим мы сочли необходимым включить ее, в несколько упрощенном виде, и в нашу книгу. Читателя следует предупредить, что благодаря абстрактности такой формулировки изло-

*) Дирак П. Принципы квантовой механики. — 2-е изд.: Пер. с 4-го англ. изд./Под ред. и с предисл. акад. В. А. Фока. — М.: Наука, 1979.

жение в данной главе с неизбежностью будет несколько более сложным, чем в остальных главах. Впрочем, на представленные в ней математические положения и на соответствующий аппарат мы в дальнейшем нигде ссылаться не будем, так что при первом чтении эту главу можно опустить без всякого ущерба для понимания книги в целом.

Ниже нам потребуются некоторые новые математические понятия, связанные с далеко идущими обобщениями элементарного понятия вектора. К их анализу мы и переходим.

§ 31. Элементы векторной алгебры

Начнем с напоминания элементов алгебры обычных векторов, которые в этом параграфе будут обозначаться символами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , ...

Все множество векторов характеризуется прежде всего тем, что каждым двум векторам \mathbf{a} и \mathbf{b} можно сопоставить по обычным правилам их сумму $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, а каждому вектору \mathbf{a} и любому вещественному числу α — произведение $\alpha\mathbf{a}$. Эти операции обладают следующими очевидными свойствами.

I. *Сложение.* Для любых векторов

$$1) \mathbf{a} + \mathbf{b} = \mathbf{b} + \mathbf{a};$$

$$2) (\mathbf{a} + \mathbf{b}) + \mathbf{c} = \mathbf{a} + (\mathbf{b} + \mathbf{c});$$

$$3) \text{ существует нулевой вектор } \mathbf{0} \text{ такой, что } \mathbf{a} + \mathbf{0} = \mathbf{a};$$

$$4) \text{ для каждого } \mathbf{a} \text{ существует противоположный вектор } -\mathbf{a} \text{ такой, что } \mathbf{a} + (-\mathbf{a}) = \mathbf{0}.$$

II. *Умножение.*

$$1) 1 \cdot \mathbf{a} = \mathbf{a};$$

$$2) \alpha(\beta\mathbf{a}) = (\alpha\beta)\mathbf{a}.$$

III. *Сложение и умножение.*

$$1) (\alpha + \beta)\mathbf{a} = \alpha\mathbf{a} + \beta\mathbf{a};$$

$$2) \alpha(\mathbf{a} + \mathbf{b}) = \alpha\mathbf{a} + \alpha\mathbf{b}.$$

Векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , ..., \mathbf{c} называются линейно независимыми, если равенство

$$\alpha\mathbf{a} + \beta\mathbf{b} + \dots + \gamma\mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (31.1)$$

справедливо лишь в том случае, когда все числа α , β , ..., γ равны нулю. В противном случае векторы линейно зависимы. Если векторы линейно зависимы, то в соотношении (31.1) один из коэффициентов, скажем α , отличен от нуля. Тогда вектор \mathbf{a} можно выразить через остальные векторы:

$$\mathbf{a} = \lambda\mathbf{b} + \dots + \mu\mathbf{c},$$

где

$$\lambda = -\frac{\beta}{\alpha}, \dots, \mu = -\frac{\gamma}{\alpha}.$$

В таком случае мы будем говорить, что вектор \mathbf{a} есть линейная комбинация векторов $\mathbf{b}, \dots, \mathbf{c}$.

В пространстве обычных векторов всегда найдутся три линейно независимых вектора, но всякие четыре вектора уже линейно зависимы. В этом смысле наше пространство и является трехмерным.

Базис определяется как любая совокупность трех линейно независимых векторов $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ — ортов. Это связано с тем, что произвольный вектор \mathbf{a} можно представить в виде линейной комбинации базисных ортов:

$$\mathbf{a} = a_1\mathbf{e}_1 + a_2\mathbf{e}_2 + a_3\mathbf{e}_3 \equiv \{a_1, a_2, a_3\}. \quad (31.2)$$

Коэффициенты a_1, a_2, a_3 этого разложения называются компонентами (координатами) вектора \mathbf{a} в базисе $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$. Подчеркнем, что базисные орты, вообще говоря, не обязаны быть взаимно ортогональными, к чему мы привыкли, пользуясь чаще всего декартовой системой координат. От них требуется лишь линейная независимость. Очевидно, что для суммы двух векторов $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ и для произведения вектора на вещественное число $\alpha\mathbf{a}$ имеем

$$\mathbf{a} + \mathbf{b} = \{a_1 + b_1, a_2 + b_2, a_3 + b_3\} \quad (31.3)$$

и

$$\alpha\mathbf{a} = \{\alpha a_1, \alpha a_2, \alpha a_3\}. \quad (31.4)$$

Отметим также, что нулевой вектор $\mathbf{0}$, и только он, имеет все компоненты равными нулю.

Наряду с суммой векторов и с произведением вектора на вещественное число вводится еще одна важная операция — скалярное произведение:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}| \cdot \cos(\widehat{\mathbf{a}, \mathbf{b}}). \quad (31.5)$$

Скалярное произведение обладает следующими очевидными свойствами:

$$(\mathbf{a}, \beta\mathbf{b} + \gamma\mathbf{c}) = \beta(\mathbf{a}, \mathbf{b}) + \gamma(\mathbf{a}, \mathbf{c}), \quad (31.6a)$$

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = (\mathbf{b}, \mathbf{a}), \quad (31.6b)$$

$$(\mathbf{a}, \mathbf{a}) \geq 0, \text{ причем } (\mathbf{a}, \mathbf{a}) = 0 \text{ лишь для } \mathbf{a} = \mathbf{0}. \quad (31.6b)$$

Через скалярное произведение длина вектора $|\mathbf{a}|$ и угол φ между двумя векторами \mathbf{a} и \mathbf{b} выражаются следующим образом:

$$|\mathbf{a}| = \sqrt{(\mathbf{a}, \mathbf{a})} \quad (31.7)$$

и

$$\cos \varphi = \frac{(\mathbf{a}, \mathbf{b})}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}|} = \frac{(\mathbf{a}, \mathbf{b})}{\sqrt{(\mathbf{a}, \mathbf{a})} \sqrt{(\mathbf{b}, \mathbf{b})}}. \quad (31.8)$$

В частности, условие ортогональности двух векторов ($\varphi = \pi/2$, или $\cos \varphi = 0$) записывается как равенство нулю их скалярного произведения:

$$\mathbf{a} \perp \mathbf{b}, \text{ если } (\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 0. \quad (31.9)$$

Хотя в принципе, как говорилось выше, базис в пространстве векторов можно выбирать совершенно произвольным образом, но с точки зрения изучения метрических соотношений наиболее удобным оказывается декартов, или ортонормированный, базис. Его образует тройка взаимно ортогональных единичных ортов $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$:

$$\begin{aligned} (\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y) &= (\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_z) = (\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z) = 0, \\ (\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_x) &= (\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_y) = (\mathbf{e}_z, \mathbf{e}_z) = 1. \end{aligned} \quad (31.10)$$

Разложим произвольный вектор \mathbf{a} по декартовым ортам:

$$\mathbf{a} = a_x \mathbf{e}_x + a_y \mathbf{e}_y + a_z \mathbf{e}_z. \quad (31.11)$$

Умножая обе части этого равенства скалярно слева на орты $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ и \mathbf{e}_z последовательно, получим

$$a_x = (\mathbf{e}_x, \mathbf{a}), \quad a_y = (\mathbf{e}_y, \mathbf{a}), \quad a_z = (\mathbf{e}_z, \mathbf{a}). \quad (31.12)$$

Так как, например,

$$a_x = (\mathbf{e}_x, \mathbf{a}) = |\mathbf{e}_x| \cdot |\mathbf{a}| \cdot \cos \varphi = |\mathbf{a}| \cos(\widehat{\mathbf{a} \mathbf{e}_x}),$$

то компоненты вектора в декартовом базисе равны проекциям этого вектора на соответствующие орты.

Если у нас имеется два вектора \mathbf{a} и \mathbf{b} , то, представляя их в виде (31.11), производя почленно скалярное перемножение и учитывая условия ортонормированности (31.10), будем иметь

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z. \quad (31.13)$$

В математике и в ее многочисленных приложениях важную роль играет некоторое естественное обобщение элементарного понятия вектора, о котором речь будет идти в следующих двух параграфах. Такое обобщение происходит по двум направлениям. Во-первых, вместо трехмерного вводится пространство с произвольным числом измерений. Во-вторых, допускается возможность умножения векторов не только на вещественные, но и на комплексные числа. При этом и сами компоненты векторов могут быть также комплексными числами. Мы проведем необходимое обобщение в два этапа — сначала будет построено пространство без метрических соотношений, а затем в него будет введено скалярное произведение, позволяющее измерять длины и углы.

§ 32. Линейное n -мерное пространство

Определим *линейное пространство* как совокупность объектов $\psi, \varphi, \chi, \dots$, называемых *векторами*, в которой

а) каждому двум векторам φ и ψ поставлен в соответствие вектор χ , называемый их *суммой* и обозначаемый как $\psi + \varphi$;

б) каждому вектору ψ и каждому комплексному числу α поставлен в соответствие вектор φ , называемый *произведением вектора ψ на число α* и обозначаемый как $\alpha\psi$;

в) введенные операции удовлетворяют условиям I—III, сформулированным в самом начале § 31 (с соответствующим изменением обозначений для векторов).

Мы не случайно не говорим, как именно определяются эти операции, — от них требуется лишь, чтобы были выполнены условия I—III, удовлетворяющиеся автоматически в обычной векторной алгебре. Хотя на первый взгляд может показаться, что столь абстрактное определение линейного пространства интересно лишь математикам, на самом деле, как мы увидим ниже, оно чрезвычайно полезно и в физических приложениях. Чтобы освоиться с общим понятием линейного пространства, приведем несколько примеров:

Примеры.

1. Множество обычных векторов трехмерного пространства (§ 31).

2. Множество всех вещественных непрерывных функций $f(x)$, заданных на интервале $a < x < b$. Сложение и умножение на число вводятся так же, как в анализе.

3. Множество линейных операторов, действующих в пространстве функций. Сложение и умножение на число вводятся так, как об этом говорилось в § 7.

4. Множество совокупностей n комплексных чисел, расположенных в определенном порядке:

$$\psi = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\}. \quad (32.1)$$

В полной аналогии с (31.3), (31.4) определим сложение таких векторов и их умножение на комплексные числа формулами

$$\psi + \varphi = \{\psi_1 + \varphi_1, \psi_2 + \varphi_2, \dots, \psi_n + \varphi_n\} \quad (32.2)$$

и

$$\alpha\psi = \{\alpha\psi_1, \alpha\psi_2, \dots, \alpha\psi_n\}. \quad (32.3)$$

Роль нулевого вектора здесь играет вектор

$$\theta = \{0, 0, \dots, 0\}, \quad (32.4)$$

а вектором, противоположным к ψ , является вектор

$$-\psi = \{-\psi_1, -\psi_2, \dots, -\psi_n\}. \quad (32.5)$$

Последний пример важен потому, что он приводит к наиболее естественному обобщению элементарного понятия вектора. С другой стороны, как будет ясно из дальнейшего, анализ произвольного линейного пространства сводится по сути дела к изучению пространства векторов (32.1).

Понятие линейной независимости векторов $\psi, \varphi, \chi, \dots$ переносится с трехмерного случая (формула (31.1)) на общее пространство без всяких изменений. Эти векторы называются *линейно независимыми*, если равенство

$$\alpha\psi + \beta\varphi + \dots + \gamma\chi = 0 \quad (32.6)$$

справедливо лишь в том случае, когда все числа $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ равны нулю. Если векторы линейно зависимы, то один из них, скажем ψ , всегда можно выразить в виде *линейной комбинации* остальных:

$$\psi = \lambda\varphi + \dots + \mu\chi. \quad (32.7)$$

У п р а ж н е н и е. Показать, что если среди векторов имеется вектор 0 , то все они обязательно линейно зависимы.

На прямой всякие два вектора пропорциональны, а значит, линейно зависимы. На плоскости имеются два линейно независимых вектора (например, декартовы орты), но всякие три вектора уже линейно зависимы. Как говорилось в § 31, в пространстве всегда найдется три линейно независимых вектора, но всякие четыре вектора линейно зависимы. Таким образом, в этих случаях максимальное число линейно независимых векторов совпадает с тем, что в геометрии называют числом измерений прямой, плоскости и пространства.

Поэтому естественно дать следующее общее определение; линейное пространство называется *n -мерным*, если максимальное число линейно независимых векторов в нем равно n .

Если это число n конечно, то говорят, что пространство *конечномерно*. Если же в линейном пространстве можно найти любое число линейно независимых векторов, то его называют *бесконечномерным* (подробнее см. § 39).

В линейной алгебре доказывается, что среди векторов (32.1) существует n линейно независимых, но всякие $n+1$ векторов линейно зависимы. Таким образом, линейное пространство из примера 4 является n -мерным.

С другой стороны, пространство всех непрерывных функций (пример 2) бесконечномерно. Чтобы убедиться в этом, достаточно заметить, что функции $f_0(x) = 1, f_1(x) = x, f_2(x) = x^2, \dots, f_N(x) = x^N$ образуют совокупность $N+1$ линейно независимых векторов при произвольном (а значит, сколь угодно большим) N . Доказательство последнего утверждения мы предоставляем читателю в качестве весьма полезного самостоятельного

упражнения. (Указание. Предположим, что это не так, т. е. что

$$\alpha_0 \cdot 1 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \dots + \alpha_N x^N \equiv 0,$$

где не все коэффициенты равны нулю. Предлагается последовательно продифференцировать это тождество N раз.)

Введем теперь следующее важное определение. *Базисом* n -мерного линейного пространства называется всякая совокупность n линейно независимых векторов e_1, e_2, \dots, e_n . Это название связано с тем, что произвольный вектор ψ из n -мерного пространства можно представить в виде линейной комбинации базисных векторов (координатных ортов):

$$\psi = \psi_1 e_1 + \psi_2 e_2 + \dots + \psi_n e_n \equiv \sum_{j=1}^n \psi_j e_j. \quad (32.8)$$

Действительно, если к совокупности базисных векторов добавить вектор ψ , то мы получим $n+1$ векторов, которые по определению n -мерного пространства линейно зависимы:

$$\alpha_0 \psi + \alpha_1 e_1 + \alpha_2 e_2 + \dots + \alpha_n e_n = \theta. \quad (32.9)$$

При этом коэффициент α_0 заведомо отличен от нуля, так как в противном случае мы имели бы

$$\alpha_1 e_1 + \alpha_2 e_2 + \dots + \alpha_n e_n = \theta,$$

где не все α_j равны нулю, но это невозможно в силу линейной независимости базисных векторов. Поэтому из (32.9) мы получаем разложение (32.8), в котором

$$\psi_1 = -\frac{\alpha_1}{\alpha_0}, \quad \psi_2 = -\frac{\alpha_2}{\alpha_0}, \quad \dots, \quad \psi_n = -\frac{\alpha_n}{\alpha_0},$$

что и требовалось доказать.

Таким образом, всякий вектор ψ однозначно представляется в виде (32.8), или, как говорят, разлагается по базисным векторам. Коэффициенты этого разложения $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ называются *компонентами* (координатами) вектора ψ в базисе e_1, e_2, \dots, e_n .

В линейном пространстве векторов (32.1) из примера 4 роль координатных ортов могут играть n линейно независимых векторов, у которых один компонент равен единице, а остальные равны нулю:

$$e_1 = \{1, 0, 0, \dots, 0\}, \quad e_2 = \{0, 1, 0, \dots, 0\}, \dots$$

$$\dots, \quad e_n = \{0, 0, 0, \dots, 1\}.$$

Из определения основных операций (32.2), (32.3) ясно, что произвольный вектор ψ типа (32.1) представляется в виде

$$\psi = \psi_1 e_1 + \psi_2 e_2 + \dots + \psi_n e_n.$$

Действительно, при подробной записи

$$\begin{aligned}\psi &= \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\} = \\ &= \psi_1 \{1, 0, \dots, 0\} + \psi_2 \{0, 1, \dots, 0\} + \dots + \psi_n \{0, 0, \dots, 1\}\end{aligned}$$

это равенство совершенно очевидно. Таким образом, в данном случае роль компонентов вектора ψ в выписанном базисе играют сами числа ψ_j , определяющие этот вектор.

Возвращаясь к общему рассмотрению, возьмем вектор ψ с компонентами ψ_j и вектор φ с компонентами φ_j и, в соответствии с (32.8), запишем

$$\psi = \sum_{j=1}^n \psi_j e_j, \quad \varphi = \sum_{j=1}^n \varphi_j e_j. \quad (32.10)$$

Складывая эти равенства с учетом свойств основных алгебраических операций, получим

$$\psi + \varphi = \sum_{j=1}^n (\psi_j + \varphi_j) e_j, \quad (32.11)$$

откуда видно, что вектор $\psi + \varphi$ имеет компоненты $\psi_j + \varphi_j$. Аналогично

$$\alpha\psi = \sum_{j=1}^n (\alpha\psi_j) e_j, \quad (32.12)$$

т. е. вектор $\alpha\psi$ имеет компоненты $\alpha\psi_j$.

Итак, при сложении векторов их компоненты складываются, а при умножении вектора на число его компоненты умножаются на это число в полном соответствии с более конкретными определениями (32.2), (32.3) из примера 4. В результате мы заключаем, что анализ абстрактного n -мерного линейного пространства действительно можно свести к изучению пространства векторов $\psi = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\}$.

Следует подчеркнуть (ср. с. § 31), что на базисные векторы e_1, e_2, \dots, e_n у нас пока не накладывается никаких условий, кроме их линейной независимости. В частности, не требуется, чтобы этот базис был ортонормированным, так как в наше пространство еще не введены метрические соотношения, позволяющие определить понятия длины и ортогональности векторов.

§ 33. Евклидово n -мерное пространство

Для того чтобы ввести в линейное пространство метрические соотношения, выберем в качестве основной величины скалярное произведение, которое в духе предыдущего параграфа мы определим также аксиоматически.

Отправляясь от свойств (31.6) обычного скалярного произведения, введем понятие *скалярного произведения* в произвольном линейном пространстве как такого числового объекта (φ, ψ) , сопоставляемого векторам ψ и φ , который обладает свойством линейности по второму аргументу (31.6а)*):

$$(\varphi, \alpha\psi + \beta\chi) = \alpha(\varphi, \psi) + \beta(\varphi, \chi), \quad (33.1)$$

свойством эрмитовости, аналогичным (31.6б):

$$(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^* \quad (33.2)$$

и свойством положительной определенности:

$$(\psi, \psi) \geq 0, \text{ причем } (\psi, \psi) = 0 \text{ лишь для } \psi = \theta. \quad (33.3)$$

Линейное n -мерное пространство, в котором введено скалярное произведение, назовем *евклидовым n -мерным пространством*.

Скалярное произведение в пространстве обычных векторов задается формулой (31.5), в пространстве векторов $\psi = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\}$ из примера 4 предыдущего параграфа — формулой, обобщающей (31.16):

$$(\varphi, \psi) = \varphi_1^* \psi_1 + \varphi_2^* \psi_2 + \dots + \varphi_n^* \psi_n \equiv \sum_{i=1}^n \varphi_i^* \psi_i, \quad (33.4)$$

в пространстве непрерывных функций — формулой (10.2). В общем же случае его вид не конкретизируется — оно определяется аксиоматически своими свойствами (33.1) — (33.3).

Заметим, что из этих свойств вытекает «антилинейность» скалярного произведения по первому аргументу:

$$(\alpha\varphi + \beta\chi, \psi) = \alpha^*(\varphi, \psi) + \beta^*(\chi, \psi); \quad (33.5)$$

в частности,

$$(\alpha\varphi, \psi) = \alpha^*(\varphi, \psi). \quad (33.6)$$

Действительно,

$$(\alpha\varphi, \psi) = (\psi, \alpha\varphi)^* = [\alpha(\psi, \varphi)]^* = \alpha^*(\psi, \varphi)^* = \alpha^*(\varphi, \psi).$$

Кроме того, из (33.2) следует *вещественность* скалярного квадрата вектора:

$$(\psi, \psi)^* = (\psi, \psi). \quad (33.7)$$

Именно этим обстоятельством вызвана необходимость модификации свойства перестановочности (31.6б) обычного скалярного произведения для комплексных величин. Если бы мы его оставили неизменным, то скалярный квадрат вектора был бы, как правило, комплексной величиной.

*) Такое соглашение общепринято в физике; в математике обычно требуется линейность скалярного произведения по *первому* сомножителю.

Условие эрмитовости скалярного произведения, приводящее к (33.7), диктуется естественным требованием вещественности (и положительности) *нормы* вектора ψ , которая обобщает обычную длину (31.7) и обозначается как $\|\psi\|$:

$$\|\psi\| = \sqrt{(\psi, \psi)}. \quad (33.8)$$

Важно отметить также, что по аналогии с (31.9) векторы ψ и ϕ называются *ортгогональными*, если их скалярное произведение равно нулю, т. е. если $(\phi, \psi) = 0$.

В произвольном линейном пространстве нельзя отдать предпочтения ни одному из базисов — все они равноправны. В евклидовом же пространстве существуют наиболее удобные базисы, а именно ортонормированные базисы. Они играют здесь ту же роль, что декартовы системы координат в аналитической геометрии.

Мы будем говорить, что в евклидовом n -мерном пространстве векторы e_1, e_2, \dots, e_n образуют *ортонормированный* базис, если они линейно независимы (общее требование к базису), попарно ортогональны:

$$(e_j, e_k) = 0 \text{ при } j \neq k, \quad (33.9a)$$

и норма каждого из них равна единице:

$$\|e_j\| = \sqrt{(e_j, e_j)} = 1, \text{ или } (e_j, e_j) = 1. \quad (33.9b)$$

Два набора соотношений (33.9) обычно объединяют, записывая условие ортонормированности базиса в виде

$$(e_j, e_k) = \delta_{jk}, \quad (33.10)$$

где δ_{jk} — символ Кронекера:

$$\delta_{jk} = \begin{cases} 0, & j \neq k, \\ 1, & j = k. \end{cases} \quad (33.11)$$

Приведем простой пример. Ясно, что в пространстве векторов $\psi = \{\psi_1, \dots, \psi_n\}$, введенном в § 32, базис, образованный из векторов

$$e_1 = (1, 0, 0, \dots, 0),$$

$$e_2 = (0, 1, 0, \dots, 0), \dots, e_n = (0, 0, 0, \dots, 1),$$

является ортонормированным по отношению к скалярному произведению (33.4).

Согласно (32.8) любой вектор ψ можно разложить по базисным ортам:

$$\psi = \sum_{j=1}^n \psi_j e_j. \quad (33.12)$$

Если базис ортонормированный, что в дальнейшем всюду предполагается, то компоненты ψ_j можно выписать в явном виде:

$$\psi_j = (e_j, \psi). \quad (33.13)$$

Чтобы убедиться в этом, достаточно умножить разложение (33.12) скалярно слева на базисный вектор e_k , воспользоваться свойством линейности (33.1) скалярного произведения и учесть условие ортонормированности (33.10) базиса:

$$(e_k, \psi) = \left(e_k, \sum_{j=1}^n \psi_j e_j \right) = \sum_{j=1}^n \psi_j (e_k, e_j) = \sum_{j=1}^n \psi_j \delta_{kj} = \psi_k.$$

Таким образом, в евклидовом пространстве любой вектор ψ однозначно задается совокупностью чисел $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ — его *компонентов*, которые имеют также смысл *проекций* вектора на базисные орты [ср. с обсуждением формулы (31.15)].

Имея в виду разложение (33.12), свойства линейности (33.1) и антилинейности (33.5), а также условие ортонормированности (33.10), скалярное произведение двух векторов ψ и φ можно представить в виде

$$\begin{aligned} (\varphi, \psi) &= \left(\sum_{j=1}^n \varphi_j e_j, \sum_{k=1}^n \psi_k e_k \right) = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \varphi_j^* \psi_k (e_j, e_k) = \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \varphi_j^* \psi_k \delta_{jk} = \sum_{j=1}^n \varphi_j^* \psi_j, \end{aligned}$$

т. е.

$$(\varphi, \psi) = \sum_{j=1}^n \varphi_j^* \psi_j. \quad (33.14)$$

В частности, норма вектора ψ равна

$$\|\psi\| = \sqrt{\sum_{j=1}^n \psi_j^* \psi_j} = \sqrt{\sum_{j=1}^n |\psi_j|^2}. \quad (33.15)$$

Таким образом, мы приходим к формуле (33.4) для скалярного произведения в евклидовом пространстве векторов $\psi = \{\psi_1, \dots, \psi_n\}$. Это еще раз свидетельствует о выделенной роли такого пространства — анализ всякого абстрактного евклидова n -мерного пространства сводится в конечном итоге к изучению пространства, векторами которого являются совокупности n комплексных чисел, расположенных в определенном порядке. Поэтому в принципе евклидово n -мерное пространство можно было бы сразу ввести как множество векторов типа (32.1), в котором основные алгебраические операции задаются формулами (32.2), (32.3), нулевой и противоположный к ψ векторы имеют вид (32.4) и (32.5) соответственно, а скалярное произведение определяется равенством (33.4). Мы этого не

сделали исключительно потому, что абстрактная формулировка в наибольшей степени приспособлена для дальнейших квантовомеханических приложений.

Для развития используемого в квантовой механике математического аппарата нам потребуется еще одно важное понятие — понятие матрицы, к рассмотрению которого мы и переходим.

§ 34. Алгебра матриц

Матрицей порядка $m \times n$ называется математический объект, представляющий собой множество $m \times n$ чисел (вообще говоря, комплексных), которые расположены в прямоугольную таблицу из m строк и n столбцов. Обычно матрицы записывают следующим образом:

$$A \equiv (A)_{jk} \equiv (a_{jk}) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}.$$

Первый и второй индексы *матричного элемента* a_{jk} указывают соответственно номер строки и столбца, в которых расположен этот элемент.

Ниже мы будем иметь дело только с матрицами следующих трех типов: с *квадратными* матрицами порядка $n \times n$

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix},$$

число строк у которых равно числу столбцов, с *матрицами-столбцами* порядка $m \times 1$

$$\psi \equiv (\psi_j) = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_m \end{pmatrix},$$

состоящими всего из одного столбца, и с *матрицами-строками* порядка $1 \times n$

$$\tilde{\psi} \equiv (\tilde{\psi}_j) = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n),$$

состоящими из одной строки. Первые, как мы увидим ниже, будут представлять линейные операторы в евклидовом пространстве, вторые — векторы в этом пространстве (с чем и связано обозначение ψ), а последние — векторы в так называемом сопряженном пространстве.

Понятие матрицы становится содержательным лишь после того, как над этими объектами вводятся основные алгебраические операции.

Матрицы называются *равными*, если их порядок одинаков и соответствующие матричные элементы равны между собой. Например, равенство $A = B$ для двух матриц порядка 2×2 означает, что

$$a_{11} = b_{11}, a_{12} = b_{12}, a_{21} = b_{21}, a_{22} = b_{22}.$$

Суммой матриц A и B называется матрица $C \equiv A + B$, у которой элемент с индексами j и k равен сумме элементов матриц A и B с теми же индексами:

$$c_{jk} = a_{jk} + b_{jk}.$$

Ясно, что сложение определено лишь для матриц одинаковых порядков, и в результате получается матрица того же порядка.

Произведением матрицы A на число α называется матрица $C \equiv \alpha A$, у которой элемент с индексами j и k равен произведению элемента матрицы A с теми же индексами на число α :

$$c_{jk} = \alpha a_{jk}.$$

Очевидно, при умножении матрицы на число получается матрица того же порядка.

Читателю предлагается в качестве простого упражнения доказать, что

$$2 \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} + 3 \begin{pmatrix} -2 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - 5 \begin{pmatrix} -2 & 7 \\ -4 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & -31 \\ -26 & 5 \end{pmatrix}.$$

Умножение матриц является более сложной операцией, и на первый взгляд приводимое ниже определение представляется несколько искусственным. Оно будет оправдано ниже, при рассмотрении связи матриц с линейными операторами. Произведением матрицы A порядка $m \times n$ на матрицу B порядка $n \times l$ называется такая матрица $C \equiv AB$ порядка $m \times l$, у которой элемент с индексами i и j равен сумме произведений всех элементов i -й строки матрицы A на соответствующие элементы j -го столбца матрицы B :

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{kj} \quad \left(\begin{matrix} i = 1, 2, \dots, m, \\ j = 1, 2, \dots, l \end{matrix} \right). \quad (34.1)$$

Таким образом, произведение матриц определено лишь в том случае, когда число столбцов у матрицы A равно числу строк у матрицы B . При этом для порядков матриц справедливо следующее очень полезное символическое соотношение:

$$(m \times n)(n \times l) = m \times l. \quad (34.1')$$

с неизвестными $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ и с заданными числами $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ в виде простого матричного уравнения

$$A\psi = \varphi. \quad (34.3)$$

С другой стороны, согласно (34.1'), произведение квадратной матрицы справа на матрицу-столбец не определено:

$$\boxed{n \times 1} \times \boxed{n \times n} \text{ — не определено.}$$

чем в еще большей степени подчеркивается некоммутативность умножения матриц.

Для произведения квадратной матрицы на матрицу-строку ситуация является в некотором смысле противоположной предыдущему случаю. Здесь имеет смысл произведение

$$\boxed{1 \times n} \times \boxed{n \times n} = \boxed{1 \times n},$$

но умножение квадратной матрицы слева на матрицу-строку не определено:

$$\boxed{n \times n} \times \boxed{1 \times n} \text{ — не определено.}$$

Нам осталось рассмотреть перемножение матрицы-строки на матрицу-столбец. Если первая из них имеет порядок $1 \times n$, а вторая порядок $n \times 1$, то в результате умножения, согласно общему правилу (34.1'), мы получим квадратную матрицу порядка 1×1 , т. е. обычное число:

$$\boxed{1 \times n} \times \boxed{1 \times n} = \boxed{1 \times 1} \text{ — число.}$$

Например,

$$(5, 2, -3) \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 4 \end{pmatrix} = 5 \cdot 2 + 2 \cdot (-1) + (-3) \cdot 4 = -4.$$

Произведение матрицы-столбца порядка $n \times 1$ на матрицу-строку порядка $1 \times n$ также имеет смысл. Поскольку, согласно (34.1'), $(n \times 1) \cdot (1 \times n) = n \times n$, то мы в этом случае получим квадратную матрицу порядка $n \times n$:

$$\boxed{n \times 1} \times \boxed{1 \times n} = \boxed{n \times n}.$$

В формуле (34.1) индексы k теперь отсутствуют, а потому никакого суммирования не проводится. Иными словами, матрица-произведение строится из всевозможных попарных произведений элементов матриц-сомножителей:

$$A_{ij} = \psi_i \tilde{\varphi}_j.$$

В математике такая матрица именуется тензорным произведением матриц ψ и $\tilde{\varphi}$ (в старой литературе — диадой) и обозначается как $\psi \otimes \varphi$. Матрицы подобного рода играют очень важную роль в формализме Дирака, который будет построен в последующих параграфах.

Среди квадратных матриц у нас в дальнейшем важную роль будут играть *диагональные* матрицы, у которых отличны от нуля только элементы с одинаковыми индексами:

$$(A)_{jk} = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{22} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}.$$

Среди диагональных матриц выделенную роль играет *единичная* матрица I , у которой все недиагональные элементы равны нулю, а диагональные — единице:

$$I \equiv (I)_{jk} \equiv (\delta_{jk}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}.$$

Единичная матрица совпадает с символом Кронекера (33.11), введенным в предыдущем параграфе. Отметим, наконец, *нулевую* матрицу Θ , у которой все элементы равны нулю. Очевидно, что для любой квадратной матрицы соответствующего порядка имеют место соотношения

$$IA = AI = A \quad (34.4)$$

и

$$\Theta A = A \Theta = \Theta. \quad (34.5)$$

Из заданной матрицы A можно образовать ряд других матриц.

Матрица \tilde{A} , получаемая из A заменой строк столбцами, называется *транспонированной* по отношению к A :

$$(\tilde{A})_{jk} = (A)_{kj}. \quad (34.6)$$

Если A имеет порядок $m \times n$, то порядок \tilde{A} равен $n \times m$. В частности, матрица-строка является транспонированной по отношению к матрице-столбцу, построенной из тех же элементов. В этом находит свое оправдание введенное выше обозначение $\tilde{\psi}$

для матриц-строк. Если $\tilde{A} = A$, то матрица A называется *симметричной*.

Переходя в матрице A к комплексно-сопряженным элементам без изменения их расположения, мы получим матрицу A^* , *комплексно-сопряженную* по отношению к A :

$$(A^*)_{jk} \equiv [(A)_{jk}]^*. \quad (34.7)$$

Порядки матриц A^* и A совпадают. Если $A^* = A$, то матрица A называется *вещественной*, так как таковыми будут все ее элементы.

Матрица A^+ , получаемая из A путем транспонирования и последующего комплексного сопряжения (или наоборот), называется *эрмитово-сопряженной* по отношению к A :

$$(A^+)_{jk} = [(\tilde{A})_{jk}]^* = [(A)_{kj}]^*. \quad (34.8)$$

Если A имеет порядок $m \times n$, то порядок A^+ равен $n \times m$. В частности, матрице-столбцу

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix}$$

отвечает следующая эрмитово-сопряженная ей матрица-строка:

$$\psi^+ = (\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_n^*). \quad (34.9)$$

Произведение этих матриц равно

$$\psi^+ \psi = \psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2 + \dots + \psi_n^* \psi_n \equiv \sum_{j=1}^n \psi_j^* \psi_j = \sum_{j=1}^n |\psi_j|^2. \quad (34.10)$$

Если $A^+ = A$, то матрица A называется *эрмитовой* или *самосопряженной*. Именно такие матрицы чаще всего и встречаются в квантовой механике. Легко видеть, что у эрмитовой матрицы диагональные элементы вещественны.

Наконец, матрицу A^{-1} , обладающую тем свойством, что

$$AA^{-1} = I, \quad (34.11)$$

называют матрицей, *обратной* к A . В алгебре доказывается, что для любой квадратной матрицы, определитель которой не равен нулю, существует обратная матрица, и при этом дается рецепт ее отыскания. Мы на этих вопросах останавливаться не будем.

Отметим, что единичная матрица является наиболее симметричной в том смысле, что для нее

$$I^{-1} = \tilde{I} = I^* = I^+ = I, \quad (34.12)$$

т. е. она обратна самой себе, симметрична, вещественна и эрмитова.

В заключение этого параграфа мы приведем следующие четыре легко проверяемых соотношения для произведения матриц:

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}, \quad \widetilde{AB} = \widetilde{B}\widetilde{A}, \quad (AB)^* = A^*B^*, \quad (AB)^+ = B^+A^+. \quad (34.13)$$

Действительно,

$$(AB)(B^{-1}A^{-1}) = A(BB^{-1})A^{-1} = AIA^{-1} = AA^{-1} = I,$$

как это и должно быть для матрицы, обратной к AB . Далее,

$$\begin{aligned} (\widetilde{AB})_{jk} &= (AB)_{kj} = \\ &= \sum_l A_{kl}B_{lj} = \sum_l (\widetilde{A})_{lk}(\widetilde{B})_{jl} = \sum_l (\widetilde{B})_{jl}(\widetilde{A})_{lk} = (\widetilde{B}\widetilde{A})_{jk}, \end{aligned}$$

откуда вытекает второе равенство. Третье соотношение проверяется элементарно, а последнее есть простое следствие второго и третьего равенств.

§ 35. Обозначения Дирака

Вернемся теперь к рассмотрению евклидова n -мерного пространства. В конце § 33 мы видели, что любой его вектор ψ однозначно задается совокупностью своих компонентов в фиксированном базисе. Эти компоненты удобно располагать столбцом, записывая вектор ψ в виде матрицы-столбца

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix}. \quad (35.1)$$

Введем формально сопряженное пространство векторов ψ^+ , которые получаются из ψ путем эрмитова сопряжения [см. (34.9)], т. е. представляют собой матрицы-строки

$$\psi^+ = (\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_n^*). \quad (35.2)$$

Из этого определения следует, что

$$(\alpha\psi)^+ = \alpha^*\psi^+, \quad (35.3)$$

где α — любое комплексное число.

Вспоминая теперь правило (34.10), задающее произведение матрицы-строки на матрицу-столбец, эрмитово-сопряженную ей,

мы формулу (33.14) для скалярного произведения векторов φ и ψ можем сокращенно записать в матричных обозначениях:

$$(\varphi, \psi) = \varphi^+ \psi. \quad (35.4)$$

Соотношение (35.3) превращается тогда в свойство антилинейности (33.6) скалярного произведения по первому аргументу.

Дирак предложил чрезвычайно удобную систему обозначений, которая иногда даже упрощает доказательство различного рода математических утверждений. Ею мы в дальнейшем и будем пользоваться, прибегая к обычной символике лишь в целях сравнения.

Итак, следуя Дираку, обозначим

$$\psi \equiv |\psi\rangle, \quad \psi^+ \equiv \langle\psi| \quad (35.5)$$

и назовем $|\psi\rangle$ *кет-вектором*, а $\langle\psi|$ — *бра-вектором* (от английского *bracket* — «скобка»). Согласно (35.1), (35.2), формально эти два типа векторов связаны операцией эрмитава сопряжения:

$$\langle\psi| = |\psi\rangle^+, \quad |\psi\rangle = \langle\psi|^+. \quad (35.6)$$

Следует подчеркнуть, что кет-векторы и бра-векторы принадлежат разным пространствам, так что складывать их друг с другом нельзя.

Однако с помощью введенных символов все же можно построить более сложные образования, среди которых простейшими являются объекты следующих пяти типов:

$$|\psi\rangle; \langle\psi|; \langle\varphi|\psi\rangle; |\varphi\rangle\langle\psi|; |\varphi\rangle|\psi\rangle.$$

Первый, как уже сказано, является кет-вектором, или вектором n -мерного евклидова пространства, второй — бра-вектором, или вектором сопряженного пространства.

Выясним смысл третьего объекта. Согласно обозначениям (35.6) символ $\langle\varphi|\psi\rangle$ (вторая черточка внутри не пишется ради краткости) представляет собой произведение $\varphi^+ \psi$. Учитывая теперь (35.4), мы видим, что $\langle\varphi|\psi\rangle$ есть просто число — скалярное произведение векторов φ и ψ :

$$\langle\varphi|\psi\rangle \equiv (\varphi, \psi). \quad (35.7)$$

В частности, в этих обозначениях норма вектора ψ записывается как

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}. \quad (35.8)$$

Смысл символа $|\varphi\rangle\langle\psi|$ мы выясним в следующем параграфе, а на величинах типа $|\varphi\rangle|\psi\rangle$ мы вообще останавливаться не будем. Хотя они и играют важную роль как в математике, так и в квантовой механике, но нам объекты такого рода встречаться не будут.

Введем в пространствах кет- и бра-векторов *согласованные* ортонормированные базисы, т. е. совокупности таких базисных векторов, которые получаются друг из друга путем эрмитова сопряжения. Эти базисные орты мы будем обозначать просто как $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle$ и $\langle 1|, \langle 2|, \dots, \langle n|$ соответственно. Тогда условие ортонормированности базиса запишется в виде

$$\langle j|k\rangle = \delta_{jk}. \quad (35.9)$$

Векторы $|\psi\rangle$ и $\langle\psi|$ можно разложить по своим базисам:

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^n \psi_j |j\rangle; \quad \langle\psi| = \sum_{j=1}^n \tilde{\psi}_j \langle j|. \quad (35.10)$$

Умножая первое разложение слева на $\langle k|$, а второе справа на $|k\rangle$, мы, в полной аналогии с выводом (33.13), получим

$$\psi_k = \langle j|\psi\rangle \quad (35.11)$$

и

$$\tilde{\psi}_k = \langle\psi|k\rangle = \langle k|\psi\rangle^* = \psi_k^*,$$

т. е.

$$\tilde{\psi}_j = \psi_j^*. \quad (35.12)$$

Совокупности чисел ψ_j и $\tilde{\psi}_j$ являются наборами компонентов векторов $|\psi\rangle$ и $\langle\psi|$ соответственно и определяют их однозначным образом.

Воспользовавшись полученными выражениями для компонентов векторов $|\psi\rangle$ и $\langle\psi|$, мы можем их разложения (35.10) записать в виде

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^n |j\rangle \langle j|\psi\rangle \quad (35.13a)$$

и

$$\langle\psi| = \sum_{j=1}^n \langle\psi|j\rangle \langle j|. \quad (35.13b)$$

К интерпретации этих результатов мы вернемся в следующем параграфе.

§ 36. Линейные операторы в евклидовом пространстве

В § 7 мы ввели общее понятие оператора как определенного правила F , при посредстве которого из некоторого математического объекта ψ получается другой объект ϕ той же самой природы. В предыдущей главе роль таких объектов играли комплексные функции заданного числа независимых вещественных переменных.

Теперь же под *оператором* F мы будем понимать правило, согласно которому каждому вектору ψ евклидова n -мерного

важность той роли, которую играют в различных математических построениях матрицы.

4. Вернемся теперь к конструкции $|\varphi\rangle\langle\psi|$, введенной в предыдущем параграфе*). Формально приставив к этому символу справа произвольный кет-вектор $|\chi\rangle$, получим $|\varphi\rangle\langle\psi|\chi\rangle$. Два последних сомножителя дают число $\langle\psi|\chi\rangle$, и возникает новый кет-вектор, пропорциональный $|\varphi\rangle$. Аналогично, если к $|\varphi\rangle\langle\psi|$ приставить слева произвольный бра-вектор $\langle\chi|$, то мы придем к новому бра-вектору, пропорциональному $\langle\psi|$. Таким образом, $|\varphi\rangle\langle\psi|$ есть *оператор* (линейный), который, действуя направо на кет-вектор, переводит его в новый кет-вектор, а действуя налево на бра-вектор, переводит его в новый бра-вектор.

5. Только что проведенное рассмотрение позволяет получить чрезвычайно полезное представление для единичного оператора. Имея в виду его определение (36.3), мы можем разложение (35.13а) произвольного кет-вектора $|\psi\rangle$ по ортонормированному базису переписать тождественно в виде

$$I|\psi\rangle = \sum_{j=1}^n |j\rangle\langle j|\psi\rangle.$$

В силу произвольности вектора $|\psi\rangle$ отсюда следует, что

$$I = \sum_{j=1}^n |j\rangle\langle j|. \quad (36.6)$$

Это соотношение является фундаментальным и будет многократно использовано в дальнейшем. Оно называется *условием полноты* ортонормированного базиса.

В качестве простейшего примера применения условия полноты распишем с его помощью квадрат нормы вектора $|\psi\rangle$:

$$\|\psi\|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi|I|\psi\rangle = \sum_{j=1}^n \langle\psi|j\rangle\langle j|\psi\rangle = \sum_{j=1}^n \psi_j^* \psi_j = \sum_{j=1}^n |\psi_j|^2,$$

и мы сразу приходим к формуле (33.15).

В множестве линейных операторов можно естественным образом ввести все основные алгебраические действия. В полной аналогии с формулами (7.4)–(7.6) из предыдущей главы, сформулируем следующие определения.

Суммой операторов F и G называют оператор $F+G$, который каждому вектору $|\psi\rangle$ ставит в соответствие вектор $F|\psi\rangle + G|\psi\rangle$:

$$(F+G)|\psi\rangle = (F|\psi\rangle) + (G|\psi\rangle). \quad (36.7)$$

*) Если $|\varphi\rangle$ и $\langle\psi|$ трактовать как матрицы типа (35.1) и (35.2), то $|\varphi\rangle\langle\psi|$ будет тензорным произведением этих матриц, которое было введено в § 34.

Произведением оператора F на число α называется оператор αF , переводящий вектор $|\psi\rangle$ в вектор $\alpha(F|\psi\rangle)$:

$$(\alpha F)|\psi\rangle = \alpha(F|\psi\rangle). \quad (36.8)$$

Произведение операторов F и G есть оператор FG , действие которого эквивалентно последовательному применению к вектору $|\psi\rangle$ сначала оператора G , а потом оператора F :

$$(FG)|\psi\rangle = F(G|\psi\rangle). \quad (36.9)$$

Важно, что произведение операторов в общем случае *некоммутативно*:

$$FG \neq GF. \quad (36.10)$$

Это видно хотя бы из примеров, рассмотренных в § 7, а также из того, что квадратные матрицы, согласно примеру 3, задают некоторые линейные операторы, а произведение матриц некоммутативно.

До сих пор мы рассматривали операторы (если исключить пример 4), действующие в евклидовом пространстве кет-векторов. С равным успехом можно ввести и операторы, действующие в сопряженном пространстве бра-векторов. Приведем соответствующие определения, которые играют в квантовой механике фундаментальную роль.

Пусть в пространстве кет-векторов действует оператор F :

$$|\chi\rangle = F|\psi\rangle. \quad (36.11)$$

Введем оператор F^+ , который действует в сопряженном пространстве, переводя бра-вектор $\langle\psi|$, соответствующий $|\psi\rangle$, в бра-вектор $\langle\chi|$, соответствующий $|\chi\rangle$:

$$\langle\chi| = \langle\psi|F^+. \quad (36.12)$$

Оператор F^+ назовем оператором, *сопряженным* к F . По определению сопряженный оператор действует на бра-векторы справа.

Умножая (36.11) слева на $\langle\phi|$, а (36.12) справа на $|\phi\rangle$ и сравнивая левые части, которые комплексно сопряжены друг другу в силу свойства эрмитовости скалярного произведения, получим основное свойство сопряженного оператора

$$\langle\psi|F^+|\phi\rangle^* = \langle\phi|F|\psi\rangle, \quad (36.13)$$

которое можно рассматривать как его определение.

Установим теперь связь с обычной символикой. Для этого заметим прежде всего, что выражения вида $\langle\phi|F|\psi\rangle$ мы всегда будем понимать следующим образом: на вектор ψ слева действует оператор F , а затем получающийся вектор умножается скалярно слева на ϕ . Поэтому (36.13) в стандартных обозначе-

ниях записывается как

$$(\psi, F^+\varphi)^* = (\varphi, F\psi), \text{ или } (F^+\varphi, \psi) = (\varphi, F\psi). \quad (36.14)$$

Например, если оператор F действует в пространстве комплексных функций $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, где скалярное произведение задается формулой

$$(\varphi, \psi) = \int \varphi^* \psi dX$$

($dX \equiv dx_1 dx_2 \dots dx_N$), то (36.14) эквивалентно равенству

$$\int (F^+\varphi)^* \psi dX = \int \varphi^* (F\psi) dX,$$

и мы возвращаемся к определению сопряженного оператора (9.1), введенному в предыдущей главе.

Легко видеть, что

$$(\alpha F)^+ = \alpha^* F^+, \quad (F_1 + F_2)^+ = F_1^+ + F_2^+, \quad (F_1 F_2)^+ = F_2^+ F_1^+, \\ (F^+)^+ = F. \quad (36.15)$$

Предлагаем читателю в качестве полезного самостоятельного упражнения проверить эти утверждения, пользуясь соотношением (36.13), основными свойствами линейных операторов и свойствами скалярного произведения.

Таким образом, мы видим, что операция сопряжения формально применима и к числам (для которых она сводится к комплексному сопряжению), и к векторам обоих типов [формулы (35.6)], и к операторам. Учитывая это обстоятельство и свойства сопряжения операторов (36.13), (36.15), сформулируем следующее важное правило перехода от некоторого заданного соотношения к сопряженному ему:

1) заменяем все числа на комплексно-сопряженные, все кет-векторы на бра-векторы и наоборот, все операторы на сопряженные;

2) обращаем порядок следования векторов и операторов.

Если $F^+ = F$, то оператор F называется *самосопряженным* или *эрмитовым*. Из (36.13) вытекает следующее основное свойство эрмитова оператора:

$$\langle \varphi | F | \psi \rangle = \langle \psi | F | \varphi \rangle^*. \quad (36.16)$$

Как уже неоднократно говорилось, эрмитовы операторы имеют чрезвычайно важное значение в квантовой механике.

Для оператора $F = \lambda I$, где I — единичный оператор, а λ — комплексное число (36.3), любой вектор $|\psi\rangle$ удовлетворяет соотношению $F|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$. В то же время существуют такие операторы, для которых это равенство не выполняется ни при одном векторе $|\psi\rangle$, отличном от нулевого. Примером может

служить оператор в двумерном пространстве, который поворачивает все векторы плоскости на фиксированный угол относительно заданного центра.

Введем следующее определение, важность которого уже была продемонстрирована в предыдущей главе. Вектор $|f\rangle \neq \neq |\theta\rangle$, удовлетворяющий уравнению

$$F|f\rangle = f|f\rangle, \text{ или } (F - fI)|f\rangle = |\theta\rangle, \quad (36.17)$$

называется *собственным вектором* оператора F , а число f — *собственным значением* этого оператора, отвечающим данному собственному вектору. При этом, следуя Дираку, мы ради краткости обозначаем и собственные значения и принадлежащие им собственные векторы одной и той же буквой f . Векторный характер той или иной величины находит свое выражение в том, что ее символ заключается в скобки $|\rangle$ или $\langle|$.

Если данному собственному значению f отвечает один (с точностью до множителя) собственный вектор $|f\rangle$, то оно называется *простым* или *невырожденным*. Если же собственному значению f соответствует несколько линейно независимых собственных векторов $|f^{(1)}\rangle, |f^{(2)}\rangle, \dots, |f^{(m)}\rangle$, то говорят, что оно является *кратным*, или *вырожденным*. При этом максимальное число m указанных векторов есть *кратность*, или *степень вырождения*.

Важно отметить, что все собственные векторы определены лишь с точностью до численного множителя — если $|f\rangle$ является собственным вектором оператора F с собственным значением f , то $\alpha|f\rangle$ при любом комплексном α также будет собственным вектором с тем же собственным значением. Действительно,

$$F(\alpha|f\rangle) = \alpha(F|f\rangle) = \alpha(f|f\rangle) = \alpha f|f\rangle = f(\alpha|f\rangle).$$

Такой произвол позволяет нам ограничиться рассмотрением только *нормированных* собственных векторов: если данный вектор $|f\rangle$ не нормирован, то, умножив его на число $1/\|f\|$, мы переведем его в вектор, норма которого равна единице.

У п р а ж н е н и е. Пусть вырожденному собственному значению f принадлежат линейно независимые собственные векторы $|f^{(1)}\rangle, |f^{(2)}\rangle, \dots, |f^{(m)}\rangle$. Показать, что любая линейная комбинация этих векторов есть также собственный вектор оператора с тем же собственным значением f .

Остановимся теперь на важных для квантовой механики свойствах собственных значений и собственных векторов эрмитовых операторов.

Напишем уравнение (36.17) для двух каких-то собственных значений f и f' оператора F :

$$\begin{aligned} F|f\rangle &= f|f\rangle, \\ F|f'\rangle &= f'|f'\rangle, \end{aligned}$$

и, пользуясь сформулированным выше правилом, перейдем от первого уравнения к сопряженному ему:

$$\begin{aligned} \langle f | F &= f^* \langle f |, \\ F | f' \rangle &= f' | f' \rangle \end{aligned} \quad (36.18)$$

(в первой строке учтена эрмитовость оператора: $F^+ = F$). Умножая первое уравнение (36.18) справа на $|f'\rangle$, а второе — слева на $\langle f|$, и производя вычитание, получим

$$0 = (f^* - f') \langle f | f' \rangle. \quad (36.19)$$

Положив здесь $|f'\rangle = |f\rangle$, будем иметь

$$(f^* - f) \langle f | f \rangle = 0,$$

откуда, так как $\langle f | f \rangle \neq 0$,

$$f^* = f. \quad (36.20)$$

Таким образом, все собственные значения эрмитова оператора *вещественны* (ср. с результатом § 9).

Заменяя теперь в (36.19) f^* на f' , придем к равенству

$$(f - f') \langle f | f' \rangle = 0,$$

откуда

$$\langle f | f' \rangle = 0 \text{ при } f \neq f'. \quad (36.21)$$

Таким образом, собственные векторы эрмитова оператора, принадлежащие разным собственным значениям, *взаимно ортогональны* (ср. с результатом § 10).

Отметим, что предельная простота приведенного доказательства связана с использованием дираковских обозначений. В еще гораздо большей степени их преимущества выявятся в следующем параграфе.

Линейно независимые собственные векторы, принадлежащие вырожденному собственному значению, автоматически ортогональными не будут. Однако, используя прием, полностью аналогичный тому, который был рассмотрен в § 11, всегда можно выбрать такие их линейные комбинации, которые уже ортогональны друг другу. Таким образом, *все* собственные векторы эрмитова оператора можно считать взаимно ортогональными. Кроме того, согласно сделанному ранее замечанию, они могут быть выбраны и нормированными.

В линейной алгебре доказывается, что всякий эрмитов оператор, действующий в n -мерном евклидовом пространстве, имеет ровно n линейно независимых векторов. Выбирая их взаимно ортогональными и нормированными, мы можем из этих векторов построить ортонормированный базис в данном пространстве. Его координатные орты будут удовлетворять соотношениям

$$\langle f' | f'' \rangle = \delta_{f'f''} \quad (36.22)$$

и условно полноты

$$\sum_{f=1}^n |f\rangle \langle f| = I. \quad (36.23)$$

Как будет ясно из дальнейших физических приложений, такого рода естественные базисы, порожденные различными эрмитовыми операторами, играют фундаментальную роль в квантовой механике.

§ 37. Матричное представление линейных операторов

В начале § 36 (пример 3) мы видели, что каждая матрица порядка $n \times n$ задает некоторый линейный оператор, действующий в n -мерном евклидовом пространстве. Докажем теперь, что и наоборот, каждому линейному оператору F в n -мерном евклидовом пространстве соответствует в заданном базисе некоторая квадратная матрица порядка $n \times n$.

Итак, пусть в нашем пространстве задан ортонормированный базис $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle$, так что любой вектор $|\psi\rangle$ задается своими компонентами (35.11)

$$\psi_j = \langle j | \psi \rangle. \quad (37.1)$$

Подействуем на этот вектор оператором F :

$$|\varphi\rangle = F|\psi\rangle.$$

Умножая обе части слева на $\langle j|$ и воспользовавшись условием полноты (36.6), получим

$$\langle j | \varphi \rangle \equiv \varphi_j = \langle j | F | \psi \rangle = \langle j | F I | \psi \rangle = \sum_{k=1}^n \langle j | F | k \rangle \langle k | \psi \rangle \equiv \sum_{k=1}^n f_{jk} \psi_k,$$

т. е.

$$\varphi_j = \sum_{k=1}^n f_{jk} \psi_k. \quad (37.2)$$

Совокупность величин

$$f_{jk} = \langle j | F | k \rangle \quad (37.3)$$

образует квадратную матрицу — матрицу оператора F в заданном базисе. Эта матрица, сопоставляемая оператору F , однозначно определяет компоненты вектора $|\varphi\rangle = F|\psi\rangle$ по компонентам исходного вектора $|\psi\rangle$, чем и доказывается наше утверждение. Заметим, что соответствующее доказательство в стандартных обозначениях является весьма громоздким.

Таким образом, учитывая также пример 3 из § 36, мы приходим к следующему важному результату: *совокупность всех линейных операторов, действующих в n -мерном евклидовом пространстве, находится во взаимно однозначном соответствии*

с множеством всех квадратных матриц порядка $n \times n$. Иными словами, каждому линейному оператору по формуле (37.3) однозначно сопоставляется в заданном базисе некоторая квадратная матрица, и наоборот, каждой квадратной матрице, согласно формуле (37.2), однозначным образом соответствует некоторый линейный оператор. Этой теоремой фактически и определяется та роль, которую матрицы играют в линейной алгебре и в ее физических приложениях.

В частности, используя определение единичного оператора и условие ортонормированности базиса, для его матрицы получим

$$(I)_{jk} = \langle j | I | k \rangle = \langle j | k \rangle = \delta_{jk}.$$

Аналогично для нулевого оператора имеем

$$(\Theta)_{jk} = \langle j | \Theta | k \rangle = \langle j | \Theta \rangle = 0.$$

Тем самым единичному и нулевому оператору отвечают единичная и нулевая матрицы соответственно. Очевидно, справедливы и обратные утверждения.

Пусть нам заданы два оператора F_1 и F_2 . Образует операторы

$$F' = F_1 + F_2, \quad F'' = \alpha F_1, \quad F''' = F_1 F_2.$$

Пользуясь линейностью скалярного произведения и условием полноты базиса, будем иметь

$$\langle j | F' | k \rangle = \langle j | (F_1 + F_2) | k \rangle = \langle j | F_1 | k \rangle + \langle j | F_2 | k \rangle,$$

$$\langle j | F'' | k \rangle = \langle j | (\alpha F_1) | k \rangle = \alpha \langle j | F_1 | k \rangle,$$

$$\langle j | F''' | k \rangle = \langle j | F_1 F_2 | k \rangle = \langle j | F_1 | l \rangle \langle l | F_2 | k \rangle = \sum_{l=1}^n \langle j | F_1 | l \rangle \langle l | F_2 | k \rangle,$$

или, в матричных обозначениях,

$$(F_1 + F_2)_{jk} = (F_1)_{jk} + (F_2)_{jk}, \quad (37.4a)$$

$$(\alpha F_1)_{jk} = \alpha (F_1)_{jk}, \quad (37.4b)$$

$$(F_1 F_2)_{jk} = \sum_{l=1}^n (F_1)_{jl} (F_2)_{lk}. \quad (37.4b)$$

Таким образом, матрицы суммы операторов, произведения оператора на число и произведения операторов равны соответственно сумме матриц операторов, произведению матрицы оператора на число и произведению матриц операторов.

Для матрицы оператора F^+ , сопряженного к F , имеем

$$(F^+)_{jk} = \langle j | F^+ | k \rangle = \langle k | F | j \rangle^* = [(F)_{kj}]^* = [(F)_{jk}]^*,$$

где мы воспользовались определением матрицы оператора (37.3), свойством сопряженного оператора (36.13) и определе-

нием транспонированной матрицы (34.6). Таким образом,

$$(F^+)_{jk} = [(F)_{jk}]^*, \quad (37.5)$$

т. е. матрицы операторов F^+ и F связаны обычным эрмитовым сопряжением (транспонирование плюс комплексное сопряжение). Отсюда очевидно, в частности, что матрица эрмитова оператора является эрмитовой.

Сформулируем задачу (36.17) на отыскание собственных значений и собственных векторов оператора F :

$$F|f\rangle = f|f\rangle. \quad (37.6)$$

Умножая обе части слева на базисный орт $\langle j|$, используя определение компонентов вектора и условие полноты, получим

$$\sum_{k=1}^n \langle j|F|k\rangle \langle k|f\rangle = f \langle j|f\rangle,$$

т. е.

$$\sum_{k=1}^n f_{jk} f_k = f f_j. \quad (37.7)$$

В развернутом виде

$$\left. \begin{aligned} f_{11}f_1 + f_{12}f_2 + \dots + f_{1n}f_n &= ff_1, \\ f_{21}f_1 + f_{22}f_2 + \dots + f_{2n}f_n &= ff_2, \\ \dots &\dots \\ f_{n1}f_1 + f_{n2}f_2 + \dots + f_{nn}f_n &= ff_n \end{aligned} \right\}$$

или

$$\left. \begin{aligned} (f_{11} - f)f_1 + f_{12}f_2 + \dots + f_{1n}f_n &= 0, \\ f_{21}f_1 + (f_{22} - f)f_2 + \dots + f_{2n}f_n &= 0, \\ \dots &\dots \\ f_{n1}f_1 + f_{n2}f_2 + \dots + (f_{nn} - f)f_n &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (37.8)$$

Таким образом, в матричном формализме отыскание собственных векторов оператора F сводится к отысканию ненулевых решений системы алгебраических линейных однородных уравнений (37.8). Но такие решения существуют лишь в том случае, когда детерминант этой системы равен нулю:

$$\begin{vmatrix} f_{11} - f & f_{12} & \dots & f_{1n} \\ f_{21} & f_{22} - f & \dots & f_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{n1} & f_{n2} & \dots & f_{nn} - f \end{vmatrix} = 0. \quad (37.9)$$

Раскрывая его, мы получим уравнение n -й степени для собственных значений f . Подставляя корни этого уравнения f в систему (37.8) и решая ее, мы и найдем собственные векторы $|f\rangle = \{f_1, f_2, \dots, f_n\}$ оператора F , соответствующие собственным значениям f .

Уравнение (37.9), называемое характеристическим уравнением оператора F , имеет n корней, однако среди них некоторые могут совпадать. Если корень характеристического уравнения не является кратным, то ему отвечает одно (с точностью до множителя) решение системы (37.8), т. е. такое собственное значение f является невырожденным. Если корень является кратным, то мы получим несколько различных решений системы (37.8), т. е. такое собственное значение f является вырожденным. При этом степень вырождения равна кратности корня.

Так как система уравнений (37.8) однородна, то всякое ее решение определено с точностью до численного множителя. Это соответствует тому, что если $|f\rangle$ — собственный вектор оператора F с собственным значением f , то $\alpha|f\rangle$ при любом комплексном α также будет собственным вектором с тем же собственным значением (см. § 36).

Отметим, что всякий линейный оператор в n -мерном евклидовом пространстве имеет *хотя бы один* собственный вектор. Это утверждение вытекает из основной теоремы алгебры, согласно которой любое алгебраическое уравнение n -й степени, каковым и является характеристическое уравнение (37.9), имеет по крайней мере один (в общем случае комплексный) корень.

В предыдущем же параграфе было сказано, что если оператор эрмитов, то он имеет не просто один, а n линейно независимых собственных векторов, из которых можно построить базис, удовлетворяющий условию ортонормированности (36.22) и условию полноты (36.23).

В заключение найдем матрицу оператора F в его собственном базисе, т. е. в базисе из его собственных векторов $|f\rangle$. Согласно общему определению (37.3)

$$(F)_{f'f''} = \langle f' | F | f'' \rangle.$$

Учитывая уравнение (37.6) и условие ортонормированности (36.22), имеем

$$(F)_{f'f''} = \langle f' | F | f'' \rangle = \langle f' | f'' | f'' \rangle = f'' \langle f' | f'' \rangle = f'' \delta_{f'f''} = f' \delta_{f'f''},$$

т. е. матрица эрмитова оператора F в его собственном базисе является диагональной:

$$(F)_{f'f''} = f' \delta_{f'f''}. \quad (37.10)$$

Ее элементы, стоящие на главной диагонали, равны собственным значениям оператора F (среди которых при наличии вырождения есть и совпадающие), а все остальные элементы

равны нулю:

$$F = \begin{pmatrix} f_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & f_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & f_n \end{pmatrix}.$$

Таким образом, чисто алгебраическая проблема диагонализации матрицы данного эрмитова оператора (т. е. отыскания базиса, в котором эта матрица диагональна) решается одновременно с решением задачи на собственные значения этого оператора.

§ 38. Дельта-функция

В квантовой механике нам с неизбежностью приходится иметь дело с бесконечными пространствами. Как будет ясно из следующего параграфа, у задачи на собственные значения операторов в этом случае возникает ряд характерных особенностей, не проявляющихся в конечномерных евклидовых пространствах. Для их анализа Дираку пришлось ввести новый математический объект — δ -функцию, основные свойства которой и рассматриваются ниже.

В принципе понятие δ -функции могло возникнуть, например, уже в рамках классической электродинамики. При линейном распределении заряда вдоль оси x его плотность равняется

$$\rho(x) = \frac{de}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta e}{\Delta x}.$$

Отсюда видно, что в случае точечного заряда e , расположенного, например, в начале координат, плотность $\rho(x)$ будет равна нулю всюду, кроме точки $x=0$, в которой она обращается в бесконечность. При этом интеграл от $\rho(x)$ по всей прямой должен быть конечным, поскольку он равен полному заряду e . Так фактически и определяется δ -функция.

Чисто формально δ -функцией называется функция $\delta(x)$, удовлетворяющая следующим требованиям:

$$\delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0, \\ \infty, & x = 0; \end{cases} \quad (38.1)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Конечно, такая функция выходит за рамки величин, рассматриваемых в классическом анализе. Поэтому математики долгое время не могли примириться с ее существованием, высказывая,

в частности, резкие критические замечания в адрес дираковской формулировки квантовой механики. Ситуация изменилась лишь после работ советского математика С. Л. Соболева и французского математика Л. Шварца. Они построили теорию так называемых «обобщенных функций», или «распределений», в рамках которой нашла свое естественное место и δ -функция.

Наглядно δ -функцию можно представлять себе следующим образом. Рассмотрим обычную функцию, которая всюду равна нулю, кроме малого интервала Δx , включающего точку $x = 0$. Если теперь стремить размеры этого интервала к нулю, одновременно увеличивая значение функции внутри него так, чтобы площадь под ее графиком все время оставалась равной единице, то «в пределе» мы и получим δ -функцию.

Одно из наиболее важных свойств δ -функции, которое математики и положили в основу ее строгого определения, состоит в том, что для любой непрерывной функции $f(x)$ имеем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0). \quad (38.2)$$

Действительно, для значений x за пределами сколь угодно малого интервала, содержащего точку $x = 0$, δ -функция равна нулю, благодаря чему в левой части (38.2) можно $f(x)$ заменить на $f(0)$. Вынося это постоянное число за знак интеграла и пользуясь последним условием (38.1), мы и получим (38.2). В более общей форме это свойство выглядит следующим образом:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - a) f(x) dx = f(a). \quad (38.3)$$

Приведем еще некоторые свойства δ -функции, которые нам потребуются в дальнейшем:

$$\delta(-x) = \delta(x), \quad (38.4a)$$

$$x\delta(x) = 0, \quad (38.4б)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta'(x) f(x) dx = -f'(0), \quad (38.4в)$$

$$\delta'(-x) = -\delta'(x), \quad (38.4г)$$

$$x\delta'(x) = -\delta(x), \quad (38.4д)$$

где штрих означает дифференцирование по x .

Докажем для примера свойства (38.4б) и (38.4в). Воспользовавшись основным соотношением (38.2), будем иметь

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [x\delta(x)]f(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)[xf(x)]dx = xf(x)|_{x=0} = 0,$$

что эквивалентно (38.4б). Для доказательства (38.4в) выполним в левой части интегрирование по частям:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta'(x)f(x)dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)d[\delta(x)] = \\ &= f(x)\delta(x)|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)f'(x)dx = -f'(0), \end{aligned}$$

где в последнем равенстве использованы основные свойства δ -функции (38.1) — (38.2).

В § 72 первого тома было показано, что любую функцию $f(x)$, обладающую достаточно хорошим поведением, можно разложить в интеграл Фурье

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(k)e^{ikx}dk, \quad (38.5)$$

где фурье-образ $\tilde{f}(k)$ этой функции равен

$$\tilde{f}(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-ikx}dx. \quad (38.6)$$

Оказывается, что в интеграл Фурье можно разложить и δ -функцию:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}dk, \quad (38.7)$$

откуда видно, что ее фурье-образ равен просто числу:

$$\tilde{\delta}(k) = \frac{1}{2\pi}. \quad (38.8)$$

Поэтому с точки зрения теории интеграла Фурье δ -функция является в некотором смысле наиболее простой функцией.

Совершенно формально в справедливости (38.8), а тем самым и разложения (38.7), можно убедиться, подставляя в (38.6) $f(x) = \delta(x)$ и используя основное свойство δ -функции (38.2). Однако с математической точки зрения этот аргумент ни в коей

мере нельзя рассматривать как доказательство, которое в действительности является весьма сложным и приводится в курсах теории обобщенных функций.

§ 39. Гильбертово пространство

До сих пор мы рассматривали только конечномерные пространства. Однако пространства, встречающиеся в квантовой механике, как правило, бесконечномерны. Пример такого рода был приведен в § 32. Среди всех бесконечномерных линейных пространств выделенную роль играют такие, в которых с помощью скалярного произведения введены метрические соотношения. Именно они являются естественным обобщением евклидовых пространств на бесконечномерный случай и называются гильбертовыми пространствами.

Приведем соответствующее определение. Говорят, что задано *гильбертово пространство* векторов $\psi, \varphi, \chi, \dots$, если оно линейно в смысле § 32, бесконечномерно (содержит сколь угодно много линейно независимых векторов) и если в нем введено скалярное произведение векторов (φ, ψ) , удовлетворяющее условиям (33.1) — (33.3).

Рассмотрение бесконечномерных пространств резко усложняется необходимостью исследования различных вопросов сходимости. В частности, в определение гильбертова пространства обычно включается связанное с ними требование полноты. Мы на всех этих проблемах останавливаться не будем, так как они завели бы нас слишком далеко в математические дебри функционального анализа.

Примеры.

1. Гильбертовым пространством является совокупность бесконечных последовательностей комплексных чисел

$$\psi = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l, \dots\} \quad (39.1)$$

(ср. с примером 4 из § 32), удовлетворяющих условию

$$\sum_{l=1}^{\infty} |\psi_l|^2 < \infty. \quad (39.2)$$

Сложение векторов и их умножение на комплексные числа задается формулами, аналогичными (32.2), (32.3), а скалярное произведение определяется аналогично (33.4):

$$(\varphi, \psi) = \sum_{l=1}^{\infty} \varphi_l^* \psi_l. \quad (39.3)$$

2. Гильбертовым пространством является множество комплексных функций $\psi(x)$, квадратично интегрируемых на всей

прямой:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx < \infty. \quad (39.4)$$

Сложение и умножение на комплексные числа задается обычными правилами анализа, а скалярное произведение определяется аналогично тому, как это делалось в § 10:

$$(\varphi, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x) \psi(x) dx. \quad (39.5)$$

Уже из приведенных примеров должна быть ясной важность понятия гильбертова пространства.

Если не обращать внимания на вопросы сходимости, то подавляющее число результатов, сформулированных и доказанных в предыдущих параграфах, переносится и на гильбертово пространство. В частности, сохраняют свой вид условия ортонормированности и полноты базиса, формулы разложения векторов по базисным ортам, выражения для компонентов вектора, определения линейного оператора, основных алгебраических действий над операторами, сопряженного и эрмитова операторов, закон сопоставления матриц операторам и т. д. При этом следует лишь учесть, что все индексы теперь пробегают значения не до конечного числа n , равного числу измерений евклидова пространства, а до бесконечности. В дальнейшем, при ссылках на соответствующие формулы, мы не будем дополнительно оговаривать это обстоятельство, подразумевая, что $n = \infty$.

Задача на собственные значения линейного оператора F в гильбертовом пространстве тоже ставится аналогично тому, как это делалось в § 36, а именно, в дираковских обозначениях:

$$F|f\rangle = f|f\rangle. \quad (39.6)$$

Однако по сравнению с конечномерным евклидовым пространством она теперь приобретает некоторые существенные характерные особенности.

Числа f и векторы $|f\rangle$ в случае гильбертова пространства могут принадлежать двум принципиально различным классам.

Во-первых, может случиться так, что данное число f , удовлетворяющее уравнению (39.6), изолировано от остальных его решений, т. е. в достаточной близости от него нет никаких других решений f' . В этом случае мы по-прежнему будем называть f *собственным значением* оператора F или *точкой дискретного спектра*. Такому значению f отвечает вектор $|f\rangle$, принадлежащий гильбертову пространству, — его мы также будем называть

собственным вектором оператора F . В этом случае ситуация полностью аналогична той, которая была описана в §§ 36 и 37. В частности, если оператор F эрмитов, и его спектр чисто дискретный, т. е. уравнение (39.6) имеет решения только указанного типа, то из всех собственных векторов можно построить базис, удовлетворяющий условию ортонормированности

$$\langle f' | f'' \rangle = \delta_{f'f''} \quad (39.7)$$

и условию полноты

$$\sum_f |f\rangle \langle f| = I. \quad (39.8)$$

Однако часто оказывается так, что в любой, сколь угодно малой окрестности значения f , формально удовлетворяющего уравнению (39.6), лежат и другие решения f' этого уравнения. В этом случае f называется *точкой непрерывного спектра*. Строго говоря, такому значению f не отвечает ни один вектор $|f\rangle$, принадлежащий гильбертову пространству. Соответствующее решение $|f\rangle$ является объектом некоторого более широкого пространства и называется *обобщенным собственным вектором* оператора F (ср. с терминологией, использовавшейся в § 8).

Примеры, соответствующие конкретному гильбертову пространству квадратично интегрируемых комплексных функций $\psi(x)$ со скалярным произведением (39.5), были рассмотрены в § 8. Там было сказано, что у оператора

$$F = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2$$

спектр чисто дискретный, так как все решения уравнения

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2\right) \psi(x) = \lambda \psi(x),$$

фактически совпадающего с (39.6), квадратично интегрируемы и существуют лишь при строго определенных значениях λ , равных $2n + 1$. С другой стороны, в § 8 было показано, что у оператора

$$F = \frac{1}{i} \frac{d}{dx}$$

спектр чисто непрерывный, так как ограниченное решение уравнения

$$\frac{1}{i} \frac{d\psi(x)}{dx} = \lambda \psi(x)$$

существует при любом положительном λ , но оно не квадратично интегрируемо, т. е. формально не принадлежит гильбертову пространству. Это есть обобщенный собственный вектор оператора F .

Предположим, что спектр эрмитова оператора F чисто непрерывен, т. е. не содержит ни одного истинного собственного значения. Тогда обобщенные собственные векторы этого оператора не будут, строго говоря, образовывать базиса в гильбертовом пространстве, так как они не принадлежат ему. Оказывается, однако, что любой вектор $|\psi\rangle$ гильбертова пространства все же можно разложить по всей совокупности обобщенных собственных векторов. Примером может служить тот же оператор

$$F = \frac{1}{i} \frac{d}{dx}$$

с обобщенными собственными функциями

$$\psi_\lambda(x) = e^{i\lambda x}$$

[формула (8.5)]. Возможность разложения по ним квадратично интегрируемой функции $\psi(x)$ отвечает возможности разложения ее в интеграл Фурье.

Условие ортонормированности базиса (39.7) к обобщенным собственным векторам неприменимо, так как в этом случае скалярный квадрат $\langle f|f \rangle$ просто не существует — он равен бесконечности. На ранних этапах развития квантовой механики предлагались разные способы нормировки собственных векторов непрерывного спектра (метод собственных дифференциалов Вейля, метод нормировки в ящике и т. д.)^{*}, диктуемые дополнительными физическими соображениями. Дирак показал, что все эти способы эквивалентны следующему условию:

$$\langle f'|f'' \rangle = \delta(f' - f''), \quad (39.9)$$

обобщающему обычное условие ортонормированности (39.7). Тем самым в случае непрерывного спектра роль символа Кронекера $\delta_{f'f''}$ играет δ -функция $\delta(f' - f'')$, которая также обращается в нуль при $f' \neq f''$.

Условие полноты (39.8) в случае чисто непрерывного спектра тоже модифицируется:

$$\int |f\rangle \langle f| df = I. \quad (39.10)$$

При этом векторы $|\psi\rangle$ разлагаются уже не в ряд типа (35.10), а в интеграл по обобщенным собственным векторам:

$$|\psi\rangle = \int \psi(f) |f\rangle df, \quad (39.11)$$

где

$$\psi(f) = \langle f|\psi\rangle. \quad (39.12)$$

Это разложение обобщает разложение функций в интеграл Фурье.

^{*}) См. § 49.

В самом общем случае спектр эрмитова оператора в гильбертовом пространстве является смешанным — его точкам соответствуют как истинные, так и обобщенные собственные векторы. Мы на этом случае не останавливаемся, так как в дальнейшем он нам не встретится.

Заметим к тому же, что математические проблемы, связанные с непрерывным спектром, являются достаточно тонкими и сложными. Поэтому там, где в этом нет необходимости, мы всюду ради простоты изложения будем предполагать, что спектр оператора F является чисто дискретным. Вдумчивый читатель без труда распространит формулируемые ниже результаты и на общий случай смешанного спектра.

§ 40. Основные положения квантовой механики

Теперь у нас развит весь математический аппарат, необходимый для построения общей схемы квантовой механики в абстрактной формулировке Дирака. В духе данной главы мы будем проводить такое построение аксиоматически, отправляясь от уже известных из гл. II основных положений и обобщая их соответствующим образом.

В § 14 мы видели, что основой системы квантовой механики служит принцип суперпозиции. Поэтому состояния должны описываться такими математическими величинами, которые можно складывать между собой и умножать на комплексные числа и получать при этом величины того же рода. Это означает, что состояниям следует сопоставлять векторы некоторого линейного пространства. В предыдущей главе их роль выполняли комплексные квадратично интегрируемые функции (ψ -функции), являющиеся векторами гильбертова пространства (см. пример 2 из § 39). Обобщая это положение, формулируем первую аксиому.

Аксиома 1. *Состояния квантовомеханической системы описываются векторами $|\psi\rangle$ абстрактного гильбертова пространства.*

Следует отметить, что векторы состояний не определены однозначно, так как, согласно результатам § 14, их можно умножать на произвольное комплексное число, не меняя при этом физических состояний. Мы будем для описания состояний выбирать векторы $|\psi\rangle$, норма которых равна единице. Но и в этом случае остается возможность умножения вектора на комплексное число с единичным модулем, так как при такой операции норма не меняется.

Как и всегда, при решении конкретных задач удобно перейти от абстрактного вектора $|\psi\rangle$ к некоторой совокупности чисел. Как это сделать, ясно из § 35. Достаточно выбрать в гильбер-

товом пространстве ортонормированный базис и разложить вектор $|\psi\rangle$ по его ортам:

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} \psi_j |j\rangle. \quad (40.1)$$

Тогда он будет однозначно задаваться набором комплексных чисел ψ_j — компонентов этого вектора в выбранном базисе:

$$\psi_j = \langle j | \psi \rangle. \quad (40.2)$$

В § 15 мы видели, что динамические переменные (или наблюдаемые, как их теперь часто называют) в квантовой механике описываются линейными эрмитовыми операторами. Сформулируем это важное положение в виде отдельной аксиомы.

Аксиома 2. Динамическим переменным в квантовой механике сопоставляются линейные эрмитовы операторы F , действующие в гильбертовом пространстве векторов состояний.

Как и в случае векторов, операторам в заданном ортонормированном базисе соответствует совокупность чисел

$$f_{jk} = \langle j | F | k \rangle, \quad (40.3)$$

образующих матрицу рассматриваемого оператора F . Специфика этих матриц по сравнению с теми, которые рассматривались в § 34, состоит в том, что они имеют бесконечное число строк и столбцов. Если оператор F переводит вектор $|\psi\rangle$ в вектор $|\phi\rangle$, то его матрица преобразует компоненты ψ_j в компоненты ϕ_j по формуле (37.2).

Итак, состояния в квантовой механике описываются векторами гильбертова пространства, а динамические переменные — линейными эрмитовыми операторами, действующими в этом пространстве. Однако целью развиваемой схемы квантовой механики является и то, чтобы она позволяла связывать чисто математические результаты с результатами количественных экспериментов, при которых всегда производятся измерения динамических переменных и получаются какие-то числа — значения этих динамических переменных. Решение такой задачи было описано в § 16. Сформулируем соответствующее положение.

Аксиома 3. Единственными возможными результатами измерения данной динамической переменной в заданном состоянии системы являются собственные значения сопоставляемого ей оператора F .

Итак, чтобы установить, какие значения в принципе можно получить экспериментально при измерении данной динамической переменной, следует решить задачу на собственные значения ее оператора:

$$F|f\rangle = f|f\rangle. \quad (40.4)$$

Особенностью квантовой механики является то, что при измерении некоторых динамических переменных (операторы которых имеют дискретный спектр), мы можем получать не любые, а лишь строго определенные числа, образующие дискретную последовательность. Множество примеров такого рода было рассмотрено в т. I и в гл. II данного тома. Мы с ними встретимся также и в последующих главах.

Квантовой механике свойственно то, что результат измерения данной динамической переменной является обычно непредсказуемым. Мы не можем точно сказать, какое именно из возможных ее значений реализуется при том или ином акте измерения, а судим об этом лишь вероятностно. Результаты § 17 позволяют сформулировать следующее положение, которое дает возможность вычислять соответствующие вероятности.

Аксиома 4. Вероятность $W_\psi(f)$ получить при измерении динамической переменной F в состоянии $|\psi\rangle$ значение f дается формулой

$$W_\psi(f) = |\langle f|\psi\rangle|^2, \quad (40.5)$$

где $|f\rangle$ — собственный вектор оператора F , принадлежащий собственному значению f . Функция $|\psi\rangle$ — нормированная.

Ради простоты мы сформулировали эту аксиому, считая спектр оператора F чисто дискретным и невырожденным.

Утверждение аксиомы 4 допускает наглядную геометрическую интерпретацию. Как говорилось в § 37, из всех собственных векторов $|f\rangle$ эрмитова оператора F можно построить ортонормированный базис. В таком случае величина $\langle f|\psi\rangle$ будет представлять проекцию вектора состояния $|\psi\rangle$ на базисный орт $|f\rangle$. Поэтому аксиома 4 говорит о том, что вероятность $W_\psi(f)$ равна квадрату модуля соответствующей проекции вектора $|\psi\rangle$.

Теперь мы имеем возможность доказать две важные теоремы, относящиеся к результатам измерения той или иной динамической переменной.

Пусть у нас имеется большое количество копий одной и той же системы (например, невзаимодействующих атомов водорода), причем все системы находятся в одном и том же состоянии $|\psi\rangle$. Будем измерять для каждой такой системы некоторую динамическую переменную F и поставим вопрос, каким окажется среднее значение этой динамической переменной $\langle F \rangle_\psi$, т. е. ее значение, усредненное по большому числу измерений. Ответ на него дает следующая теорема.

Теорема 1. Среднее значение динамической переменной F в состоянии $|\psi\rangle$ дается формулой

$$\langle F \rangle_\psi = \langle \psi | F | \psi \rangle. \quad (40.6)$$

Доказательство. Согласно формуле (1.4) из приложения к т. I, среднее значение (математическое ожидание) величины F равно

$$\langle F \rangle_{\psi} = \sum_f f W_{\psi}(f).$$

Используя (40.5) и свойство эрмитовости скалярного произведения, получим

$$\langle F \rangle_{\psi} = \sum_f f |\langle f | \psi \rangle|^2 = \sum_f f \langle f | \psi \rangle^* \langle f | \psi \rangle = \sum_f f \langle \psi | f \rangle \langle f | \psi \rangle.$$

Учитывая уравнение на собственные значения (40.4), можно записать

$$\langle F \rangle_{\psi} = \sum_f \langle \psi | F | f \rangle \langle f | \psi \rangle.$$

Наконец, воспользовавшись условием полноты базиса (39.8), мы и придем к доказываемому результату (40.6).

Если абстрактное гильбертово пространство реализовано как пространство квадратично интегрируемых комплексных функций $\psi(x)$ со скалярным произведением (39.5), то (40.6) запишется как

$$\langle F \rangle_{\psi} = \langle \psi | F | \psi \rangle = \int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx,$$

а это есть не что иное, как выражение (17.7), полученное в предыдущей главе (отметим, что там усреднение обозначалось черточкой над символом динамической переменной).

Заметим, что

$$\langle F \rangle_f = \langle f | F | f \rangle = \langle f | f | f \rangle = f \langle f | f \rangle = f,$$

т. е. среднее значение динамической переменной в состоянии, описываемом собственным вектором $|f\rangle$ ее оператора F , равно собственному значению f , отвечающему этому собственному вектору:

$$\langle F \rangle_f = f. \quad (40.7)$$

В § 20 мы условились описывать степень неточности в измерении той или иной величины средней квадратичной флуктуацией, т. е. средним квадратом отклонений ее значений от $\langle F \rangle_{\psi}$. Согласно (20.1) эта величина в наших новых обозначениях имеет вид

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle_{\psi} \equiv \langle (F - \langle F \rangle_{\psi} I)^2 \rangle_{\psi} = \langle F^2 \rangle_{\psi} - \langle F \rangle_{\psi}^2. \quad (40.8)$$

Если средняя квадратичная флуктуация равна нулю, то динамическая переменная F имеет в этом состоянии $|\psi\rangle$ строго определенное значение, совпадающее с $\langle F \rangle_{\psi}$. С такой точки зрения фундаментальное значение имеет следующая теорема, установ-

ливающая физический смысл собственных векторов эрмитова оператора.

Теорема 2. Для того чтобы динамическая переменная имела в некотором состоянии строго определенное значение, необходимо и достаточно, чтобы это состояние описывалось одним из собственных векторов $|f\rangle$ оператора F , сопоставляемого наблюдаемой.

Доказательство. Пусть $|\psi\rangle = |f\rangle$, тогда

$$\langle(\Delta F)\rangle_\psi^2 = \langle F^2 \rangle_f - \langle F \rangle_f^2 = \langle f | FF | f \rangle - \langle f | F | f \rangle^2 = f^2 - f^2 = 0,$$

т. е. динамическая переменная имеет в состоянии $|f\rangle$ строго определенное значение. Достаточность доказана.

Докажем теперь необходимость. Пусть в некотором состоянии $|\psi\rangle$ динамическая переменная имеет определенное значение, т. е.

$$\langle(\Delta F)^2\rangle_\psi \equiv \langle\psi|\Delta F\Delta F|\psi\rangle = 0,$$

где $\Delta F = F - \langle F \rangle_\psi I$ — эрмитов оператор. Это равенство означает, что квадрат нормы вектора $\Delta F|\psi\rangle$ есть нуль, а в силу положительной определенности скалярного произведения сам этот вектор является нулевым:

$$(\Delta F)|\psi\rangle \equiv (F - \langle F \rangle_\psi I)|\psi\rangle = |\theta\rangle.$$

Отсюда

$$F|\psi\rangle = f|\psi\rangle, \text{ где } f = \langle F \rangle_\psi,$$

т. е. $|\psi\rangle$ является одним из собственных векторов оператора F . Теорема полностью доказана.

В квантовой механике важно знать не только, когда данная динамическая переменная принимает определенное значение, но и когда несколько динамических переменных могут быть измерены одновременно. Оказывается, что для этого необходима и достаточна коммутативность сопоставляемых им операторов. Эта проблема была полностью решена в § 19, и здесь мы на ней не останавливаемся.

Отметим только, что максимальное число независимых одновременно измеренных наблюдаемых образуют совокупность, называемую *полным набором наблюдаемых*. Измерив в данном состоянии все наблюдаемые из полного набора, мы получим о нем исчерпывающую информацию*).

Если двум динамическим переменным соответствует некоммутирующие операторы F_1 и F_2 , т. е. если

$$F_1 F_2 - F_2 F_1 \equiv iF \neq \Theta, \quad (40.9)$$

*) Подробнее см.: Дирак П. Принципы квантовой механики. — 2-е изд.: Пер. с 4-го англ. изд./Под ред. и с предисл. акад. В. А. Фока. — М.: Наука, 1979.

го они, как правило, не могут иметь в одном состоянии одновременно определенных значений (см. § 20). При измерении двух этих величин мы получим для них значения с некоторой неточностью. Исходя из развитого выше общего формализма, для средних квадратичных флуктуаций динамических переменных F_1 и F_2 можно получить следующее соотношение неопределенностей:

$$\sqrt{\langle (\Delta F_1)^2 \rangle_\psi} \cdot \sqrt{\langle (\Delta F_2)^2 \rangle_\psi} \geq \frac{1}{2} |\langle F \rangle_\psi|, \quad (40.10)$$

частный случай которого при $F_1 = \hat{x}$ и $F_2 = \hat{p}$ был рассмотрен в § 20. Вывод формулы (40.10) мы приводить не будем, так как он требует введения некоторых дополнительных понятий.

Чтобы завершить построение схемы квантовой механики, следует решить еще две проблемы:

1) сопоставить каждой наблюдаемой конкретный эрмитов оператор, действующий в гильбертовом пространстве векторов состояний;

2) установить вид динамических уравнений, определяющих развитие данной физической системы во времени.

Вторая из них будет рассмотрена в § 42, а сейчас мы наметим путь решения первой проблемы. В квантовой механике, так же как и в классической, основными динамическими переменными являются координаты и импульсы, а все остальные величины выражаются через них. Например, для частицы массы m , движущейся вдоль прямой Ox во внешнем поле с потенциальной энергией $U(x)$ гамильтониан (энергия) имеет вид

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + U(x). \quad (40.11)$$

Только в классической физике x и p_x являются обычными числами, а в квантовой механике — линейными операторами.

Итак, для того чтобы в квантовой механике каждой динамической переменной сопоставить конкретный эрмитов оператор, достаточно установить явный вид операторов координат и импульсов. (Правда, здесь могут быть динамические переменные, например спин, которые не имеют классического аналога, — они требуют особого рассмотрения, и мы их пока не касаемся.)

В § 15 было показано, что в гильбертовом пространстве комплексных квадратично интегрирующих функций сператоры координаты x и составляющей импульса p_x имеют следующий явный вид:

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}. \quad (40.12)$$

Одно из основных их свойств состоит в том, что эти операторы не коммутируют друг с другом, причем, согласно (19.8),

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar\hat{1}. \quad (40.13)$$

В то же время, например, операторы \hat{x} и \hat{p}_y коммутируют. Эти свойства мы и положим в основу следующей аксиомы квантовой механики.

Аксиома 5. Координатам x_j и импульсам p_j (j — номер степени свободы) квантовомеханической системы соответствуют операторы X_j и \mathcal{P}_j , удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$X_j \mathcal{P}_k - \mathcal{P}_k X_j = i\hbar \delta_{jk} I, \quad (40.14)$$

где \hbar — постоянная Планка.

Отметим, что если последовательно придерживаться аксиоматического пути построения квантовой механики, принятого в данной главе, то именно в этом пункте впервые появляется постоянная Планка — новая фундаментальная константа, отражающая квантовый характер закономерностей микромира.

Оправданием сформулированной аксиомы служит то, что конкретные выражения для операторов координат и импульсов, известные из гл. II, таковы, что эти операторы удовлетворяют перестановочному соотношению (40.14). Мало того, из (40.14) и (40.10) для координаты и импульса при одномерном движении вытекает соотношение неопределенностей

$$\sqrt{\langle (\Delta X)^2 \rangle} \cdot \sqrt{\langle (\Delta \mathcal{P})^2 \rangle} \geq \frac{\hbar}{2}.$$

совпадающее с соотношением (20.10), полученным в предыдущей главе *).

Наиболее замечательным является тот факт, что перестановочным соотношением (40.14) операторы координат и импульсов определяются, по существу, однозначным образом. Сейчас мы на этой весьма сложной математической проблеме останавливаться не будем — кратко она рассматривается в § 44.

Итак, теперь сформулирована некоторая замкнутая схема, которую можно назвать «кинематикой» квантовой механики. Мы знаем, как описываются состояния и динамические переменные, отвечающие микроскопическим системам, и как вычислять значения динамических переменных, которые можно получить при их измерении. Нам известны также способы сопоставления динамическим переменным вполне определенных линейных эрмитовых операторов. Теперь можно было бы перейти к формулировке «динамики» квантовой механики, т. е. основных уравнений, определяющих развитие квантовомеханических систем во

*) Кроме того, аксиома 5 утверждает, что значения квантовых скобок Пуассона для координат и импульсов совпадают с соответствующими значениями классических скобок Пуассона (см. § 25).

времени. Однако, прежде чем делать это, мы проиллюстрируем возможности абстрактной схемы квантовой механики, рассмотрев ее методами задачу о линейном гармоническом осцилляторе.

§ 41. Задача о линейном осцилляторе

Квантовомеханическая задача о линейном гармоническом осцилляторе была решена в т. I, § 158 с использованием уравнения Шредингера и соответствующих граничных условий. Интегрирование этого уравнения выполнялось методом разложения искомой функции в ряд, в результате чего была получена хорошо известная формула для энергетических уровней

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (41.1)$$

Сейчас мы увидим, сколь просто решается эта задача при помощи абстрактного формализма квантовой механики.

Имея в виду общую формулу (40.11), запишем гамильтониан одномерного осциллятора в виде

$$H = \frac{1}{2m} (\mathcal{P}^2 + m^2\omega^2 X^2). \quad (41.2)$$

Чтобы избавиться в последующих выкладках от констант m , \hbar и ω , введем безразмерные переменные

$$x = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} X, \quad p = \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \mathcal{P} \quad (41.3)$$

с соотношением коммутации

$$xp - px = \frac{i}{2} I, \quad (41.4)$$

вытекающим из (40.14) при $j = k = 1$.

Введем новые операторы

$$a = x + ip, \quad a^+ = x - ip. \quad (41.5)$$

У п р а ж н е н и е. Используя (41.4), доказать, что

$$aa^+ - a^+a = I. \quad (41.6)$$

Вычислим произведение a^+a :

$$\begin{aligned} a^+a &= (x - ip)(x + ip) = x^2 - ipx + i xp + p^2 = \\ &= x^2 + p^2 + i(xp - px) = x^2 + p^2 - \frac{1}{2} I = \frac{m\omega}{2\hbar} X^2 + \frac{1}{2m\hbar\omega} \mathcal{P}^2 - \frac{1}{2} I = \\ &= \frac{1}{\hbar\omega} \left[\frac{1}{2m} (\mathcal{P}^2 + m^2\omega^2 X^2) - \frac{\hbar\omega}{2} I \right] = \frac{1}{\hbar\omega} \left(H - \frac{\hbar\omega}{2} I \right), \end{aligned}$$

откуда

$$H = \hbar\omega \left(a^+ a + \frac{1}{2} I \right). \quad (41.7)$$

У п р а ж н е н и е. Используя (41.6) и (41.7), доказать, что

$$H a^+ - a^+ H = \hbar\omega a^+, \quad H a - a H = -\hbar\omega a. \quad (41.8)$$

Покажем, что если $|\psi_E\rangle$ — собственный вектор гамильтониана H с собственным значением E :

$$H|\psi_E\rangle = E|\psi_E\rangle, \quad (41.9)$$

то $a|\psi_E\rangle$ и $a^+|\psi_E\rangle$ являются собственными векторами этого гамильтониана с собственными значениями $E - \hbar\omega$ и $E + \hbar\omega$ соответственно, т. е.

$$H(a|\psi_E\rangle) = (E - \hbar\omega)(a|\psi_E\rangle) \quad (41.10a)$$

и

$$H(a^+|\psi_E\rangle) = (E + \hbar\omega)(a^+|\psi_E\rangle). \quad (41.10б)$$

Используя (41.8), будем иметь

$$\begin{aligned} H(a|\psi_E\rangle) &= (Ha)|\psi_E\rangle = (aH - \hbar\omega a)|\psi_E\rangle = aH|\psi_E\rangle - \hbar\omega a|\psi_E\rangle = \\ &= Ea|\psi_E\rangle - \hbar\omega a|\psi_E\rangle = (E - \hbar\omega)(a|\psi_E\rangle). \end{aligned}$$

Аналогично доказывается утверждение (41.10б).

Из (41.10a), (41.10б) следует, что

$$H\{a^n|\psi_E\rangle\} = (E - \hbar\omega n)\{a^n|\psi_E\rangle\} \quad (41.11a)$$

и

$$H\{(a^+)^n|\psi_E\rangle\} = (E + \hbar\omega n)\{(a^+)^n|\psi_E\rangle\}. \quad (41.11б)$$

Отсюда видно, что мы имеем дело с последовательностью равноудаленных значений энергии с интервалом $\hbar\omega$. С другой стороны, исходный гамильтониан (41.2) является положительно определенным, так что H не может иметь отрицательных собственных значений. (Предлагаем читателю строго доказать это утверждение.)

Но в таком случае из (41.11a) следует существование такого состояния $|\psi_0\rangle$, для которого выполняется соотношение

$$a|\psi_0\rangle = |\theta\rangle. \quad (41.12)$$

Если бы это было не так, то путем применения оператора a мы могли бы получить состояния со сколь угодно большой по модулю отрицательной энергией. Состояние $|\psi_0\rangle$ является состоянием с минимальной энергией. Из (41.7) и (41.12) следует, что

$$H|\psi_0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|\psi_0\rangle, \quad (41.13)$$

т. е. эта минимальная энергия равна

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (41.14)$$

Но в таком случае из соотношения (41.11б) вытекает, что энергетический спектр одномерного гармонического осциллятора определяется формулой

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2),$$

совпадающей с (41.1).

Таким образом, мы видим, что те выкладки, при помощи которых получен нужный результат, являются вполне элементарными — они гораздо проще вычислений, проведенных в т. I, § 158. Приведенный вывод представляет большой теоретический интерес, поскольку он иллюстрирует возможности абстрактной схемы квантовой механики. Мало того, введенные выше операторы a и a^+ играют фундаментальную роль в квантовой теории поля, в частности в теории излучения. Оператор a переводит вектор состояния с энергией E_n в вектор состояния с энергией $E_n - \hbar\omega$, т. е. «убирает» из n -го состояния элементарный квант энергии $\hbar\omega$. Оператор же a^+ , действуя на вектор состояния с энергией E_n , переводит его в вектор состояния с энергией $E_n + \hbar\omega$, т. е. «добавляет» к n -му состоянию квант энергии. Поэтому в квантовой теории поля операторы a и a^+ называются соответственно *оператором уничтожения* и *оператором рождения*.

§ 42. Динамические уравнения квантовой механики

Как уже говорилось в конце § 40, до сих пор мы ограничивались рассмотрением «кинematики» квантовой механики. Перейдем теперь к формулировке уравнений «динамики».

Цель всякой динамической теории состоит в предсказании характеристик системы в момент времени t , если нам известны эти характеристики в некоторый начальный момент времени t_0 . В частности, в квантовой механике по результатам измерений динамических переменных и их средних значений, произведенных в момент t_0 , мы должны уметь предсказывать результаты измерений этих величин в момент t . В этом и заключается квантовомеханический принцип причинности, конкретным воплощением которого должны служить некоторые динамические уравнения, определяющие эволюцию системы во времени.

Общий вид этих уравнений подсказывает нам классическая механика. Здесь изменение во времени динамической переменной F определяется уравнением (26.10)

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \quad (42.1)$$

где $[H, F]$ — классическая скобка Пуассона (25.1). Как подчеркивалось в § 26, в квантовой механике мы все свои расчеты

должны относиться не к самим динамическим переменным, а к их средним значениям. При этом классическую скобку Пуассона следует заменить на квантовую скобку Пуассона (25.9):

$$[H, F] \equiv \frac{i}{\hbar} (HF - FH). \quad (42.2)$$

Учитывая все эти обстоятельства, сформулируем следующую, и последнюю, аксиому квантовой механики.

Аксиома 6. Для любой физической системы изменение среднего значения динамической переменной F в состоянии $|\psi\rangle$ определяется уравнением

$$\frac{d\langle F \rangle_\psi}{dt} = \left\langle \frac{\partial F}{\partial t} \right\rangle_\psi + \langle [H, F] \rangle_\psi, \quad (42.3)$$

где H — гамильтониан этой системы.

Учитывая формулу (40.6) для среднего значения и определение квантовой скобки Пуассона (42.2), запишем уравнение (42.3) в более явной форме:

$$\frac{d\langle \psi | F | \psi \rangle}{dt} = \langle \psi | \frac{\partial F}{\partial t} | \psi \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle \psi | (HF - FH) | \psi \rangle. \quad (42.4)$$

Общеизвестна та фундаментальная роль, которую играют в классической механике законы сохранения, часто заметно облегчающие решение задачи. Аналог подобных интегралов движения имеется и в квантовой механике, причем их наличие, как всегда, связано со свойствами симметрии пространства — времени (см. § 28). Дадим следующее определение. Если среднее значение данной динамической переменной, вычисленное в произвольном состоянии, не зависит от времени, т. е. если для всех векторов $|\psi\rangle$ имеет место равенство

$$\frac{d\langle F \rangle_\psi}{dt} = 0, \quad (42.5)$$

то говорят, что данная динамическая переменная *сохраняется во времени*, или что она является *интегралом движения*. Из (42.3) следует, что для сохранения динамической переменной F необходимо и достаточно, чтобы выполнялось соотношение

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HF - FH) = 0. \quad (42.6)$$

В частности, гамильтониан (энергия) сохраняется в том и только том случае, когда оператор H не зависит явно от времени.

В большинстве случаев операторы динамических переменных не включают время как параметр, так что необходимое и достаточное условие их сохранения сводится к коммутативности оператора F с гамильтонианом:

$$HF - FH = 0. \quad (42.7)$$

Помимо всего прочего, это означает одновременную измеримость сохраняющейся динамической переменной F вместе с энергией.

Таким образом, мы видим, что из сформулированной выше динамической аксиомы вытекают все основные результаты относительно законов сохранения, полученные в § 28.

У п р а ж н е н и е. Показать, что уравнение (42.3) в случае движения частицы вдоль прямой Ox сразу приводит к теоремам Эренфеста (27.7), (27.8).

Уравнение (42.3), являющееся основным динамическим постулатом квантовой механики, допускает несколько различных способов введения зависимости от времени в общую схему квантовой механики. Все эти способы с физической и формальной точек зрения полностью эквивалентны.

1. **Шредингеровская картина.** Можно считать, что во времени меняются векторы состояний, а операторы динамических переменных остаются неизменными, если исключить иногда встречающуюся их явную зависимость от времени, как от параметра, которая в уравнении (42.3) отражена членом с $\frac{\partial F}{\partial t}$. Такая зависимость характерна, например, для гамильтониана частицы, находящейся в нестационарном внешнем поле. Итак, по определению считается, что в шредингеровской картине зависимость средних значений от времени определяется выражениями вида

$$\langle F \rangle_{\Psi}(t) = \langle \Psi(t) | F | \Psi(t) \rangle. \quad (42.8)$$

При этом основной постулат динамики (42.3) удовлетворяется, если изменение во времени векторов состояний $|\Psi(t)\rangle$ описывается *уравнением Шредингера*

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\Psi(t)\rangle. \quad (42.9)$$

Чтобы убедиться в этом, достаточно подставить в формулу производной от среднего значения

$$\frac{d \langle \Psi | F | \Psi \rangle}{dt} = \langle \Psi | \frac{\partial F}{\partial t} | \Psi \rangle + \frac{\partial \langle \Psi |}{\partial t} F | \Psi \rangle + \langle \Psi | F \frac{\partial | \Psi \rangle}{\partial t}$$

выражение для производной $\frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t}$ из уравнения Шредингера (42.9) и выражение для производной $\frac{\partial \langle \Psi |}{\partial t}$ из сопряженного ему уравнения

$$-i\hbar \frac{\partial \langle \Psi(t) |}{\partial t} = \langle \Psi(t) | H.$$

Последнее получается из (42.9) с помощью рецепта, сформулированного в § 36, с учетом эрмитовости гамильтониана H .

Итак, общее уравнение Шредингера, которое было написано в § 21, также содержится в аксиоме 6 со всеми вытекающими отсюда последствиями.

2. Гейзенберговская картина. Можно считать, что во времени меняются операторы динамических переменных, а векторы состояний остаются неизменными. В этом случае мы приходим к гейзенберговской картине, в которой зависимость средних значений от времени, в противоположность (42.8), определяется выражениями вида

$$\langle F \rangle_{\Psi}(t) = \langle \Psi | F(t) | \Psi \rangle. \quad (42.10)$$

Очевидно, что основной постулат динамики (42.3) удовлетворяется, если изменение во времени операторов динамических переменных F описывается *уравнениями Гейзенберга*

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{\partial F(t)}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \{H(t)F(t) - F(t)H(t)\}. \quad (42.11)$$

По форме (42.11) совпадает с уравнением (26.8), полученным в предыдущей главе, однако имеет несколько иной смысл. Последнее представляет собой, по сути дела, определение оператора dF/dt , соответствующего производной динамической переменной F , тогда как в левой части уравнения (42.11) стоит производная по времени от оператора самой величины F .

Можно показать, что описание состояний и динамических переменных в шредингеровской картине связано с описанием состояний и динамических переменных в гейзенберговской картине посредством преобразования, совершенно не меняющего физического содержания теории. Мы не будем останавливаться на доказательстве этого утверждения, отсылая читателя к литературе *).

3. Картина взаимодействия. Наконец, существует промежуточный способ описания эволюции системы во времени — картина взаимодействия, в которой считается, что от времени определенным образом зависят как векторы состояний, так и операторы динамических переменных, и поэтому для средних значений имеем

$$\langle F \rangle_{\Psi}(t) = \langle \Psi(t) | F(t) | \Psi(t) \rangle. \quad (42.12)$$

Картина взаимодействия, предложенная Дираком, физически эквивалентна двум другим картинам. Она широко используется в квантовой теории поля при приближенных расчетах, основанных на методе возмущений.

*) См., например: Давыдов А. С. Квантовая механика. — 2-е изд. — М.: Наука, 1973.

§ 43. Квантовая механика в F -представлении

Как уже отмечалось, при решении конкретных задач удобно переходить от абстрактных векторов состояний $|\psi\rangle$ и операторов динамических переменных F к некоторым совокупностям чисел. В § 40 было сказано, что для этого достаточно выбрать в гильбертовом пространстве некоторый ортонормированный базис и сопоставить векторам совокупности их компонентов, а операторам — совокупности их матричных элементов. Базисы можно выбирать по-разному, в соответствии с чем мы будем получать различные квантовомеханические *представления*.

С физической точки зрения наиболее удобным является базис, образованный собственными векторами линейного самосопряженного оператора F , соответствующего некоторой динамической переменной. Именно в этом смысле говорят о координатном, импульсном, энергетическом и т. д. представлениях в квантовой механике. Мы в дальнейшем будем предполагать, что спектр выбранного оператора F является простым, т. е. не содержит вырожденных собственных значений. Это соответствует тому, что сам оператор F образует полный набор [см. замечание в § 40 перед формулой (40.9)]. Такое предположение мы принимаем исключительно ради упрощения записи формулируемых ниже результатов. Кроме того, будем считать, что спектр оператора F является или чисто дискретным или чисто непрерывным, так как другие случаи нам не встретятся.

Итак, выбираем некоторую определенную динамическую переменную и рассматриваем соответствующий ей линейный эрмитов оператор F . Решим задачу на собственные значения этого оператора:

$$F|f\rangle = f|f\rangle. \quad (43.1)$$

Построим из собственных векторов $|f\rangle$ базис, выбрав его ортонормированным. Это означает, что выполняются условия

$$\langle f' | f'' \rangle = \delta_{f' f''} \quad (43.2a)$$

в случае дискретного спектра, или

$$\langle f' | f'' \rangle = \delta(f' - f'') \quad (43.2b)$$

в случае непрерывного спектра. Кроме того, базис удовлетворяет условию полноты

$$\sum_f |f\rangle \langle f| = 1, \quad (43.3a)$$

или

$$\int |f\rangle \langle f| df = 1. \quad (43.3b)$$

Любой вектор $|\psi\rangle$ можно разложить по базисным ортам:

$$|\psi\rangle = \sum_f \psi_f |f\rangle, \quad (43.4a)$$

или

$$|\psi\rangle = \int \psi_f |f\rangle df, \quad (43.4b)$$

причем в обоих случаях

$$\psi_f = \langle f | \psi \rangle. \quad (43.5)$$

Совокупность чисел ψ_f (дискретная или непрерывная), т. е. компонентов вектора $|\psi\rangle$ в выбранном базисе, определяет этот вектор однозначным образом. Она называется *волновой функцией* состояния ψ в F -представлении.

Произвольному оператору Q , переводящему вектор $|\psi\rangle$ в вектор $|\varphi\rangle$:

$$|\varphi\rangle = Q|\psi\rangle \quad (43.6)$$

сопоставляется в F -представлении матрица

$$Q_{f'f''} = \langle f' | Q | f'' \rangle. \quad (43.7)$$

Она переводит компоненты вектора $|\psi\rangle$ в компоненты вектора $|\varphi\rangle$:

$$\varphi_{f'} = \sum_f Q_{f'f} \psi_f, \quad (43.8a)$$

или

$$\varphi_{f'} = \int Q_{f'f} \psi_f df, \quad (43.8b)$$

т. е. в случае непрерывного спектра матрица (43.7) является фактически ядром интегрального оператора. В своем собственном базисе оператор F представляется диагональной матрицей:

$$F_{f'f''} = f' \delta_{f'f''}, \quad (43.9a)$$

или

$$F_{f'f''} = f' \delta(f' - f''). \quad (43.9b)$$

Действительно, для дискретного спектра, например, имеем

$$F_{f'f''} = \langle f' | F | f'' \rangle = \langle f' | f'' | f'' \rangle = f'' \delta_{f'f''} = f' \delta_{f'f''}.$$

Поэтому про F -представление иногда говорят также как про представление, в котором диагонален оператор F .

Сформулируем теперь задачу на собственные значения оператора Q в F -представлении. Умножая уравнение

$$Q|q\rangle = q|q\rangle$$

слева на $\langle f' |$ и используя условие полноты (43.3), в случае дискретного спектра получим

$$\langle f' | Q | q \rangle = \sum_{f''} \langle f' | Q | f'' \rangle \langle f'' | q \rangle = q \langle f' | q \rangle,$$

т. е.

$$\sum_{f''} Q_{f'f''} q_{f''} = q \cdot q_{f'}, \quad (43.10a)$$

Таким образом, мы приходим к бесконечной системе уравнений, аналогичной системе (37.7), которая была получена в конечномерном пространстве. Аналогично (43.10a) в случае чисто непрерывного спектра оператора F будем иметь уравнение

$$\int Q_{f'f''} q_{f''} df'' = q \cdot q_{f'}, \quad (43.10б)$$

являющееся интегральным уравнением на собственные значения.

Среднее значение наблюдаемой Q в состоянии $|\psi\rangle$ в случае дискретного спектра равно

$$\langle Q \rangle_\psi = \langle \psi | Q | \psi \rangle = \sum_{f, f''} \langle \psi | f' \rangle \langle f' | Q | f'' \rangle \langle f'' | \psi \rangle = \sum_{f, f''} \psi_f^* Q_{f'f''} \psi_{f''},$$

т. е.

$$\langle Q \rangle_\psi = \sum_{f, f''} Q_{f'f''} \psi_f^* \psi_{f''}. \quad (43.11a)$$

В случае непрерывного спектра имеем

$$\langle Q \rangle_\psi = \int Q_{f'f''} \psi_f^* \psi_{f''} df' df''. \quad (43.11б)$$

Эти формулы приобретают особенно простой вид для самого оператора F . Действительно, учитывая (43.9), получим

$$\langle F \rangle_\psi = \sum_i f |\psi_f|^2, \quad (43.12a)$$

или

$$\langle F \rangle_\psi = \int f |\psi_f|^2 df. \quad (43.12б)$$

Согласно аксиоме 3 вероятность обнаружить при измерении динамической переменной F в состоянии $|\psi\rangle$ значение f равна

$$W_\psi(f) = |\langle f | \psi \rangle|^2 = |\psi_f|^2, \quad (43.13)$$

в полном соответствии с формулами (43.12). Отсюда, в частности, становится ясным и физический смысл волновой функции в F -представлении. Аналогичная вероятность для динамической переменной Q дается выражением (в случае дискретного спектра оператора F)

$$W_\psi(q) = |\langle q | \psi \rangle|^2 = \left| \sum_f \langle q | f \rangle \langle f | \psi \rangle \right|^2 = \left| \sum_f q_f \psi_f \right|^2,$$

т. е.

$$W_\psi(q) = \left| \sum_f q_f \psi_f \right|^2. \quad (43.14a)$$

В случае непрерывного спектра имеем для плотности вероятности

$$W_{\psi}(q) = \left| \int q_i^* df \right|^2. \quad (43.146)$$

Часто приходится переходить от одного представления к другому, например от F -представления к G -представлению. Этот переход легко осуществляется путем использования условия полноты. Выведем соответствующие формулы, считая, что спектр оператора F дискретен. Для волновой функции имеем

$$\psi_g = \langle g | \psi \rangle = \sum_f \langle g | f \rangle \langle f | \psi \rangle = \sum_f g_f^* \psi_f,$$

а для матрицы оператора получаем

$$Q_{g'g''} = \langle g' | Q | g'' \rangle = \sum_{f', f''} \langle g' | f' \rangle \langle f' | Q | f'' \rangle \langle f'' | g'' \rangle = \sum_{f', f''} g_{f'}^* g_{f''}'' Q_{f'f''}.$$

Совершенно аналогично выводятся формулы в случае непрерывного спектра оператора F .

Таким образом,

$$\psi_g = \sum_f g_f^* \psi_f, \quad (43.15a)$$

или

$$\psi_g = \int g_f^* \psi_f df, \quad (43.15b)$$

а также

$$Q_{g'g''} = \sum_{f', f''} g_{f'}^* g_{f''}'' Q_{f'f''}, \quad (43.16a)$$

или

$$Q_{g'g''} = \int g_{f'}^* g_{f''}'' Q_{f'f''} df' df''. \quad (43.16b)$$

Мы видим, что для перехода от F - к Q -представлению достаточно знать волновую функцию

$$g_f = \langle f | g \rangle \quad (43.17)$$

в F -представлении состояния, соответствующего собственному вектору оператора G . Она находится путем решения задачи на собственные значения (43.8) для оператора G , сформулированной в F -представлении:

$$\sum_{f'} G_{ff'} g_{f'} = g \cdot g_f \quad (43.18a)$$

в случае дискретного спектра оператора F , или

$$\int G_{ff'} g_{f'} df' = g \cdot g_f \quad (43.18b)$$

в случае непрерывного спектра этого оператора.

Теперь мы проиллюстрируем развитую в этом параграфе общую схему на трех наиболее важных для квантовой механики примерах, рассмотрев координатное, импульсное и энергетическое представления.

§ 44. Координатное представление

Рассмотрим наиболее часто используемое в квантовой механике представление — координатное, или x -представление. Достаточно заметить, что все изложение в предыдущей главе базировалось на выборе именно этого представления. Ради простоты будем считать, что имеется одна частица, которая движется вдоль оси Ox , так что ее положение полностью определяется одной координатой x . Этой координате сопоставляется линейный эрмитов оператор X , который удовлетворяет перестановочному соотношению (40.14), имеющему в данном случае вид

$$X\mathcal{P} - \mathcal{P}X = i\hbar I. \quad (44.1)$$

Из физических соображений ясно, что частица в принципе может находиться в любой точке прямой, т. е. может иметь любую координату x . Это означает, что оператор X должен обладать чисто непрерывным спектром, т. е. уравнение на собственные значения

$$X|x\rangle = x|x\rangle \quad (44.2)$$

имеет решение при любом вещественном x . [Интересно отметить, что сформулированное утверждение можно вывести строго математически, исходя только из перестановочного соотношения (44.1).]

Выбрав в качестве базисных ортов векторы $|x\rangle$, мы и получим *координатное представление*. В силу непрерывности спектра оператора X условия ортонормированности и полноты базиса записываются в виде (43.26) и (43.36), т. е. в нашем случае как

$$\langle x' | x'' \rangle = \delta(x' - x'') \quad (44.3)$$

и

$$\int |x\rangle \langle x| dx = I. \quad (44.4)$$

Состояние в x -представлении описывается непрерывной совокупностью компонентов

$$\psi_x = \langle x | \psi \rangle \equiv \psi(x), \quad (44.5)$$

которую мы в предыдущей главе называли просто *волновой функцией* или *ψ -функцией*.

Произвольному оператору F в координатном представлении соответствует непрерывная матрица

$$F_{x'x''} = \langle x' | F | x'' \rangle. \quad (44.6)$$

В соответствии с (43.8б) на волновую функцию $\psi(x)$ она действует по закону

$$\varphi(x) \equiv \varphi_x = \int F_{xx'} \psi_{x'} dx' \equiv \int F_{xx'} \psi(x') dx'. \quad (44.7)$$

В частности, согласно (43.9б), матрица оператора координаты диагональна:

$$X_{x'x''} = x' \delta(x' - x''). \quad (44.8)$$

Поэтому на волновую функцию она действует следующим образом:

$$\varphi(x) = \int x \delta(x - x') \psi(x') dx' = x \psi(x), \quad (44.9)$$

т. е. просто умножает ее на x , в полном соответствии с формулой (15.1) из предыдущей главы.

Для нахождения матрицы оператора импульса в x -представлении воспользуемся перестановочным соотношением (44.1). Действуя операторами, фигурирующими в его левой и правой частях, на вектор $|x''\rangle$ и умножая результат слева на вектор $\langle x'|$, получим

$$\langle x' | X \mathcal{P} | x'' \rangle - \langle x' | \mathcal{P} X | x'' \rangle = i\hbar \langle x' | x'' \rangle.$$

Воспользовавшись уравнением на собственные значения (44.2) и сопряженным ему уравнением

$$\langle x | X = x \langle x |,$$

а также условием ортонормированности (44.3), будем иметь

$$(x' - x'') \langle x' | \mathcal{P} | x'' \rangle = i\hbar \delta(x' - x''). \quad (44.10)$$

Вспоминая свойство δ -функции (38.4д), заключаем, что решение алгебраического уравнения

$$x f(x) = \delta(x)$$

имеет вид

$$f(x) = -\delta'(x).$$

Поэтому из (44.10) получаем

$$\mathcal{P}_{x'x''} = -i\hbar \delta'(x' - x''). \quad (44.11)$$

Учтем теперь свойство нечетности функции $\delta'(x)$ (38.4г) и основное ее свойство (38.4в). Тогда мы придем к следующему

закону действия оператора импульса на волновую функцию:

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= \int \mathcal{P}_{xx'} \psi_{x'} dx' = -i\hbar \int \delta'(x - x') \psi(x') dx' = \\ &= i\hbar \int \delta'(x' - x) \psi(x') dx' = -i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx},\end{aligned}\quad (44.12)$$

т. е. он сводится (с точностью до множителя) к ее дифференцированию, в полном соответствии с формулой (15.2). Имея в виду (44.12) и основное свойство δ -функции (38.2), матрицу оператора импульса можно записывать также в виде

$$\mathcal{P}_{x'x''} = -i\hbar \delta(x' - x'') \frac{d}{dx'}. \quad (44.13)$$

Как уже неоднократно отмечалось, динамические переменные в квантовой механике, так же как и в классической, можно выразить через координату и импульс. Это означает, что оператор F любой такой переменной должен выражаться через X и \mathcal{P} . Но матрицы последних, как видно из (44.8) и (44.13), содержат в координатном представлении δ -функцию. Поэтому и для матрицы $F_{x'x''}$ любой динамической переменной можно записать

$$F_{x'x''} = \delta(x' - x'') \hat{F}, \quad (44.14)$$

где \hat{F} включает умножения на x' и дифференцирования по этой переменной.

Подставляя в общий закон (43.8б), определяющий закон действия матрицы оператора на волновую функцию, конкретное ее выражение (44.14) и снова учитывая основное свойство δ -функции, можно будет этот закон представить не в матричном, а в дифференциальном виде:

$$\varphi(x) = \hat{F}\psi(x). \quad (44.15)$$

В предыдущей главе мы называли величину F просто оператором данной динамической переменной. Из (44.9) и (44.12) очевидно, что

$$\hat{X} = x, \quad \hat{\mathcal{P}} = -i\hbar \frac{d}{dx}. \quad (44.16)$$

Эти конкретные выражения для операторов координаты и импульса, действующих в гильбертовом пространстве ψ -функций, совпадают с их выражениями (15.1) и (15.2).

Среднее значение (43.11б) динамической переменной F в состоянии $|\psi\rangle$, используя (44.14), запишем в координатном представлении как

$$\langle F \rangle_\psi = \int \psi^*(x) \hat{F}\psi(x) dx. \quad (44.17)$$

Этот результат совпадает в рассматриваемом случае с общим выражением (17.6) для среднего значения, полученным в гл. II.

Согласно (43.13) плотность вероятности обнаружить частицу в точке прямой с координатой x равна

$$W_{\psi}(x) = |\psi(x)|^2, \quad (44.18)$$

откуда становится ясным физический смысл ψ -функции, подробно обсуждавшийся в § 13.

Наконец, вычисляя по общей формуле (43.14б) вероятность получить при измерении динамической переменной F в состоянии $|\psi\rangle$ ее значение f , будем иметь

$$W_{\psi}(f) = \left| \int \psi_f^*(x) \psi(x) dx \right|^2, \quad (44.19)$$

и мы тем самым возвращаемся к одному из основных результатов, полученных в § 17.

В заключение этого параграфа вычислим собственные функции операторов координаты и импульса в x -представлении. Для первого из них уравнение на собственные значения записывается как

$$x\psi_{x_0}(x) = x_0\psi_{x_0}(x), \quad \text{или} \quad (x - x_0)\psi_{x_0}(x) = 0. \quad (44.20)$$

Учитывая, что, согласно свойству (38.4б) δ -функции,

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

сразу получаем

$$\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0). \quad (44.21)$$

Уравнение на собственные значения оператора импульса в x -представлении имеет вид

$$-i\hbar \frac{d\psi_p(x)}{dx} = p\psi_p(x).$$

При любом вещественном p оно имеет решение в виде плоской волны

$$\psi_p(x) = Ae^{\frac{i}{\hbar}px}.$$

Определяя константу A из условия нормировки (43.2б), которое в рассматриваемом случае записывается как

$$\langle p' | p'' \rangle = \int \langle p' | x \rangle \langle x | p'' \rangle dx = \int \psi_{p'}^*(x) \psi_{p''}(x) dx = \delta(p' - p''),$$

получим

$$|A|^2 \int e^{\frac{i}{\hbar}(p'' - p')x} dx = \delta(p' - p'').$$

Учитывая разложение δ -функции в интеграл Фурье (38.7), а также свойство ее четности (38.4а), будем иметь

$$|A|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar}.$$

Вспоминая теперь, что ψ -функция определена с точностью до множителя, модуль которого равен единице, можно положить

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}},$$

так что собственная функция оператора импульса, отвечающая его собственному значению p , равна

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p x}. \quad (44.22)$$

Эта функция нормирована условием (43.26), соответствующим случаю непрерывного спектра.

§ 45. Импульсное представление

При решении конкретных задач иногда оказывается полезным *импульсное представление*, базис в котором образуют собственные векторы $|p\rangle$ оператора импульса:

$$\mathcal{P}|p\rangle = p|p\rangle. \quad (45.1)$$

Так же, как и в случае координаты, спектр оператора импульса является чисто непрерывным, так что условия ортонормированности и полноты базиса записываются в виде

$$\langle p' | p'' \rangle = \delta(p' - p'') \quad \text{и} \quad \int |p\rangle \langle p| dp = I. \quad (45.2)$$

В p -представлении состояния описываются волновыми функциями

$$\psi_p = \langle p | \psi \rangle \equiv \tilde{\psi}(p). \quad (45.3)$$

Квадрат модуля такой функции определяет плотность вероятности получить при измерении импульса частицы в данном состоянии значение p .

Рассуждая точно так же, как в предыдущем параграфе, мы увидим, что операторы координаты и импульса, действующие на волновую функцию в p -представлении, имеют вид

$$\tilde{X} = i\hbar \frac{d}{dp}, \quad \tilde{P} = p. \quad (45.4)$$

Как мы видели в конце § 43, переход от координатного к импульсному представлению осуществляется посредством общих формул (43.156) и (43.166) с помощью собственных функций оператора \mathcal{P} , вычисленных в x -представлении:

$$\tilde{\psi}(p) \equiv \langle p | \psi \rangle = \int \langle p | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int \psi_p^*(x) \psi(x) dx \quad (45.5a)$$

и

$$F_{p'p''} = \langle p' | F | p'' \rangle = \int \langle p' | x' \rangle \langle x' | F | x'' \rangle \langle x'' | p'' \rangle dx' dx'' = \\ = \int \psi_{p'}^*(x') F_{x'x''} \psi_{p''}(x'') dx' dx'' \quad (45.56)$$

соответственно.

Учитывая, что эти собственные функции даются формулой (44.22), получим, что волновая функция $\tilde{\psi}(p)$ в p -представлении выражается через волновую функцию $\psi(x)$ в x -представлении соотношением

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} px} dx, \quad (45.6)$$

т. е. посредством обычного преобразования Фурье.

Предоставляем читателю в качестве чрезвычайно полезного самостоятельного упражнения убедиться с помощью формулы (45.56) в том, что операторы координаты и импульса имеют в p -представлении вид (45.4).

В качестве изящного примера применения p -представления решим следующую задачу: определить распределение вероятностей различных значений импульса в n -м стационарном состоянии линейного гармонического осциллятора.

Как мы видели в т. I, § 159, нормированная волновая функция такого состояния в x -представлении имеет вид

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\sqrt{m\omega}}{\sqrt{\pi\hbar} 2^n n!} \right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right). \quad (45.7)$$

Согласно общей формуле (44.19) искомое распределение вероятностей будет таким:

$$W_n(p) = \left| \int \psi_p^*(x) \psi_n(x) dx \right|^2, \quad (45.8)$$

где $\psi_n(x)$ дается формулой (45.7), а $\psi_p(x)$ — формулой (44.22). Вычисление этого интеграла является весьма трудоемким делом и требует хорошего знания свойств полиномов Эрмита. Замечая, однако, что под знаком модуля в (45.8) стоит волновая функция $\psi_n(p)$ n -го стационарного состояния в импульсном представлении, можно поступить следующим образом.

Запишем уравнение Шредингера для осциллятора

$$\frac{\mathcal{P}^2}{2m} |\psi_n\rangle + \frac{m\omega^2}{2} X^2 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

в импульсном представлении, подставляя в него выражения (45.4) для операторов координаты и импульса:

$$\frac{p^2}{2m} \tilde{\psi}_n(p) - \frac{m\omega^2}{2} \hbar^2 \frac{d^2 \tilde{\psi}_n(p)}{dp^2} = E_n \tilde{\psi}_n(p). \quad (45.9)$$

Если сравнить это дифференциальное уравнение с уравнением осциллятора в x -представлении:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_n(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi_n(x) = E_n \psi_n(x),$$

то мы увидим, что с точностью до переобозначения коэффициентов

$$\frac{m\omega^2}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2m}, \quad \text{т. е. } \omega \leftrightarrow \frac{1}{m},$$

они совпадают. Поэтому, учитывая (45.7), можно сразу записать нормированное решение уравнения (45.9):

$$\tilde{\psi}_n(p) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi m \omega \hbar} 2^n n!} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2m\omega\hbar} p^2} H_n \left(\sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} p \right). \quad (45.10)$$

Но квадрат модуля этой волновой функции, как сказано выше, и определяет искомое распределение вероятностей импульсов, так что мы получаем нужный результат:

$$W_n(p) = |\tilde{\psi}_n(p)|^2 = \frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi m \omega \hbar}} e^{-\frac{p^2}{m\omega\hbar}} H_n^2 \left(\frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right), \quad (45.11)$$

не вычисляя чрезвычайно сложного интеграла (45.8).

§ 46. Энергетическое представление

Обратимся теперь к уравнению Шредингера (42.9):

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\Psi(t)\rangle. \quad (46.1)$$

Если гамильтониан H явно от времени не зависит, то это уравнение можно решать методом разделения переменных. Рассуждая точно так же, как в § 21, мы получим, что оно имеет следующую систему частных решений:

$$|\Psi_E(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} |\psi_E\rangle, \quad (46.2)$$

где векторы $|\psi_E\rangle$ от времени уже не зависят. Как вектор $|\Psi_E(t)\rangle$, так и вектор $|\psi_E\rangle$ является собственным вектором гамильтониана с собственным значением E :

$$H |\Psi_E(t)\rangle = E |\Psi_E(t)\rangle \quad (46.3a)$$

и

$$H |\psi_E\rangle = E |\psi_E\rangle. \quad (46.3b)$$

Ввиду явно выделенной роли гамильтониана в квантовой механике, здесь часто бывает удобным использование *энергетического представления*, базис в котором образуют собственные

векторы $|\psi_E\rangle$ этого оператора. Особенно полезным оно оказывается в тех случаях, когда спектр гамильтониана чисто дискретный, что в дальнейшем и будет предполагаться. Кроме того, мы будем считать, что каждое собственное значение является невырожденным.

Обозначим собственный вектор $|\psi_{E_n}\rangle$ гамильтониана, соответствующий n -му собственному значению E_n , ради краткости просто через $|n\rangle$:

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (46.4)$$

Тогда условия ортонормированности и полноты базиса в энергетическом представлении будут записываться в виде

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn} \quad (46.5)$$

и

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = I. \quad (46.6)$$

Любое состояние в энергетическом представлении описывается совокупностью компонентов

$$\langle n|\Psi(t)\rangle \equiv c_n(t), \quad (46.7)$$

которая является волновой функцией этого состояния в выбранном представлении. Операторам динамических переменных сопоставляются матрицы

$$F_{mn} = \langle m|F|n\rangle, \quad (46.8)$$

которые не зависят от времени. Согласно (43.9а) матрица самого гамильтониана будет диагональной:

$$H_{mn} = E_n\delta_{mn}. \quad (46.9)$$

Перепишем уравнение Шредингера (46.1) в энергетическом представлении. Для этого умножим его слева скалярно на $\langle n|$ и воспользуемся в правой части условием полноты (46.6):

$$i\hbar \frac{\partial \langle n|\Psi(t)\rangle}{\partial t} = \langle n|H|\Psi(t)\rangle = \sum_m \langle n|H|m\rangle \langle m|\Psi(t)\rangle.$$

Вводя обозначения (46.7), (46.8) и учитывая диагональность матрицы гамильтониана (46.9), уравнение Шредингера можно будет представить в совсем простом виде:

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = E_n c_n(t). \quad (46.10)$$

Оно имеет решение

$$c_n(t) = c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (46.11)$$

Состояние, волновая функция которого имеет лишь один ненулевой компонент $c_n(t)$, обладает определенной энергией, т. е.

является *стационарным* в смысле § 24. Его зависимость от времени полностью определяется экспоненциальным множителем.

В соответствии с общей формулой (43.11a), среднее значение динамической переменной F в состоянии $|\Psi(t)\rangle$ равно

$$\langle F \rangle_{\Psi} = \sum_{m,n} F_{mn} c_m^*(t) c_n(t). \quad (46.12)$$

Для самого гамильтониана это выражение приобретает особенно простой вид:

$$\langle H \rangle_{\Psi} = \sum_n E_n |c_n(t)|^2 = \sum_n E_n |c_n(0)|^2, \quad (46.13)$$

где при переходе к последней форме записи использовано соотношение (46.11). Таким образом, среднее значение энергии не зависит от времени, как это и должно быть, поскольку она является сохраняющейся величиной.

Как показывает общая формула (43.13), вероятность получить при измерении энергии в состоянии $|\Psi(t)\rangle$ ее значение E_n равна

$$W_{\Psi}(E_n) = |c_n(t)|^2 = |c_n(0)|^2, \quad (46.14)$$

откуда становится ясным физический смысл волновой функции данного состояния в энергетическом представлении.

Иногда приходится иметь дело с матрицами операторов F , вычисленными в базисе, который образуют зависящие от времени векторы типа (46.2):

$$|n(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle. \quad (46.15)$$

В этом случае матрица

$$F_{mn}(t) = \langle m(t) | F | n(t) \rangle \quad (46.16)$$

также является функцией времени. Очевидно, что

$$F_{mn}(t) = F_{mn} e^{i\omega_{mn}t}, \quad (46.17)$$

где матричные элементы F_{mn} определяются формулой (46.8) и не зависят от времени, а

$$\omega_{mn} \equiv \frac{E_m - E_n}{\hbar}. \quad (46.18)$$

Величину ω_{mn} называют «частотой перехода» между состояниями $|m\rangle$ и $|n\rangle$. Дифференцируя (46.17) по времени, получим

$$\frac{dF_{mn}(t)}{dt} = i\omega_{mn} F_{mn}(t) \quad (46.19)$$

и

$$\frac{d^2 F_{mn}(t)}{dt^2} = -\omega_{mn}^2 F_{mn}(t). \quad (46.20)$$

Такого рода формализм вместе с перестановочным соотношением для матриц координаты и импульса был тем фундаментом, на котором Борн, Гейзенберг и Йордан построили в 1925 г. первую замкнутую схему квантовой теории — «матричную механику».

В заключение этого параграфа покажем, как осуществляется переход от координатного к энергетическому представлению. Согласно общей формуле (43.156) для волновой функции имеем

$$c_n(t) = \int \psi_n^*(x) \Psi(x, t) dx, \quad (46.21)$$

где $\psi_n(x)$ — собственная функция гамильтониана \hat{H} , действующего в пространстве функций $\psi(x)$ координатного представления:

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x). \quad (46.22)$$

Для матрицы оператора F (43.166) дает

$$F_{mn} = \int \psi_m^*(x) F_{xx'} \psi_n(x') dx dx',$$

или, учитывая (44.14),

$$F_{mn} = \int \psi_m^*(x) \hat{F} \psi_n(x) dx. \quad (46.23)$$

Тем самым общий формализм, развитый в данной главе, приводит нас ко всем основным соотношениям квантовой механики *).

*) См., например: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — 3-е изд. — М.: Наука, 1974. В частности, энергетическое представление рассмотрено в § 11 этой книги.

ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

§ 47. Общие свойства одномерного движения

В главе XI первого тома мы рассмотрели ряд простейших задач, решаемых при помощи уравнения Шредингера. Все эти задачи относились к одномерным движениям, т. е. к движениям в полях, в которых потенциальная энергия зависит только

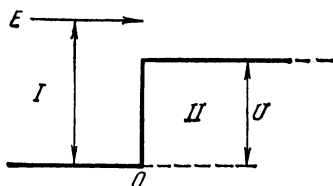


Рис. 10.

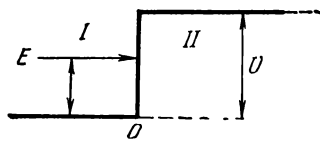


Рис. 11.

от одной координаты x . В этих задачах и характер поля с целью упрощения расчетов также выбирался предельно схематизированным. Например, решалась задача о переходе из одного полупространства к примыкающему к нему другому, причем в обоих полупространствах потенциальная энергия постоянна. В этом случае на границе областей потенциальная энергия изменяется скачком и «кривая» зависимости потенциальной энергии от координаты x обращается в ломаную линию, представленную на рис. 10 и 11. Граница между двумя областями в таком поле в квантовой механике называется «потенциальным барьером».

Наряду со случаем, когда такой барьер разделяет две области, ограниченные только с одной стороны, и каждая характеризуется своим постоянным значением потенциала, мы рассмотрели случай барьера конечной ширины, т. е. поля, которое разбивается на три области, причем в области II, имеющей конечную ширину, потенциал $U_{II} > U_I$ и $U_{II} > U_{III}$. Наконец, мы рассмотрели противоположный случай, т. е. потенциальный ящик или «потенциальную яму», когда $U_{II} < U_I$ и $U_{II} < U_{III}$, причем для максимального упрощения задачи предположили, что барьеры, отделяющие область II от области I и III, бесконечно высоки в случае «ящика», а «яма» бесконечно глубока. Другими словами, мы предположили, что это поле имеет такой

характер, что «классическая» частица, движущаяся в нем (т. е. частица, подчиняющаяся законам классической механики), ни при какой энергии не может выйти за пределы области II.

Не повторяя вычислений, полностью приведенных в гл. XI, т. I, мы напоминаем для удобства читателя (рис. 10 и 11) основные результаты, которые отличают поведение квантовой частицы от классической в описанных полях. На границе областей, разделяемых простым барьером, поведение квантовой частицы существенно зависит от соотношения между полной энергией E частицы в области I и потенциалом области II. В случае, когда $E < U$, классическая частица, падающая на барьер, отражается точно на барьере и не проникает в область II, так как для этого у нее не хватает энергии. Напротив, квантовая частица проникает на некоторое расстояние в «запрещенную» область II и только затем поворачивает обратно, вновь переходя в область I, так что полный коэффициент отражения и в этом случае равен единице.

Если $E > U$, то классическая частица с достоверностью проходит над барьером в область II и беспрепятственно движется там дальше с соответственно уменьшенной кинетической энергией $E - U$. Квантовая же частица и в этом случае имеет определенную вероятность отразиться и определенную вероятность пройти дальше.

Наконец, в случае барьера конечной ширины при $E < U$ наиболее замечательное свойство квантовых частиц состоит в конечной вероятности прохождения частицы *сквозь* запрещенную область, где ее полная энергия меньше потенциальной, т. е. кинетическая энергия отрицательна. Такие переходы в квантовой механике называются «туннельными».

Что касается случая квантовой частицы, запертой в ящике с бесконечно высокими стенками (или, что то же самое, в бесконечно глубокой потенциальной яме), то особенность в этом случае состоит в том, что ограничение области совободного движения частицы достаточно для возникновения *квантованных* уровней энергии, хотя потенциал в этой области может оставаться равным нулю.

В настоящей главе мы покажем, что все эти своеобразные особенности сохраняются при одномерном движении в полях с менее схематизированными свойствами, хотя уравнение Шредингера в этих более общих случаях может точно и не решаться. В частности, в любом поле, которое характеризуется только тем, что частица «заперта» в нем, т. е. ее полная энергия E меньше потенциальной U вне некоторой области (финитное движение), *частица должна обладать невырожденными уровнями энергии*. Это свойство, на которое нам придется ссылаться в дальнейшем, для одномерного движения можно легко

доказать, не прибегая к решению уравнения Шредингера. Пусть ψ_1 и ψ_2 будут решениями одномерного уравнения Шредингера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \{E - U(x)\} \psi = 0,$$

и предположим, что решения эти вырождены, т. е. что оба они соответствуют одному и тому же уровню энергии E . В таком случае

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{2m}{\hbar^2} (U - E) = \frac{\psi_2''}{\psi_2}.$$

Отсюда

$$\psi_1''\psi_2 - \psi_2''\psi_1 = 0.$$

Интегрируя, получаем

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_2'\psi_1 = \text{const.}$$

Так как при $x = \infty$ $\psi_1 = \psi_2 = 0$, то $\text{const} = 0$ и

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_2'\psi_1 = 0,$$

откуда

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2}.$$

Интегрируя еще раз, находим

$$\psi_1 = \text{const} \psi_2,$$

откуда следует, что обе волновые функции по-существу совпадают, так что уровень энергии является невырожденным.

В следующих параграфах мы рассмотрим два случая одномерного движения. Первый случай — движение частицы в потенциальной яме конечной глубины, т. е. случай финитного движения, и второй — случай свободного движения квантовой частицы. В первом случае уравнение Шредингера приведет нас к дискретным уровням энергии, в предельном случае переходящим в уровни бесконечно глубокой ямы. Согласно только что доказанной теореме эти уровни не вырождены. Во втором — энергия распределяется непрерывно и уровни двукратно вырождены. Наконец, в заключение на примере одномерного движения мы покажем при помощи приближенного метода Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна, что между классической механикой, квантованием движения по Бору — Зоммерфельду и квантовой механикой существует непрерывный переход.

§ 48. Потенциальный ящик

В качестве простого примера задачи, приводящей к дискретным значениям энергии, рассмотрим движение в поле, потенциал которого представлен на рис. 12, т. е. в «потенциальном

ящике» конечной глубины. Предположим, что частица, связанная внутри ящика, обладает некоторой энергией E . Для связанной частицы $U_0 > E$, и поскольку нулевое значение потенциальной энергии произвольно, мы выберем его так, чтобы отсчет энергии можно было вести от «дна» ящика. Для поля, изображенного на рис. 12, все пространство можно разбить на следующие три области:

$$U(x) = \begin{cases} U_0, & x < -a, \\ 0, & -a < x < a, \\ U_0, & x > a. \end{cases}$$

Таким образом, задача сводится к решению одномерного уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U\psi = E\psi \quad (48.1)$$

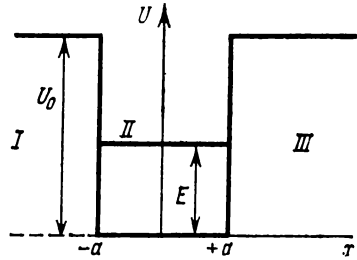


Рис. 12. Схема потенциального ящика конечной глубины.

для поля, заданного значениями потенциальной энергии, соответствующими рис. 12, причем из возможных решений должны быть выбраны те, которые подчиняются стандартным условиям непрерывности и конечности во всем пространстве.

В области II $U = 0$, и уравнение (48.1) принимает вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0.$$

Вводя обозначение

$$\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} = k, \quad (48.2)$$

приводим уравнение Шредингера к виду

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0. \quad (48.3)$$

Его частные решения

$$\psi = \cos kx, \quad \sin kx$$

для частицы, подчиняющейся классической механике, представляют гармонические колебания. В соответствии с этим мы будем называть такие решения осцилляторными.

В областях I и III, где $U = U_0 > E$, мы введем обозначение

$$\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E)} = \kappa \quad (48.4)$$

и перепишем уравнение (48.1) с этим обозначением:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \kappa^2\psi = 0. \quad (48.5)$$

Решения в этом случае имеют экспоненциальный характер

$$\psi = e^{\pm kx}. \quad (48.6)$$

Для удовлетворения стандартных условий решения должны убывать при безграничном возрастании $|x|$. Поэтому в области I, где $x < 0$, в (48.6) следует взять верхний знак, а в области III ($x > 0$) — нижний. Следует сразу обратить внимание на то, что частица, подчиняющаяся классической механике, за пределы ящика выйти не может ввиду того, что там ее потенциальная энергия превышает полную, и частица неспособна преодолеть барьер (ср. с соображениями по поводу задачи о барьерах, т. I, § 153). Поэтому для классической частицы, находящейся внутри ящика, точки с координатами $x = a$ и $x = -a$ являются точками поворота в колебательном движении. Напротив, для «квантовой» частицы имеется определенная вероятность быть обнаруженной вне пределов ящика. Как показывает решение (48.6), эта вероятность, равная $|\psi|^2 dx$ при $x < -a$ и $x > a$, экспоненциально убывает, но она не равна нулю при условии, что U_0 — высота стенок ящика — имеет конечную величину. С этим характерным квантовым свойством микрочастиц — проникать в области, запрещенные для классических частиц, — мы уже встретились в цитированном § 153 первого тома; там же было разъяснено, почему это странное с точки зрения классической физики свойство микрочастиц не противоречит закону сохранения энергии.

Мы получили решения уравнения Шредингера для каждой из трех областей. Теперь мы должны «сшить» эти решения на границе областей так, чтобы ψ -функция представлялась во всем пространстве непрерывной и гладкой кривой. Чтобы кривая была непрерывной, *осциллирующие* решения при $x = a$ и $x = -a$ должны совпадать с экспоненциальными, а чтобы кривая была гладкой, должны совпадать также и первые производные функции в «точках поворота». Сразу ясно, что эти требования одновременно могут быть удовлетворены только в некоторых особых случаях.

Найдем сначала условия непрерывности. Очевидно, прежде всего, что вследствие симметрии поля достаточно найти эти условия на одной из границ. Выберем с этой целью границу областей II и III. Далее отметим, что так как

$$\cos(-\alpha) = \cos \alpha, \quad \sin(-\alpha) = -\sin \alpha,$$

то в области II решения принадлежат к двум различным типам: одни представляются четной функцией, другие — нечетной. Рассмотрим сначала случай четного решения:

$$\psi_{II} = A \cos kx, \quad (48.7)$$

где A — нормирующая постоянная. Для соблюдения требования конечности при $x \rightarrow \infty$ в области III решение должно представляться экспоненциально убывающей функцией

$$\psi_{III} = B e^{-\kappa x}, \quad (48.8)$$

где B , как и A , — нормирующая постоянная. Условие непрерывности требует, чтобы при $x = a$ имело место равенство

$$A \cos ka = B e^{-\kappa a}. \quad (48.9)$$

Однако даже при соблюдении этого условия производная функции при $x = a$, вообще говоря, претерпевает разрыв. Чтобы при переходе из одной области в другую функция изменялась гладко, должны быть равны также производные

$$\left(\frac{d\psi_{II}}{dx} \right)_{x=a} = \left(\frac{d\psi_{III}}{dx} \right)_{x=a}. \quad (48.10)$$

Можно было бы записать это условие в явном виде и решить полученное уравнение совместно с (48.9). Однако мы получим результат гораздо быстрее, если примем во внимание, что логарифм ψ и его первая производная непрерывны и ограничены, если непрерывна и ограничена ψ .

Имея это в виду, можно сначала прологарифмировать обе части формулы (48.9), а потом продифференцировать. Постоянные A и B при этом исключаются. К тому же результату мы придем, если сразу потребуем непрерывность на границе областей логарифмической производной, т. е. $\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dx}$. Итак, из условия

$$\left(\frac{1}{\psi_{II}} \frac{d\psi_{II}}{dx} \right)_{x=a} = \left(\frac{1}{\psi_{III}} \frac{d\psi_{III}}{dx} \right)_{x=a},$$

принимая во внимание (48.8), (48.9) и (48.10), получаем

$$k \operatorname{tg} ka = \kappa. \quad (48.11)$$

Читателю предоставляется аналогичным способом убедиться в том, что в случае, когда ψ_{II} выражается нечетной функцией $\psi_{II} = A' \sin kx$, условия конечности и непрерывности приводят к требованию *)

$$k \operatorname{ctg} ka = -\kappa. \quad (48.12)$$

Выпишем теперь формулу (48.11) в явном виде, принимая во внимание выражения k и κ из (48.2) и (48.4). Получим

$$\left(\frac{2m}{\hbar^2} E \right)^{1/2} \operatorname{tg} \left(\frac{2m}{\hbar^2} E a^2 \right)^{1/2} = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) \right]^{1/2} \quad (48.13)$$

*) Так как потенциальная энергия в данном случае — четная функция, то стационарные состояния должны обладать определенными значениями четности (см. § 30). Поэтому и можно отдельно рассматривать четные и нечетные решения. (Прим. ред.)

Так как единственная величина, которой мы здесь можем распорядиться, есть энергия E , то соблюдение условия (48.13) возможно только при определенных значениях E . Аналогично, соблюдение условия (48.12) приведет к другим, но также избранным значениям энергии, а оба условия (48.12) и (48.13) приводят к дискретному спектру уровней энергии частицы, запертой в потенциальном ящике со стенками конечной высоты (или, что то же самое, в потенциальной яме конечной глубины). Еще раз подчеркнем, что этот важный вывод получился только в результате подчинения решений уравнения Шредингера стандартным условиям конечности и непрерывности.

Уравнения (48.11) и (48.12) являются трансцендентными уравнениями относительно E . Они могут быть решены графически. Опишем следующий простой способ решения, обратившись сначала к уравнению (48.11). Введем обозначения

$$\xi = ka, \quad \eta = \kappa a. \quad (48.14)$$

Умножая обе части (48.11) на a , получаем в новых обозначениях

$$\xi \operatorname{tg} \xi = \eta. \quad (48.15)$$

Далее из (48.14), (48.2) и (48.4) находим

$$\xi^2 + \eta^2 = a^2(k^2 + \kappa^2) = \left[\frac{2m}{\hbar^2} a^2 (U_0 - E) + \frac{2m}{\hbar^2} a^2 E \right] = \frac{2mU_0 a^2}{\hbar^2}. \quad (48.16)$$

Это — уравнение окружности в координатах ξ и η с радиусом $\left(\frac{2m}{\hbar^2} U_0 a^2 \right)^{1/2}$. Искомые уровни энергии получаются из точек пересечения кривой $\eta = \xi \operatorname{tg} \xi$ с окружностью указанного радиуса. На рис. 13 приведено соответствующее построение для трех значений $U_0 a^2$. Первым двум значениям соответствуют по одной точке пересечения в первом квадранте (ξ и η могут принимать только положительные значения!), а третьему — две точки пересечения.

Уравнение (48.12) для случая нечетных решений в области II приведет в новых обозначениях к условию

$$-\xi \operatorname{ctg} \xi = \eta. \quad (48.17)$$

Соответствующие значения энергии получим, решая графически это уравнение совместно с уравнением окружности (48.16). Построение, приведенное на рис. 14, показывает, что для $U_0 a^2 = \hbar^2/2m$ пересечение отсутствует, а для следующих двух имеется по одному пересечению. Итак, для трех последовательных значений $U_0 a^2$ получаем соответственно, что имеется один, два и три уровня энергии.

В т. I, § 156 мы рассмотрели задачу о частице в потенциальном ящике с бесконечно высокими или, иначе, идеально твердыми стенками ($U_0 \rightarrow \infty$). Мы показали, что для частицы

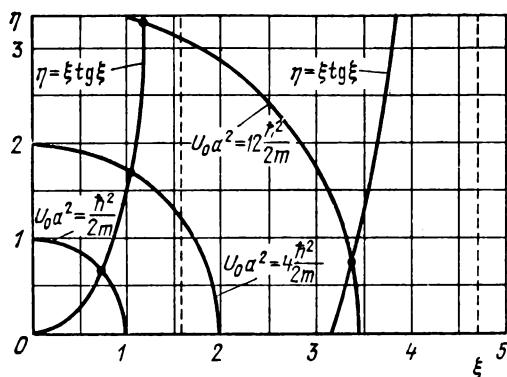


Рис. 13. Графическое решение уравнения (48.11).

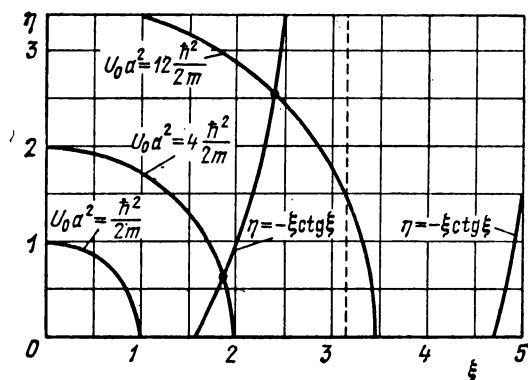


Рис. 14. Графическое решение уравнения (48.12).

в этих условиях имеется бесконечное число уровней энергии, выражаемых формулой

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (48.18)$$

Для контроля наших результатов покажем, что формулы (48.12) и (48.13) в предельном случае $U_0 \rightarrow \infty$ переходят в формулу (48.18).

Формула (48.11) дает

$$\operatorname{tg} ka = \frac{\kappa}{k} = \sqrt{\frac{U_0 - E}{E}}. \quad (48.19)$$

При $U_0 \rightarrow \infty$ правая часть этой формулы стремится к ∞ . Это значит, что в пределе

$$ka = n \frac{\pi}{2} \quad (n - \text{нечетное}),$$

откуда, принимая во внимание выражение для k (48.2), получаем

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (n - \text{целое нечетное}).$$

Из формулы (48.12) для случая нечетной ψ -функции аналогичным способом легко найдем

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (n - \text{целое четное}).$$

Следовательно, вообще

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Видим, что получился результат, совпадающий с формулой (48.18), полученной непосредственно для случая идеально твердых стенок.

§ 49. Свободная частица

Одной из простейших и вместе с тем поучительных задач квантовой механики является задача о свободной частице, т. е. об одной частице, движущейся в отсутствие действия сил в направлении, которое мы примем за ось x . Так как по условию силы отсутствуют, то потенциальная энергия $U = \text{const}$ и мы можем принять ее равной нулю. Функция Гамильтона классической механики состоит в этом случае из одной кинетической энергии

$$H = \frac{p^2}{2m}. \quad (49.1)$$

Соответствующий (49.1) оператор Гамильтона получим, имея в виду, что при выбранной оси координат $p = p_x$, и оператор импульса будет

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}, \quad (49.2)$$

а оператор Гамильтона

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (49.3)$$

Уравнение Шредингера в этом случае принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi. \quad (49.4)$$

Частные решения этого уравнения, очевидно, таковы:

$$\psi_{1,2} = e^{\pm i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x}. \quad (49.5)$$

Эти решения удовлетворяют стандартным условиям конечности и непрерывности во всем пространстве при любых положительных значениях E (ср. § 8):

$$E > 0. \quad (49.6)$$

Таким образом, спектр собственных значений энергии в данном случае сплошной, в отличие от дискретного спектра в примере, рассмотренном в предыдущем параграфе.

Непосредственной проверкой, а именно, подставляя функции ψ_1 и ψ_2 (49.5) в уравнение для собственных функций оператора энергии (49.4), убеждаемся, что обеим этим функциям соответствует одно и то же значение энергии E . Это показывает, что мы здесь имеем дело с вырождением, а именно — с двукратным вырождением. Чтобы понять физический смысл этого вырождения, мы прежде всего проверим, не являются ли в данном случае собственные функции оператора энергии также и собственными функциями оператора импульса. Заметим прежде всего, что, поскольку при выбранных условиях энергия есть просто кинетическая энергия $\frac{1}{2} mv^2$, то

$$\sqrt{2mE} = mv = p.$$

Имея это в виду, выполняем проверку, пользуясь выражением оператора импульса (49.2):

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_1}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{i \frac{p}{\hbar} x} = p \psi_1,$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_2}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{-i \frac{p}{\hbar} x} = -p \psi_2.$$

Мы видим, что собственные функции оператора энергии на самом деле являются также и собственными функциями оператора импульса, но одной из них соответствует собственное значение $+p$, а другой — собственное значение $-p$. Таким образом, вырождение собственных функций оператора энергии связано здесь с неопределенностью направления прямолинейного движения свободной частицы.

Рассмотрим теперь еще одно важное свойство собственных функций со сплошным спектром. Функции $e^{i \frac{p}{\hbar} x}$ удовлетворяют требованию конечности для всех значений x от $-\infty$ до $+\infty$, однако они не удовлетворяют требованию квадратичной

интегрируемости, так как

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{p}{\hbar} x} e^{-i \frac{p}{\hbar} x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \rightarrow \infty.$$

Отсюда следует, что эти функции нельзя нормировать обычным способом.

Оказывается, что такое затруднение встречается во всех случаях, когда оператор имеет сплошной спектр собственных значений.

Это различие между собственными функциями сплошного и дискретного спектров очень характерно. В случае дискретного спектра мы имеем ряд функций, которые можно перенумеровать как ψ_1, ψ_2, \dots , и им соответствует дискретный ряд собственных значений $\lambda_1, \lambda_2, \dots$. В случае же сплошного спектра собственная функция $\psi(x, \lambda)$ зависит от непрерывно меняющегося параметра λ [см., например, формулу (49.5), где таким непрерывно меняющимся параметром является $p = \sqrt{2mE}$]. Такого рода функцию для одного определенного значения λ нельзя сопоставлять с функциями дискретного спектра. Это соответствует тому факту, что безграничная волна, описываемая формулой (49.5), есть математическая абстракция, подобно тому как математической абстракцией является строго монохроматическая волна. Реальная же квазимонохроматическая волна (см. т. I, § 135) есть своего рода волновой пакет, образованный суперпозицией монохроматических волн с непрерывно меняющимся в определенном интервале волновым числом. Аналогично этому в реальных физических условиях никогда не приходится иметь дело с частицами, положение которых неопределенно в интервале от $-\infty$ до $+\infty$, но можно утверждать, что частица находится где-то на отрезке ограниченной длины. Волновая функция, описывающая поведение такой частицы, ограничена в пространстве. Подобную волну можно получить как результат суперпозиции ряда безграничных волн, которые за пределами определенного отрезка друг друга погашают вследствие интерференции, т. е. эта волна является волновым пакетом. Математически такой пакет представляется интегралом, распространенным на малый промежуток $\Delta\lambda$ значений параметра λ :

$$\int_{\lambda}^{\lambda + \Delta\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda.$$

Оказывается, что такие интегралы, называемые собственными дифференциалами, ведут себя совершенно так же, как собственные функции дискретного спектра: они друг к другу

ортогональны, и их можно нормировать обычным способом. Такой способ нормировки волновых функций сплошного спектра принципиально правилен, но практически неудобен ввиду его громоздкости.

Другой способ состоит в превращении сплошного спектра в дискретный с исчезающе малым расстоянием между соседними уровнями. Для этого надо себе представить, что частица помещена в кубический потенциальный ящик с ребром длины L . При достаточно большой величине L , во-первых, можно пренебречь влиянием стенок, а во-вторых (ср. т. I, § 156), расстояние между уровнями делается настолько малым, что спектр превращается в квазинепрерывный, а в пределе при $L \rightarrow \infty$ становится сплошным, и нормировка собственных функций совпадает с нормировкой, даваемой предыдущим методом. Однако и такой способ практически не совсем удобен.

Наконец, существует третий метод, который играет в квантовой механике большую роль. Он состоит во введении особой функции, обладающей весьма своеобразными свойствами, — δ -функции Дирака (см. § 38). Здесь мы на этом способе не останавливаемся — он был рассмотрен в §§ 39, 44. Отметим только, что в наших теперешних обозначениях условие нормировки в случае непрерывного спектра на δ -функцию записывается как

$$\int \psi^*(x, \lambda') \psi(x, \lambda'') dx = \delta(\lambda' - \lambda''). \quad (49.7)$$

Такой способ формально полностью эквивалентен нормировке с помощью собственных дифференциалов и «нормировке в ящике». Он был применен нами в § 44 для отыскания нормированных собственных функций оператора импульса, которые с точностью до множителя совпадают с решениями (49.5).

У п р а ж н е н и е. Решить задачу о свободной частице, полагая, что ψ есть функция всех трех координат x, y, z . Показать, что с точностью до нормировочного множителя собственные функции оператора энергии в этом случае таковы:

$$\psi(x, y, z) = e^{\pm \frac{i}{\hbar} (xp_x + yp_y + zp_z)}. \quad (49.8)$$

(Указание. Воспользоваться методом разделения переменных, описанным в т. I, § 161.)

§ 50. Квазиклассическое приближение (метод ВКБ)

В § 22 мы показали, что в пределе при $\hbar \rightarrow 0$ уравнение Шредингера непрерывно переходит в основное уравнение классической механики — в уравнение в частных производных Гамильтона — Якоби, т. е. показали, что классическая механика является предельным случаем механики квантовой. Далее, еще

в первом томе (§ 114) мы познакомились с принципом соответствия, в силу которого результаты, получаемые путем применения принципов квантования Бора — Зоммерфельда, при больших квантовых числах непрерывно переходят в результаты вычислений по классической механике. Именно этот факт обобщается в принципе соответствия, связывающий полуклассическую теорию Бора с классической механикой. Наконец, в § 141 первого тома мы познакомились с интересным фактом, связывающим ту же полуклассическую теорию Бора с квантовой механикой. Именно, оказалось, что стационарные орбиты атома Бора, выбранные на основе квантового условия Бора — Зоммерфельда

$$\oint p \, dq = 2\pi n \hbar$$

являются теми орбитами, на длине окружности которых укладывается целое число волн де-Бройля

$$\lambda = 2\pi \hbar / p.$$

Все эти факты указывают на последовательную градацию приближений, ведущих от уравнения Шредингера через теорию Бора к классической механике. Эта связь наиболее отчетливо выявляется для случая одномерного движения при помощи приближенного метода Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна (сокращенно ВКБ), называемого *квазиклассическим приближением*.

Одномерное уравнение Шредингера

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

для нашей цели удобно переписать, обозначая штрихами производные по x :

$$\hbar^2 \psi'' + 2m(E - U) \psi = 0. \quad (50.1)$$

Решение его будем искать в виде

$$\psi = e^{i \frac{S(x)}{\hbar}}, \quad (50.2)$$

где обозначение функции $S(x)$, имеющей размерность действия, указывает на связь этого решения с классическим уравнением Гамильтона — Якоби.

Выполнив подстановку, получаем уравнение

$$i\hbar S'' - S'^2 + 2m(E - U) = 0. \quad (50.3)$$

Уравнение (50.3) точное; его решение будем искать в виде ряда по малому параметру \hbar :

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \hbar^2 S_2(x) + \dots$$

К сожалению, этот ряд плохо сходится, что создает трудности при отыскании приближений достаточно высокого порядка. Однако для наших целей достаточно взять всего два первых члена ряда:

$$S(x) \approx S_0(x) + \hbar S_1(x). \quad (50.4)$$

Подставляем это приближенное решение в (50.2), причем сохраняем только члены, линейные по \hbar :

$$2m(E - U) - S_0'^2 + \hbar(iS_0'' - 2S_0'S_1') = 0. \quad (50.5)$$

Чтобы (50.5) имело место тождественно, должны быть равны нулю отдельно члены, не содержащие \hbar (или иначе — содержащие \hbar^0), и коэффициент при \hbar :

$$2m(E - U) - S_0'^2 = 0, \quad (50.6)$$

$$iS_0'' - 2S_0'S_1' = 0. \quad (50.7)$$

Займемся сначала условием (50.6), соответствующим нулевому приближению. Мы получаем из него

$$S_0' = \pm \sqrt{2m(E - U)}.$$

Но $\sqrt{2m(E - U)}$ есть не что иное, как классический импульс p . Итак,

$$\begin{aligned} S_0' &= \pm \sqrt{2m(E - U)} = \pm p, \\ S_0 &= \pm \int_{x_0}^x p dx, \end{aligned} \quad (50.8)$$

где x_0 — координата некоторой фиксированной точки на прямой, по которой происходит движение. Итак, нулевое приближение есть просто решение классической механики.

Уравнение (50.7) позволяет найти $S_1(x)$. Оно дает

$$S_1' = \frac{i}{2} \frac{S_0''}{S_0'} = \frac{i}{2} (\ln S_0')'.$$

Интегрируя, находим

$$S_1 = \frac{i}{2} \ln S_0' = \frac{i}{2} \ln p \quad (50.9)$$

(постоянную интегрирования опускаем). Итак, в приближении (50.4) функция $S(x)$ равна

$$S(x) = \pm \int p dx + i\hbar \ln \sqrt{p}. \quad (50.10)$$

Подстановка в (50.2) дает после элементарных преобразований

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{p}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p dx}. \quad (50.11)$$

Функции с разными знаками в показателе экспоненты линейно независимы, а поэтому приближенное общее решение имеет вид

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p}} e^{\frac{i}{\hbar} \int p dx} + \frac{C_2}{\sqrt{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int p dx}. \quad (50.12)$$

Такого рода решения обычно и называются решениями ВКБ.

Рассмотрим теперь случай, когда частица движется в одномерной потенциальной яме произвольной формы (рис. 15). Пусть

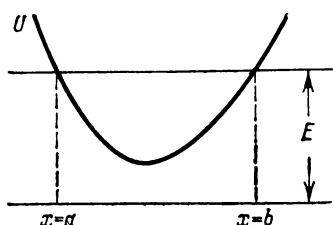


Рис. 15. Частица внутри потенциальной ямы.

$E > U_{\min}$ — энергия некоторого стационарного состояния. Согласно общим свойствам одномерного движения, значение E принадлежит дискретному спектру (классическое движение финитно), причем соответствующий энергетический уровень является невырожденным (см. § 47). Точки пересечения $x = a$ и $x = b$ этого уровня с потенциальной кривой отвечают классическим точкам поворота, в которых кинетическая энергия обращается в нуль, и классическая частица отражается от «стенок» ямы.

В квантовой механике, как мы знаем, частица может с определенными вероятностями проникать и в классически недоступные области I ($x < a$) и III ($x > b$).

Рассмотрим решения ВКБ в различных пространственных областях. Внутри ямы, т. е. в области II ($a < x < b$), энергия $E > U$, и импульс p веществен. Поэтому общее решение (50.12) имеет осциллирующий характер. Его можно представить также в форме

$$\psi_{II} = \frac{C}{\sqrt{p}} \sin \left(\int_a^x p d\xi + \theta \right), \quad (50.13a)$$

или

$$\psi_{II} = \frac{C'}{\sqrt{p}} \sin \left(\int_x^b p d\xi + \theta' \right). \quad (50.13b)$$

В классически недоступных областях $E < U$, и «импульс» p оказывается чисто мнимым. Здесь общее решение (50.12) записывается как

$$\psi = \frac{A'}{\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int |p| dx} + \frac{B'}{\sqrt{|p|}} e^{\frac{1}{\hbar} \int |p| dx}, \quad (50.14)$$

где $|p|$ — вещественное число,

$$|p| = \sqrt{2m(U - E)}.$$

Но теперь нужно учесть стандартное условие ограниченности волновых функций при $|x| \rightarrow \infty$, которое требует, чтобы коэффициент при возрастающей экспоненте в (50.14) обращался в нуль. В результате мы приходим к следующему общему решению в области I, где $x < a$:

$$\psi_I = \frac{A}{\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p| d\xi}. \quad (50.15)$$

Соответствующее решение в области III, где $x > b$, имеет вид

$$\psi_{III} = \frac{B}{\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_b^x |p| d\xi}. \quad (50.16)$$

Однако все три решения ВКБ (50.13), (50.15) и (50.16) справедливы лишь в достаточном удалении от точек поворота. Формально это проявляется в том, что $E = U$ при $x = a$ и $x = b$. Поэтому импульс p в точках поворота обращается в нуль, и $1/\sqrt{p} \rightarrow \infty$. Здесь возникает весьма тонкая математическая проблема, состоящая в таком «сшивании» осциллирующего и экспоненциальных решений при $x = a$ и $x = b$, чтобы единая волновая функция ВКБ правильно аппроксимировала одно и то же частное решение точного уравнения Шредингера. Эта проблема была подвергнута тщательному анализу, который привел к следующему результату*). Если двигаться вдоль прямой слева, то вне потенциальной ямы, т. е. при $x < a$, волновая функция будет задаваться формулой (50.15), а внутри ямы, т. е. в области II, она будет иметь вид

$$\psi_{II} = \frac{2A}{\sqrt{p}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p d\xi + \frac{\pi}{4} \right). \quad (50.17)$$

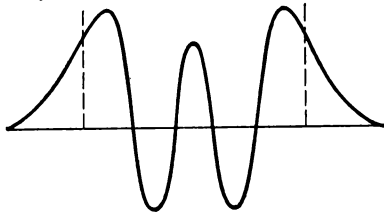
Наоборот, если двигаться вдоль прямой справа, то при $x > b$ волновая функция будет задаваться формулой (50.16), а в области II — формулой

$$\psi_{II} = \frac{2B}{\sqrt{p}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b p d\xi + \frac{\pi}{4} \right). \quad (50.18)$$

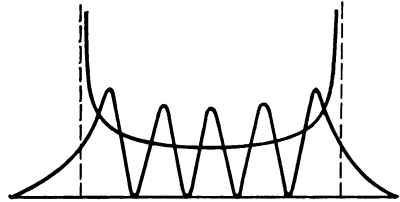
Для иллюстрации соотношения между точным решением уравнения Шредингера, правильным решением ВКБ и классическим решением на рис. 16 и 17 приведены соответствующие кривые для пятого энергетического уровня гармонического осциллятора.

*) См. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — 3-е изд. — М.: Наука, 1974.

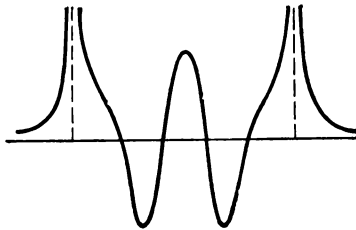
Видно, что внутри классически доступной области решение ВКБ хорошо аппроксимирует квантовое решение, а при приближении к границам этой области оно переходит в классическое решение.



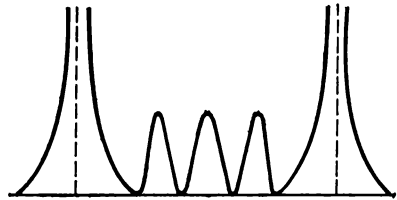
а)



а)



б)



б)

Рис. 16. Сравнение точного хода волновой функции Шредингера с квазиклассическим приближением по методу ВКБ: а) функция Шредингера для уровня энергии $n = 5$ линейного гармонического осциллятора; б) приближение ВКБ для того же случая.

Рис. 17. а) Сравнение хода функции Шредингера с кривой классического распределения; б) квазиклассическое приближение для того же случая.

Чтобы обеспечить плавный переход решения ВКБ из области I в область II, а затем из области II в область III, формулы (50.17) и (50.18) должны задавать одну и ту же волновую функцию:

$$A \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p d\xi + \frac{\pi}{4} \right) = B \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b p d\xi + \frac{\pi}{4} \right). \quad (50.19)$$

Это равенство требует, чтобы сумма фаз была целым кратным от π :

$$\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p d\xi + \frac{\pi}{4} \right) + \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b p d\xi + \frac{\pi}{4} \right) = \pi(n+1), \quad (50.20)$$

причем $A = (-1)^n B$. Условие (50.20) дает:

$$\int_a^b p(x) dx = \pi \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (50.21)$$

Учитывая, что

$$\int_a^b p dx = \frac{1}{2} \oint p dx,$$

где последний интеграл берется по полному периоду классического движения частицы, перепишем (50.21) в следующем окончательном виде:

$$\oint p(x) dx = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (50.22)$$

Это есть условие, определяющее в приближении ВКБ стационарные состояния частицы. Оно совпадает с *правилом квантования Бора — Зоммерфельда* старой квантовой теории, но с полупелым квантовым числом $n + 1/2$. Условие (50.22) приводит, в частности, к энергии нулевых колебаний $E_0 = \hbar\omega/2$ гармонического осциллятора (см. т. I, §§ 158—160), которая не возникала в старой квантовой теории. Что же касается частот перехода, то при их вычислении постоянное слагаемое $\hbar\omega/2$ выпадает, вследствие чего эта неточность правил квантования Бора — Зоммерфельда оставалась незамеченной.

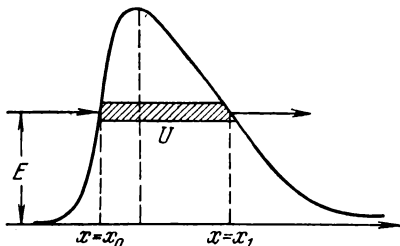


Рис. 18. Туннельный эффект.

Из всего сказанного в этом параграфе следует, что приближение ВКБ для одномерного движения с большой ясностью показывает последовательное уточнение решений по мере перехода от классического решения к решению квазиклассическому по Бору — Зоммерфельду. С помощью приближенного метода ВКБ решается целый ряд квантовомеханических задач. К их числу относится задача о туннельных переходах (т. I, § 154) сквозь потенциальный барьер произвольной формы (рис. 18). Квазиклассическое решение приводит к следующему выражению для «прозрачности» барьера *):

$$D = \exp \left[- \frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U - E)} dx \right]. \quad (50.23)$$

На основе глубоких обобщений приближения ВКБ построены мощные методы исследования дифференциальных уравнений **).

*) Вывод читатели найдут в книге: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — 3-е изд. — М.: Наука, 1974.

**) См., например: Маслов В. П. Комплексный метод ВКБ в нелинейных уравнениях. — М.: Наука, 1977.

ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ПОЛЕ

§ 51. Момент импульса

В этой главе мы займемся изучением важной задачи квантовой физики: движением в поле центральных сил.

При изучении такого движения материальной точки в ньютоновской механике важную роль играет величина — момент импульса относительно неподвижного центра. Такую же важную роль в квантовой механике играет оператор момента импульса. Операторы составляющих момента импульса в декартовых координатах таковы (§ 15):

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \right\} \quad (51.1)$$

В этой главе нам часто придется пользоваться сферическими координатами. Мы начнем поэтому с вывода необходимых формул в этих координатах. Выпишем для удобства формулы перехода к сферическим координатам от декартовых и обратно:

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta, \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \vartheta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad \varphi = \operatorname{arctg} \frac{y}{x}. \end{aligned} \right\} \quad (51.2)$$

Можно бы теперь, конечно, произвести замену переменных в формулах (51.1) по обычным правилам дифференциального исчисления. Однако мы гораздо быстрее достигнем цели следующим образом. Напишем полный дифференциал ψ , рассматриваемый как функция x, y, z :

$$d\psi = \frac{\partial \psi}{\partial x} dx + \frac{\partial \psi}{\partial y} dy + \frac{\partial \psi}{\partial z} dz.$$

Совершим теперь переход к сферическим координатам, пользуясь формулами преобразования (51.2) и полагая, что r и ϑ

остаются постоянными, а изменяется только φ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} &= \frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial \varphi} = \\ &= -\frac{\partial \psi}{\partial x} r \sin \theta \sin \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial y} r \sin \theta \cos \varphi = x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x}.\end{aligned}$$

Но согласно (51.1)

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

а потому

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (51.3)$$

Теперь положим, что r и φ остаются постоянными а меняется только θ . Аналогичное вычисление даст тогда

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta} = \operatorname{ctg} \theta \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} + y \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) - \operatorname{tg} \theta z \frac{\partial \psi}{\partial z}. \quad (51.4)$$

Умножим вторую из формул (51.1) на i и сложим с первой; после небольших вычислений найдем, применяя полученный оператор к любой функции ψ ,

$$(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) \psi = \hbar \left[iz \frac{\partial \psi}{\partial y} + z \frac{\partial \psi}{\partial x} - (x + iy) \frac{\partial \psi}{\partial z} \right]. \quad (51.5)$$

Принимая во внимание, что

$$x + iy = r \sin \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi) = re^{i\varphi} \sin \theta,$$

$$z = r \cos \theta,$$

вычисляем

$$\begin{aligned}(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) \psi &= \\ &= \hbar e^{i\varphi} (ire^{-i\varphi} \cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial y} + re^{-i\varphi} \cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial x} - r \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial z}) = \\ &= \hbar e^{i\varphi} \left[i(x - iy) \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \psi}{\partial x} + (x - iy) \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \psi}{\partial x} - r \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial z} \right] = \\ &= \hbar e^{i\varphi} \left[\operatorname{ctg} \theta \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} + y \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) - \operatorname{tg} \theta z \frac{\partial \psi}{\partial z} + i \operatorname{ctg} \theta \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right],\end{aligned}$$

и окончательно, принимая во внимание (51.4) и опуская ψ , получим для операторов

$$\hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (51.6)$$

Аналогичным путем найдем

$$\hat{L}_x - i\hat{L}_y = -\hbar e^{-i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (51.7)$$

При помощи формул (51.6) и (51.7) можно быстро найти

Оператор квадрата момента импульса. Легко проверить, что

$$\begin{aligned} L^2 &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = \\ &= \frac{1}{2} (L_x + i\hat{L}_y)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) + \frac{1}{2} (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) + \hat{L}_z^2. \end{aligned} \quad (51.8)$$

Для вычисления этого оператора следует воспользоваться формулами (51.3), (51.6), (51.7) и внимательно выполнить дифференцирования, точно соблюдая указанный порядок операторов-множителей. Например,

$$\begin{aligned} (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)\psi &= \\ &= -\hbar^2 e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \left\{ e^{-i\varphi} \left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta} - i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial\psi}{\partial\varphi} \right) \right\} = \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + i \frac{\partial\psi}{\partial\varphi} \right). \end{aligned}$$

Вычислив таким же способом остальные два оператора (см. упр. 3 в конце параграфа), подставив их в (51.8) и произведя возможные сокращения, получим

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

или в более компактном виде

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}. \quad (51.9)$$

Оператор

$$\hat{\Lambda} = -\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\} \quad (51.10)$$

называется *оператором Лежандра*. Он играет большую роль в теории сферических функций и во всех вопросах математической физики, в которых встречаются эти функции. При помощи обозначения (51.10) запишем кратко

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 \hat{\Lambda}. \quad (51.11)$$

У п р а ж н е н и я. 1. Пользуясь формулами (51.2), показать, что

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial\varphi}, \quad (51.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial\varphi}, \quad (51.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial\theta}. \quad (51.14)$$

2. Прямым преобразованием координат показать, что операторы L_x , L_y , L_z в сферических координатах выражаются формулами

$$\hat{L}_x = -\frac{\hbar}{i} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (51.15)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (51.16)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (51.17)$$

[Указание. Следует воспользоваться формулами (51.12)–(51.14).]

3. Доказать, что

$$(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\psi = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} - i \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right).$$

4. Показать, что каждый из операторов упражнения 2 коммутирует с L^2 . Видно ли это без вычислений?

§ 52. Свойства момента импульса

Момент импульса в квантовой механике обладает некоторыми своеобразными свойствами, к исследованию которых мы и обратимся. Оказывается прежде всего, что три проекции L_x , L_y , L_z не могут иметь одновременно определенных значений: если одна из них определена, то две остальные неопределенны. Это следует из того, что, как мы сейчас увидим, операторы L_x , L_y , L_z некоммутативны. Для проверки вычислим, например, произведения $L_x L_y$ и $L_y L_x$ и найдем оператор $L_x L_y - L_y L_x$.

При вычислении следует помнить, что мы имеем дело с операторами, и руководствоваться правилами коммутации координат и импульсов (§ 19). Вычисляем:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \hat{L}_y &= (\hat{p}_z - \hat{x} \hat{p}_y)(\hat{x} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_z) = \hat{p}_z \hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_z \hat{x} \hat{p}_z - \hat{x} \hat{p}_y \hat{x} \hat{p}_x + \hat{x} \hat{p}_y \hat{x} \hat{p}_z, \\ \hat{L}_y \hat{L}_x &= (\hat{x} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_z)(\hat{p}_z - \hat{x} \hat{p}_y) = \hat{x} \hat{p}_x \hat{p}_z - \hat{x} \hat{p}_x \hat{x} \hat{p}_y - \hat{x} \hat{p}_z \hat{p}_z + \hat{x} \hat{p}_z \hat{x} \hat{p}_y, \\ \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x &= \hat{p}_z \hat{x} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_x \hat{p}_z + \hat{x} \hat{p}_z \hat{x} \hat{p}_y - \hat{x} \hat{p}_z \hat{x} \hat{p}_y. \end{aligned}$$

Далее, пользуясь правилом коммутации

$$\hat{p}_z \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i},$$

получим после упрощений

$$\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} (\hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_y) = -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_z. \quad (52.1)$$

Аналогично найдем и два остальных соотношения:

$$\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_x, \quad (52.2)$$

$$\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_y. \quad (52.3)$$

Итак, некоммутативность операторов L_x , L_y , L_z доказана, а тем самым (§ 19) показано, что L_x , L_y и L_z не могут одновременно иметь определенные значения.

Однако каждый из этих операторов коммутирует с оператором L^2 . Это доказывается так. Умножим (52.1) справа на L_y :

$$\hat{L}_x \hat{L}_y^2 = -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_z \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y. \quad (52.4)$$

Второй член в правой части преобразуем вновь при помощи (52.1):

$$\hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y = -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_y \hat{L}_z + \hat{L}_y^2 \hat{L}_x,$$

так что

$$\hat{L}_x \hat{L}_y^2 - \hat{L}_y^2 \hat{L}_x = -\frac{\hbar}{i} (\hat{L}_z \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_z). \quad (52.5)$$

Умножая теперь (52.3) справа на L_z , получим аналогичным путем после повторного применения той же формулы (52.3)

$$\hat{L}_x \hat{L}_z^2 = \frac{\hbar}{i} \hat{L}_y \hat{L}_z + \hat{L}_z \hat{L}_x \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} (\hat{L}_x \hat{L}_z + \hat{L}_z \hat{L}_y) + \hat{L}_z^2 \hat{L}_x,$$

откуда

$$\hat{L}_x \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z^2 \hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} (\hat{L}_z \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_z). \quad (52.6)$$

Складывая (52.5) и (52.6), находим

$$\hat{L}_x (\hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) - (\hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) \hat{L}_x = 0$$

или, также

$$\hat{L}_x (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) - (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2) \hat{L}_x = 0,$$

откуда, наконец,

$$\hat{L}_x \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_x = 0. \quad (52.7)$$

Вследствие симметрии имеют место также соотношения

$$\hat{L}_y \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_y = 0, \quad (52.8)$$

$$\hat{L}_z \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_z = 0. \quad (52.9)$$

Таким образом, оператор квадрата момента импульса имеет общие собственные функции с операторами каждой из его проекций. Это значит, что момент импульса и одна из его проекций могут иметь одновременно определенные значения.

Докажем теперь, что для операторов L^2 , L_x , L_y , L_z в центрально-симметричном поле [$U = U(r)$] имеют место законы сохранения. С этой целью удобнее перейти к сферическим координатам. Оператор энергии в сферических координатах имеет

вид

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \right] + U(r) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \right) + U(r). \quad (52.10)\end{aligned}$$

По аналогии с оператором обычного импульса $\hat{p}_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$ целесообразно ввести оператор радиального импульса \hat{p}_r , определив его следующим образом:

$$\hat{p}_r \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \psi) = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r} \psi \right).$$

Тогда

$$\hat{p}_r^2 \psi = -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right). \quad (52.11)$$

Если, кроме того, принять во внимание, что $\hbar^2 \hat{\Lambda} = \hat{L}^2$, то выражение (52.10) можно будет переписать в виде

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \right) + \hat{U}(r), \quad (52.12)$$

т. е. в том же виде, в каком может быть написана функция Гамильтона для движения в центральном поле в классической задаче. Докажем, что оператор любой составляющей момента импульса, например, \hat{L}_z , коммутирует с \hat{H} . Имеем, применяя операторы к любой функции $\psi(r, \phi, \varphi)$,

$$\hat{H} \hat{L}_z \psi = \left[\frac{1}{2m} \left(\hat{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \right) + \hat{U}(r) \right] \hat{L}_z \psi.$$

Но так как оператор \hat{L}_z есть $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$, то он действует только на функции ϕ , тогда как \hat{p}_r^2 и $\hat{U}(r)$ действуют только на функции r . Поэтому, очевидно,

$$\hat{p}_r^2 \hat{L}_z \psi = \hat{L}_z \hat{p}_r^2 \psi, \quad \hat{U}(r) \hat{L}_z \psi = \hat{L}_z \hat{U}(r) \psi.$$

Кроме того, по (52.9) \hat{L}_z коммутирует с \hat{L}^2 . Итак,

$$\hat{H} \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{H}.$$

Принимая во внимание, что операторы \hat{L}_x , \hat{L}_y также действуют только на функции углов и коммутируют с \hat{L}^2 , видим, что все эти операторы коммутируют с оператором энергии. Но это означает, согласно § 28, что как численное значение момента импульса, так и любая его проекция сохраняются во времени.

Выше мы видели, однако, что только одна из проекций \mathbf{L} может иметь определенное значение (например, \hat{L}_z), тогда как две другие остаются при этом неопределенными. Так как,

с другой стороны, L^2 и L_z коммутируют с H , то мы можем утверждать (см. § 19), что все три оператора L^2 , L_z и H имеют общие собственные функции, а потому численное значение момента импульса, одна из его проекций и энергия могут иметь одновременно определенные значения.

§ 53. Собственные функции и собственные значения оператора квадрата момента импульса

Найдем собственные функции и собственные значения оператора L^2 . Оператор L^2 , как мы видели в § 51, есть

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 \hat{\Lambda}. \quad (53.1)$$

Таким образом, задача сводится к отысканию собственных функций оператора Лежандра $\hat{\Lambda}$, т. е. к отысканию решений дифференциального уравнения

$$\hat{\Lambda}Y = \lambda Y. \quad (53.2)$$

В раскрытом виде уравнение (53.2) таково [см. формулу (51.10)]:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0. \quad (53.3)$$

Но это — известное из математической физики уравнение для сферических функций*). Сферическими функциями вообще называются однородные полиномы, удовлетворяющие уравнению Лапласа $\Delta u = 0$ или в декартовых координатах

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0. \quad (53.4)$$

Перейдем в этом уравнении от декартовых координат к сферическим. Мы получим

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} = 0. \quad (53.5)$$

При переходе от декартовых координат к сферическим в однородном полиноме степени l , удовлетворяющем этому уравнению, т. е. при замене в полиноме x , y , z соответственно через $r \cos \vartheta \sin \varphi$, $r \sin \vartheta \sin \varphi$, $r \cos \vartheta$, полином примет вид

$$u = r^l Y(\vartheta, \varphi), \quad (53.6)$$

*) Теорию сферических функций в виде, приспособленном для целей квантовой механики, см.: Фок В. А. Начала квантовой механики. — 2-е изд. — М.: Наука, 1976.

где $Y(\vartheta, \varphi)$ — полином, содержащий $\cos \varphi$, $\sin \varphi$, $\sin \vartheta$ и $\cos \vartheta$. Подставим (53.6) в (53.5). Имеем, прежде всего,

$$r^2 \frac{\partial u}{\partial r} = l r^{l+1} Y(\vartheta, \varphi),$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) = l(l+1) r^l Y(\vartheta, \varphi).$$

Уравнение (53.5) после сокращения на r^l принимает, таким образом, вид

$$l(l+1)Y + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = 0.$$

Сравнивая это с (53.3), видим, что

$$\lambda = l(l+1).$$

Итак,

$$\hat{L}u = l(l+1)u,$$

а, следовательно, по (53.1) собственными значениями квадрата момента импульса являются числа

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (l — \text{целое неотрицательное число}).$$

Из этого следует, что момент импульса по своей величине может принимать значения

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar, \quad (53.7)$$

где целое число l есть квантовое число момента импульса. Поскольку, однако, непосредственно находятся собственные значения L^2 , мы еще ничего не можем сказать относительно вектора \mathbf{L} .

Собственные функции оператора Лежандра суть функции $Y(\vartheta, \varphi)$. В теории сферических функций*) даются общие формулы, при помощи которых можно вычислить однородные полиномы любого порядка, являющиеся решениями уравнения Лапласа (53.5). Нам, однако, понадобится очень ограниченное число этих полиномов, ввиду чего мы не станем заниматься выводом общих формул, но получим несколько нужных нам решений непосредственно. Для этого мы вернемся к уравнению Лапласа (53.4) в декартовых координатах и перейдем от переменных x, y, z к следующим новым переменным:

$$\xi = x + iy, \quad \eta = x - iy, \quad z.$$

*) См., например, *Смирнов В. И.* Курс высшей математики, т. III, ч. 2, гл. VI. — 9-е изд. — М.: Наука, 1974.

Имеем

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial u}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial \eta}, \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \eta}{\partial x} = \\ &= \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2};\end{aligned}$$

аналогично найдем

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}.$$

Уравнение (53.4) теперь примет вид

$$4 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0. \quad (53.8)$$

Будем искать решения этого уравнения в виде однородных полиномов различных степеней в переменных ξ , η , z . Однородный полином нулевой степени есть, очевидно, постоянная $u_0 = \text{const}$, которая, конечно, удовлетворяет уравнению (52.8). Однородный полином первой степени есть

$$u_1 = a\xi + b\eta + cz. \quad (53.9)$$

Подставим его в (53.8). Так как

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial \xi \partial \eta} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2} = 0,$$

то, очевидно, полином (53.9) удовлетворит уравнению (53.8) при любых постоянных коэффициентах a , b , c . Иначе говоря, мы имеем *три* линейно независимых решения первой степени ξ , η и z .

Однородный полином второй степени есть

$$u_2 = a\xi^2 + b\eta^2 + cz^2 + d\xi\eta + e\xi z + f\eta z. \quad (53.10)$$

Подставляя его в (53.8), получим одно соотношение для коэффициентов, а именно:

$$2d + c = 0,$$

так что $d = -\frac{1}{2}c$ и

$$u_2 = a\xi^2 + b\eta^2 + c\left(z^2 - \frac{1}{2}\xi\eta\right) + e\xi z + f\eta z.$$

Это решение есть линейная комбинация следующих линейно независимых полиномов второй степени:

$$\xi^2, \quad \eta^2, \quad z^2 - \frac{1}{2}\xi\eta, \quad \xi z, \quad \eta z. \quad (53.11)$$

Мы имеем, таким образом, один полином нулевой степени, три — первой степени и пять — второй. В упражнении к этому

параграфу читателю предлагается убедиться, что существует семь однородных полиномов третьей степени, удовлетворяющих уравнению (53.8), а в общей теории сферических функций доказывается, что существует вообще $2l+1$ линейно независимых однородных полиномов степени l , удовлетворяющих уравнению (53.8). Нам, однако, не понадобятся полиномы выше третьей степени.

У п р а ж н е н и е. Доказать, что уравнению (53.8) удовлетворяют следующие семь линейно независимых однородных полиномов третьей степени:

$$\xi^3, \eta^3, \xi^2 z, \eta^2 z, z^2 \xi - \frac{1}{4} \xi^2 \eta, \quad z^2 \eta - \frac{1}{4} \eta^2 \xi, \quad z^3 - \frac{3}{2} \xi \eta z.$$

§ 54. Собственные функции и собственные значения оператора проекции момента импульса

Обратимся теперь к оператору $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Для отыскания его собственных функций следует найти удовлетворяющее стандартным условиям решение уравнения

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \lambda \psi. \quad (54.1)$$

Искомое решение с точностью до произвольного фазового множителя $e^{i\delta}$ есть

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \lambda \varphi}. \quad (54.2)$$

Это решение во всей области изменения φ (т. е. от 0 до 2π), очевидно, удовлетворяет условию ограниченности. Но так как φ — переменная циклическая, то следует найти условие однозначности решения. Оно будет однозначным, если

$$e^{\frac{i}{\hbar} \lambda \varphi} = e^{\frac{i}{\hbar} (\varphi + 2\pi) \lambda}.$$

или

$$1 = e^{\frac{i}{\hbar} \lambda 2\pi}.$$

Но это может быть только в том случае, если

$$\frac{\lambda}{\hbar} = m,$$

где m — целое число (включая нуль). Итак,

$$\lambda = \pm m \hbar \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (54.3)$$

Из этого следует, что при измерении z -составляющей момента

количества движения должны получаться числа, являющиеся целыми кратными \hbar . По причинам, которые выяснятся в дальнейшем, целое число m называется магнитным квантовым числом.

§ 55. Описание различных состояний в центральном поле

В § 53 мы нашли ряд однородных полиномов, удовлетворяющих уравнению Лапласа в переменных ξ, η, z , т. е. уравнению

$$4 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0. \quad (53.8)$$

Для того чтобы получить выражение собственных функций оператора L^2 в удобном для наших целей виде, нам остается только перейти в этих полиномах к сферическим координатам. Однородный полином степени l при переходе к сферическим координатам принимает вид

$$u = r^l Y(\vartheta, \varphi). \quad (53.6)$$

Такое решение уравнения $\Delta u = 0$ называется шаровой функцией. При $r = 1$ получаем сферическую функцию $Y(\vartheta, \varphi)$.

Заметим прежде всего, что так как численные значения момента импульса равны $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, то различным l соответствуют и состояния с различными моментами импульса. В атомной физике принято обозначать эти состояния буквами s, p, d, f, \dots по следующей схеме *):

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

состояние s, p, d, f, \dots

Рассмотрим эти состояния каждое в отдельности.

Состояние s , здесь $l = 0$. Полином u_0 есть постоянная

$$u_0 = \text{const.}$$

Момент импульса, очевидно, равен нулю.

Состояние p , $l = 1$; полиномы таковы: ξ, η, z . Переходим к сферическим координатам, пользуясь формулами (51.2):

$$\xi = x + iy = \sin \vartheta (\cos \varphi + i \sin \varphi) = \sin \vartheta e^{i\varphi},$$

$$\eta = x - iy = \sin \vartheta (\cos \vartheta (\cos \varphi - i \sin \varphi) = \sin \vartheta e^{-i\varphi},$$

$$z = \cos \vartheta.$$

Легко убедиться теперь в том, что найденные нами собственные

*) Эти символы имеют историческое происхождение. Они связаны с открытым до возникновения квантовой механики существованием нескольких типов термов, обуславливающих возникновение спектральных серий щелочных металлов (см. т. I, § 161).

Т а б л и ц а I

Со- стоя- ние	l	m	Ψ -функция	L	L_z	L_x L_y
s	0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	0	0	0 0
p	1	1	$\sqrt{3/8\pi} \sin \vartheta e^{i\varphi}$	$\sqrt{2} \hbar$	\hbar	неопре- деленны
		0	$\sqrt{3/4\pi} \cos \vartheta$	$\sqrt{2} \hbar$	0	То же
		-1	$\sqrt{3/8\pi} \sin \vartheta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{2} \hbar$	$-\hbar$	»
d	2	2	$\sqrt{15/32\pi} \sin^2 \vartheta e^{i2\varphi}$	$\sqrt{6} \hbar$	$2\hbar$	неопре- деленны
		1	$\sqrt{15/8\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}$	$\sqrt{6} \hbar$	\hbar	То же
		0	$\sqrt{5/16\pi} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\sqrt{6} \hbar$	0	»
		-1	$\sqrt{15/8\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{6} \hbar$	$-\hbar$	»
		-2	$\sqrt{15/32\pi} \sin^2 \vartheta e^{-i2\varphi}$	$\sqrt{6} \hbar$	$-2\hbar$	»
f	3	3	$\sqrt{35/64\pi} \sin^3 \vartheta e^{i3\varphi}$	$\sqrt{12} \hbar$	$3\hbar$	неопре- деленны
		2	$\sqrt{105/32\pi} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta e^{i2\varphi}$	$\sqrt{12} \hbar$	$2\hbar$	То же
		1	$\sqrt{21/64\pi} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{i\varphi}$	$\sqrt{12} \hbar$	\hbar	»
		0	$\sqrt{7/16\pi} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$	$\sqrt{12} \hbar$	0	»
		-1	$\sqrt{21/64\pi} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{-i\varphi}$	$\sqrt{12} \hbar$	$-\hbar$	»
		-2	$\sqrt{105/32\pi} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta e^{-i2\varphi}$	$\sqrt{12} \hbar$	$-2\hbar$	»
		-3	$\sqrt{35/64\pi} \sin^3 \vartheta e^{-i3\varphi}$	$\sqrt{12} \hbar$	$-3\hbar$	»

функции квадрата момента импульса являются в то же время собственными функциями z -составляющей момента импульса. В самом деле, действуя на три найденные функции оператором $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$, получаем

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} (\sin \vartheta e^{i\varphi}) = \hbar (\sin \vartheta e^{i\varphi}),$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} (\sin \vartheta e^{-i\varphi}) = -\hbar (\sin \vartheta e^{-i\varphi}),$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} (\cos \vartheta) = 0.$$

Итак, в состоянии p проекция момента импульса на ось z может принимать три значения:

$$+\hbar, \quad 0, \quad -\hbar,$$

а численное значение момента импульса равно $\sqrt{2}\hbar$.

Состояние d , $l = 2$; полиномы (см. § 53) таковы:

$$\begin{aligned}\xi^2 &= (x + iy)^2 = \sin^2 \vartheta (\cos \varphi + i \sin \varphi)^2 = \\ &= (\cos 2\varphi + i \sin 2\varphi) \sin^2 \vartheta = e^{i2\varphi} \sin^2 \vartheta, \\ \eta^2 &= (x - iy)^2 \sin^2 \vartheta (\cos \varphi - i \sin \varphi)^2 = \\ &= \sin^2 \vartheta (\cos 2\varphi - i \sin 2\varphi) = e^{-i2\varphi} \sin^2 \vartheta, \\ z^2 - \frac{1}{2} \xi \eta &= z^2 - \frac{1}{2} (x + iy)(x - iy) = z^2 - \frac{1}{2} (x^2 + y^2) = \\ &= \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta = \frac{1}{2} (2 \cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1), \\ \xi z &= (x + iy)z = e^{i\varphi} \sin \vartheta \cos \vartheta, \\ \eta z &= (x - iy)z = e^{-i\varphi} \sin \vartheta \cos \vartheta.\end{aligned}$$

Численное значение L в состоянии p равно $\sqrt{6}\hbar$. Возможные значения проекции L_z найдем так же, как в предыдущем случае; они таковы:

$$+2\hbar, \quad +\hbar, \quad 0, \quad -\hbar, \quad -2\hbar;$$

всего пять возможных значений.

Состояние f , $l = 3$. Все вычисления должны быть выполнены читателем самостоятельно (см. упр. к § 53). Результат таков: полиномы

$$\begin{aligned}\xi^3 &= e^{i3\varphi} \sin^3 \vartheta, \\ \eta^3 &= e^{-i3\varphi} \sin^3 \vartheta, \\ \xi^2 z &= e^{i2\varphi} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta, \\ \eta^2 z &= e^{-i2\varphi} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta, \\ z^2 \xi - \frac{1}{4} \xi^2 \eta &= \frac{1}{4} e^{i\varphi} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1), \\ z^2 \eta - \frac{1}{4} \eta^2 \xi &= \frac{1}{4} e^{-i\varphi} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1), \\ z^3 - \frac{3}{2} \xi \eta z &= \cos^3 \vartheta - \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta = \frac{1}{2} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta).\end{aligned}$$

Момент импульса численно равен $\sqrt{12}\hbar$, семь возможных значений проекции L_z таковы:

$$0, \quad \pm\hbar, \quad \pm 2\hbar, \quad \pm 3\hbar.$$

Полученные результаты сопоставлены в табл. I, где ψ -функции даны в нормированном виде. По поводу этого нормирования следует обратиться к руководствам по теории сферических функций.

У п р а ж н е н и е. Система, состоящая из частиц, движущихся все время на одном и том же расстоянии от неподвижного центра, называется ротато-

ром. Примером может служить вращающаяся двухатомная молекула, атомы которой жестко связаны между собой на расстоянии r : если заменить оба атома частицей, масса которой равна приведенной массе обоих атомов и которая все время находится от неподвижного центра инерции на расстоянии r , то получится модель жесткого ротатора. Доказать, что уравнение Шредингера (уравнение для собственных значений энергии) для ротатора может быть приведено к виду

$$-\left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\} = \frac{2I}{\hbar^2} E \psi,$$

где $I = mr^2$ — момент инерции ротатора. Пользуясь этим, доказать, что собственные значения энергии ротатора выражаются формулой

$$E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

§ 56. Пространственное квантование

До сих пор в этой главе наша работа носила преимущественно вычислительный характер. Обратимся теперь к физическому истолкованию полученных результатов. Эти результаты сведены в таблице, помещенной в конце предыдущего параграфа. Мы видим, что момент импульса L имеет определенные значения, характеризующиеся квантовым числом $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ и равные $\sqrt{l(l+1)}\hbar$; для каждого l имеется, кроме того, $2l+1$ значений проекции момента импульса на ось z , которые являются целыми кратными \hbar . Остальные две проекции L_x и L_y остаются неопределенными. Целочисленность (в единицах \hbar) проекции момента импульса можно истолковать как *квантование ориентации вектора L* , аналогичное тому, с которым мы встретились уже в полуклассической теории Бора (т. I, § 107). Имеется, однако, существенная разница, состоящая в том, что в теории Бора все три проекции вектора L строго определены (как в классической механике), ввиду чего можно говорить об ориентации этого вектора в пространстве. В квантовой механике определена только одна проекция L_z , так что можно говорить только об ориентации L относительно оси z , тогда как пространственная ориентация его остается неопределенной. С этой оговоркой можно пользоваться наглядными рис. 19 и 20, изображающими пространственное квантование в состояниях p и d .

На самом деле термин «пространственное квантование» имеет в квантовой механике весьма условный смысл, что вытекает именно из неопределенности проекций L_x и L_y . Для того чтобы глубже уяснить себе физическую сущность этого явления, рассмотрим какое-нибудь определенное состояние, например состояние $p(l=1)$. Оператор L^2 имеет в этом состоянии три собственные функции:

$$\psi_+ = \sin \vartheta e^{i\varphi}, \quad \psi_0 = \cos \vartheta, \quad \psi_- = \sin \vartheta e^{-i\varphi},$$

но всем этим трем собственным функциям соответствует только одно собственное значение L^2 , равное $2\hbar$. Поэтому в состоянии p имеет место трехкратное вырождение.

Вследствие вырождения состояние должно описываться линейной комбинацией трех функций ψ_+ , ψ_- , ψ_0 :

$$\psi = c_1\psi_+ + c_2\psi_0 + c_3\psi_-.$$

Ввиду полной изотропности пространства ни одно направление в нем до тех пор, пока оно не выделено как-нибудь физически, не имеет преимущества перед другими. Поэтому, если мы хотим узнать проекцию момента

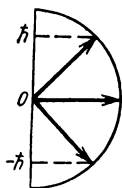


Рис. 19. Пространственное квантование: p -состояние.

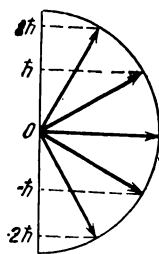


Рис. 20. Пространственное квантование: d -состояние.

импульса на ось z , то нам необходимо как-то выделить это направление, например включив параллельное ему магнитное поле, и произвести измерение проекции. В результате такого измерения может оказаться, что проекция L_z равна, скажем, $+\hbar$. Таким образом, состояние после измерения будет описываться функцией ψ_+ ; теперь уже

$$\psi = \psi_+, \quad \text{т. е. } |c_1|^2 = 1, \quad |c_2|^2 = |c_3|^2 = 0;$$

проекция L_z примет определенное значение, но о проекциях L_x и L_y мы ничего сказать не можем (это как раз соответствует тому факту, что ψ_+ не является собственной функцией операторов L_x и L_y). Если мы теперь захотим узнать проекцию на какое-нибудь другое направление, то мы должны будем включить поле, параллельное именно этому направлению. Тем самым предшествующее измерению состояние будет разрушено и возникнет новое состояние, в котором определена будет опять-таки только одна проекция.

На первый взгляд непонятно, чем объясняется преимущество оси z перед двумя остальными. В действительности это преимущество — кажущееся; ни одна из осей не имеет никакого преимущества перед другими. Особое значение оси z в проделанных вычислениях и рассуждениях объясняется только нашим выбором переменных $\xi = x + iy$, $\eta = x - iy$, z , вследствие кото-

рого уравнение $\Delta u = 0$ приняло вид

$$4 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0. \quad (53.8)$$

Если бы мы выбрали переменные иначе, например так: x , $\eta' = y + iz$, $\xi' = y - iz$, то уравнение Лапласа приняло бы вид

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 4 \frac{\partial^2 u}{\partial \eta' \partial \xi'} = 0, \quad (56.1)$$

и собственными функциями p -состояния были бы

$$\begin{aligned} x &= \sin \theta \cos \varphi, & \eta' &= \sin \theta \sin \varphi + i \cos \theta, \\ \xi' &= \sin \theta \sin \varphi - i \cos \theta. \end{aligned} \quad (56.2)$$

Эти собственные функции оператора L^2 были бы в то же время собственными функциями оператора L_x (но не L_y и L_z), и определенные значения 0 , $\pm \hbar$ имела бы проекция L_x (см. упр. 1 в конце параграфа), а две другие оставались бы неопределенными. Наконец, при выборе переменных $\eta'' = x + iz$, y , $\xi'' = x - iz$ определенной оказалась бы только проекция L_y . Читателю настоятельно рекомендуется проделать упражнения к этому параграфу и самостоятельно убедиться в правильности последних утверждений.

У п р а ж н е н и я. 1. Пользуясь выражениями операторов L_x , L_y , L_z в сферических координатах. [формулы (51.15)–(51.17)], показать, что собственные функции (56.2) оператора L^2 являются одновременно собственными функциями L_x с собственными значениями 0 , $\pm \hbar$, но не являются собственными функциями операторов L_y и L_z .

2. Выбрав в качестве переменных $\eta'' = x + iz$, y , $\xi'' = x - iz$, показать, что при таком выборе операторы L^2 и L_y в p -состоянии имеют общие собственные функции.

3. Найти собственные функции оператора L^2 в состоянии d при выборе переменных упражнений 1 и 2 и собственные значения оператора L^2 (и соответственно L_y) в этом состоянии.

§ 57. Графические изображения

Для уяснения особенностей центрального движения в квантовой механике полезны графические изображения, которые мы приведем в этом параграфе. Будем рассматривать микроскопическую частицу, которая обращается под действием центральной силы около неподвижного центра, оставаясь все время на одном и том же расстоянии от него (ротатор). Вспомним прежде всего, что макроскопическая частица, подчиняющаяся классической механике, при таком обращении все время остается в одной плоскости, т. е. обращается по кругу, и ее вектор момента импульса сохраняет свое положение в пространстве, нормальное к плоскости орбиты.

В квантовой механике, как мы знаем, пространственная ориентация вектора момента импульса в известных пределах неопределенна. Поэтому всегда имеется отличная от нуля вероятность найти частицу в точках, не лежащих в одной плоскости, а в состоянии s , как мы увидим, при определенном расстоянии от центра имеется даже *одинаковая* вероятность найти частицу в любом месте поверхности *сферы*.

Ввиду этого графики, которые приводятся в дальнейшем, изображают вероятность нахождения частицы на сфере, а не на плоскости. Так как радиус сферы остается постоянным, то его можно положить равным единице. Интересующая нас вероятность равна

$$w d\sigma = \psi^* \psi d\sigma = \psi^* \psi \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (57.1)$$

где $d\sigma$ — элемент поверхности сферы единичного радиуса. Явные выражения для ψ -функции при различных l и m приведены в табл. I. Их можно записать в виде

$$\psi = \Phi_m \Theta_{l,m} = N_\varphi e^{\pm im\varphi} \Theta_{l,m},$$

где N_φ — нормирующий множитель функции Φ_m , а $\Theta_{l,m}$ — часть собственной функции, зависящая только от угла ϑ (включая нормирующий множитель). Легко видеть, что $|N_\varphi| = \sqrt{1/2\pi}$. Действительно, условие нормирования функции Φ_m есть

$$1 = \int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\varphi = |N_\varphi|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |N_\varphi|^2,$$

откуда $|N_\varphi| = \sqrt{1/2\pi}$. Принимая это во внимание, имеем

$$w d\sigma = \psi^* \psi d\sigma = \frac{1}{2\pi} [\Theta_{l,m}]^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (57.2)$$

Мы видим, что в этом выражении исчез множитель, зависящий от φ . Это указывает на то, что имеется одинаковая вероятность (равная $1/2\pi$) найти частицу в одном и том же интервале длины $d\varphi$ у любого круга широты. Ввиду этого целесообразно проинтегрировать (57.2) по φ от 0 до 2π . Полученная формула

$$\frac{1}{2\pi} [\Theta_{l,m}]^2 \cdot 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$$

даст тогда вероятность найти частицу в любом месте сферы между кругами широты ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Так как, наконец, площадь сферического пояса между этими кругами равна $2\pi \sin \vartheta d\vartheta$, то искомая вероятность, отнесенная к единице площади сферы, есть

$$\frac{1}{2\pi} [\Theta_{l,m}]^2,$$

причем функция $[\Theta_{l,m}]^2$, очевидно, и будет характеризовать распределение частиц на сфере по широте. Для получения этой функции при различных значениях l и m следует умножить на

Таблица II

l	m	$[\Theta_{l,m}]^2$	$\sum_{m=-l}^{m=+l} [\Theta_{l,m}]^2$
0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
1	± 1	$\frac{3}{4} \sin^2 \vartheta$	$\frac{3}{2}$
	0	$\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta$	
2	± 2	$\frac{15}{16} \sin^4 \vartheta$	$\frac{5}{2}$
	± 1	$\frac{15}{4} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta$	
	0	$\frac{5}{8} (3 \cos^2 \vartheta - 1)^2$	
3	± 3	$\frac{35}{32} \sin^6 \vartheta$	$\frac{7}{2}$
	± 2	$\frac{105}{16} \sin^4 \vartheta \cos^2 \vartheta$	
	± 1	$\frac{21}{32} \sin^2 \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1)^2$	
	0	$\frac{7}{8} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos^2 \vartheta)$	

2 π произведения $\psi^* \psi$, составленные по табл. I. Мы получим таким путем табл. II.

В последнем столбце таблицы приведены суммы плотностей вероятности $[\Theta_{l,m}]^2$ для всех возможных значений m при данном l . Как видно, всегда выполняется требование

$$\sum_{m=-l}^{m=+l} [\Theta_{l,m}]^2 = \text{const.}$$

На рис. 21 приведена полярная диаграмма функции $[\Theta_{3,3}]^2$. Эта функция относится, следовательно, к f -состоянию ($l=3$), причем именно к тем из семи возможных для f -состояний случаям, когда z -составляющая момента импульса равна $\pm 3\hbar$

($m = \pm 3$). Две плоские орбиты теории Бора в этом случае должны бы быть ориентированы так, чтобы вектор момента импульса

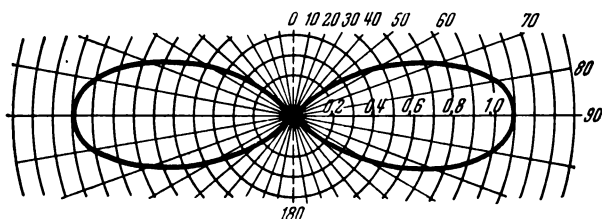


Рис. 21. Полярная диаграмма распределения плотности вероятности $[\Theta_{l,m}]^2$ для $l = 3$ при $m = \pm l$.

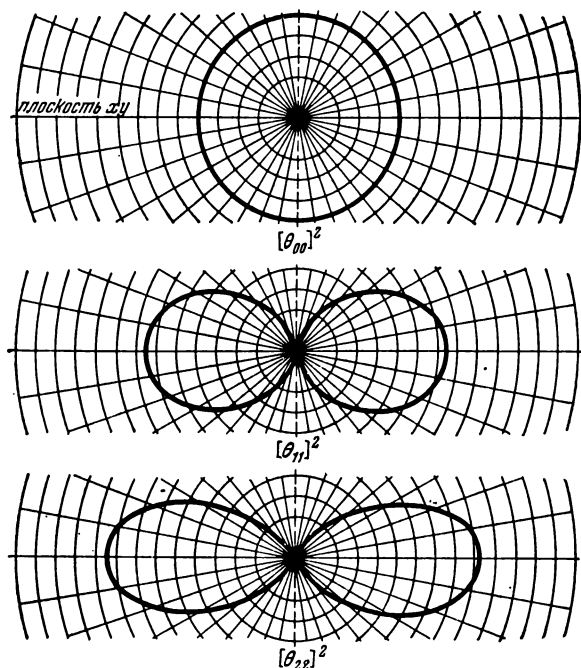


Рис. 22. Полярные диаграммы плотностей вероятности $[Q_{l,m}]^2$ при $m = \pm l$ для $l = 0, 1, 2$.

был параллелен (для знака $+$) или антипараллелен (для знака $-$) оси z (вертикальная линия $180-0^\circ$). Полярная диаграмма рис. 21 построена так, что если провести радиус-вектор из центра к любой точке кривой, то длина отрезка до пересечения с кривой даст плотность вероятности найти частицу на сфере в любом месте круга широты, соответствующего углу θ

между радиусом-вектором и вертикальной осью (ось z). Мы видим, что для $\vartheta = 90^\circ$, соответствующего ориентации боровских орбит, вероятность на самом деле имеет максимальное значение, но она отлична от нуля и для других углов. Таким образом, ни о какой плоской орбите здесь говорить не приходится, хотя «размытое» соответствие с ориентацией боровских орбит имеется. На рис. 22 приведена серия полярных диаграмм $[\Theta_l, m]^2$ для состояний, аналогичных рассмотренному, т. е. когда $m = \pm l$. Этот

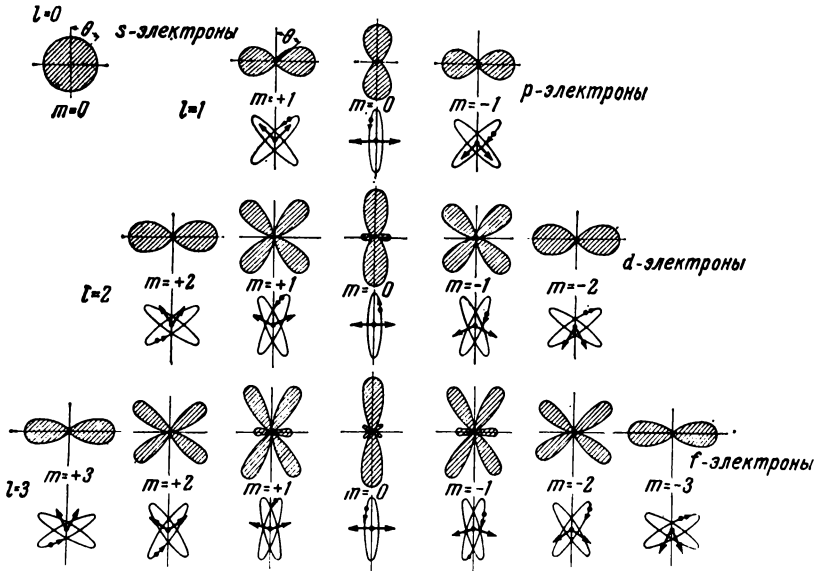


Рис. 23. Полярные диаграммы плотностей вероятности и пространственное квантование.

рисунок интересен тем, что он показывает улучшающееся соответствие с теорией Бора по мере возрастания l ; при $l = 0$ (s -состояние) нет никакого соответствия, диаграмма — круг; с увеличением l диаграмма становится все более сплюсненной, и, следовательно, распределение частиц концентрируется все в большей степени вблизи плоскости ориентированной боровской орбиты.

Рис. 23 иллюстрирует то же для всевозможных случаев пространственного квантования в состояниях s , p , d и f . Под каждой диаграммой изображена такая ориентация боровских орбит, при которой проекция момента импульса имеет соответствующее значение (например, $\pm 2\hbar$ для $l = 2$, $m = \pm 2$ и т. д.). Здесь опять-таки видно, что, за исключением состояния s , во всех остальных случаях соответствие между распределением

вероятности и ориентацией орбит имеется: максимальная вероятность всегда соответствует ориентации плоской орбиты. Однако во всех случаях наблюдается отмеченная выше размытость. Напомним, что для получения пространственного образа надо представить себе тело вращения, возникающее путем вращения изображенных фигур около вертикального направления.

§ 58. Нормальное состояние водородоподобного атома

Обратимся теперь к решению задачи о движении электрона в поле положительно заряженного ядра с зарядом $+Ze$. Сила, связывающая электрон с ядром на расстояниях порядка атомных размеров ($\sim 10^{-8}$ см), есть кулоновская сила притяжения. Соответствующая ей потенциальная энергия

$$U = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (58.1)$$

Наша задача состоит в решении уравнения для собственных функций и собственных значений оператора энергии, т. е. в решении уравнения Шредингера. Поскольку в данном случае поле — центральное, естественно воспользоваться сферическими координатами. Оператор Лапласа в этих координатах имеет вид

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

В этом параграфе мы займемся решением задачи для случая низшего энергетического состояния, т. е. нормального состояния. Это состояние, очевидно, характеризуется наименьшим значением квантового числа l . Ему соответствует, следовательно, значение $l=0$, т. е. состояние s . Но это состояние характеризуется, как мы уже знаем, полной сферической симметрией, так что функция ψ будет зависеть только от радиус-вектора r и не будет зависеть от углов ϑ и φ . Поэтому члены, содержащие производные по ϑ и φ в операторе Лапласа, равны нулю, и уравнение Шредингера принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (58.2)$$

Введем сокращенные обозначения:

$$\frac{2m}{\hbar^2} E = \lambda; \quad \frac{Ze^2 m}{\hbar^2} = \alpha. \quad (58.3)$$

Перепишем с этими обозначениями уравнение Шредингера (58.2), выполнив дифференцирование в первом члене. Мы получим

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \left(\lambda + \frac{2\alpha}{r} \right) \psi = 0. \quad (58.4)$$

Простейшее решение этого уравнения, имеющее конечное значение при $r=0$ и стремящееся к нулю при $r \rightarrow \infty$, ищем в виде

$$\psi = e^{-er}. \quad (58.5)$$

Имеем, прежде всего,

$$\frac{d\psi}{dr} = -e e^{-er}, \quad \frac{d^2\psi}{dr^2} = e^2 e^{-er}.$$

Принимая это во внимание, получаем после подстановки в (58.4) и сокращения на e^{-er}

$$e^2 - \frac{2}{r}e + \left(\lambda + \frac{2\alpha}{r}\right) = 0,$$

или

$$(e^2 + \lambda) + (-2e + 2\alpha)\frac{1}{r} = 0.$$

Это соотношение должно иметь место при любом r , вследствие чего оба двучлена, взятые в скобки, должны равняться нулю каждый в отдельности, откуда

$$e^2 = -\lambda, \quad e = \alpha.$$

Принимая во внимание значения λ и α по (58.3), получаем после простых вычислений

$$E_1 = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}.$$

Сравнивая это с хорошо известной формулой Бора для бальмеровых уровней энергии (см. т. I, формулу (113.5))

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2},$$

видим, что полученное нами выражение E_1 есть не что иное, как первый бальмеров уровень, соответствующий главному квантовому числу $n=1$. Наше состояние s характеризуется, таким образом, квантовыми числами $n=1$, $l=0$; оно обозначается символом $1s$.

Полагая $Z=1$ в формуле для E_1 , получим энергию водородного атома в нормальном состоянии. Будучи взята с обратным знаком, она равна энергии ионизации атома водорода

$$I = -E_1 = \frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Подставляя сюда численные значения констант и разделив еще на $1,6 \cdot 10^{-12}$ для перехода от эргов к электрон-вольтам, получим

$$I = \frac{2 \cdot 9,86 \cdot 9,11 \cdot 10^{-28} \cdot 5308 \cdot 10^{-39}}{43,82 \cdot 10^{-54} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} = 13,6 \text{ эВ}$$

— число, хорошо совпадающее с экспериментальными данными.

Вычислим теперь вероятность нахождения электрона в элементе объема $d\tau$. Обозначая через N несущественный пока для нас нормирующий множитель, имеем

$$w(r) d\tau = |N|^2 \psi^2 d\tau = |N|^2 e^{-2er} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr. \quad (58.6)$$

Вероятность нахождения электрона на расстоянии между r и $r + dr$ от ядра в любом направлении получится, если проинтегрировать (58.6) по углам:

$$w(r) dr = |N|^2 r^2 e^{-2er} dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta = |N|^2 4\pi r^2 e^{-2er} dr. \quad (58.7)$$

Очевидно, что постоянная e должна иметь размерность см^{-1} . Введем новую постоянную a_1 , связанную с e соотношением

$$e = \frac{1}{a_1}. \quad (58.8)$$

Тогда

$$w(r) dr = 4\pi |N|^2 r^2 e^{-\frac{2r}{a_1}} dr. \quad (58.9)$$

Плотность вероятности $w(r)$ обращается в нуль при $r = 0$ и асимптотически стремится к нулю при $r \rightarrow \infty$. Таким образом, вообще говоря, имеется определенная вероятность найти электрон на любом расстоянии от ядра — между 0 и ∞ . Вычислим теперь расстояние, на котором эта вероятность достигает максимума. Дифференцируя $w(r)$ по r и приравнявая нулю производную, получаем (после сокращения на $e^{-2\frac{r}{a_1}}$)

$$2r - 2r^2 \frac{1}{a_1} = 0,$$

откуда

$$r_{\max} = a_1.$$

Принимая во внимание, что $a_1 = 1/e = 1/\alpha$ и что $\alpha = me^2/\hbar^2$, находим

$$a_1 = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (58.10)$$

Как видно, длина a_1 выражается через универсальные константы e , m , \hbar . С таким выражением мы уже встречались в теории Бора [см. т. I, § 107, формула (107.4)], где было найдено, что радиус первой водородной орбиты как раз равен длине a_1 (рис. 24).

Азимутальное квантовое число теории Бора n_φ связано с квантовым числом l соотношением $n_\varphi = l + 1$, так что для $l=0$

$n_{\varphi} = 1$. Соответствие с теорией Бора имеется, таким образом, и здесь, однако не следует забывать, что состояние $1s$ характеризуется сферической симметрией, так что распределение вероятности представляет собой сферическое «облако», но отнюдь не плоский образ, соответствующий «орбите». Далее необходимо иметь в виду, что в состоянии $1s$ момент импульса равен нулю, и, следовательно, мы имеем дело с чисто радиальным движением.

Вычислим еще средние значения некоторых величин для состояния $1s$. Для этого нам нужно прежде всего нормировать нашу собственную функцию к единице, т. е. вычислить значение множителя N так, чтобы взятый по всему пространству интеграл от нормированной функции равнялся единице. В данном случае имеем условие

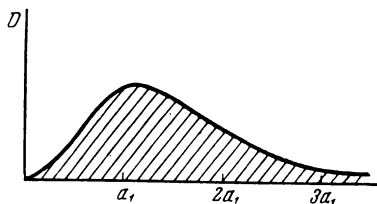


Рис. 24. График функции $w(r)$ для состояния $1s$.

$$1 = |N|^2 \int_0^{\infty} e^{-2\frac{r}{a_1}} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = |N|^2 4\pi \int_0^{\infty} r^2 e^{-2\frac{r}{a_1}} dr. \quad (58.11)$$

Оставшийся невычисленным интеграл имеет вид

$$I_n = \int_0^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr$$

при

$$\alpha = \frac{2}{a_1}.$$

Вычисление этих интегралов дано в Приложении I. Оно приводит к общей формуле

$$I_n = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}, \quad (58.12)$$

так что интеграл, входящий в (58.11), в частности, равен

$$\int_0^{\infty} r^2 e^{-2\frac{r}{a_1}} dr = I_2 = \frac{2}{\alpha^3} = \frac{2a_1^3}{2^3} = \frac{a_1^3}{4}.$$

Поэтому (58.11) принимает вид

$$1 = |N|^2 \pi a_1^3,$$

откуда с точностью до остающегося неопределенным фазового множителя $e^{i\delta}$

$$N = \frac{1}{\pi^{1/2} a_1^{3/2}},$$

и нормированная собственная функция есть

$$\psi = \frac{1}{\pi^{1/2} a_1^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_1}}. \quad (58.13)$$

Этой функцией мы и воспользуемся для вычисления средних значений, применяя общую формулу (17.12).

Найдем прежде всего среднее r :

$$\bar{r} = \frac{1}{\pi a_1^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^\infty r e^{-2\frac{r}{a_1}} r^2 dr = \frac{4}{a_1^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2\frac{r}{a_1}} dr = \frac{4}{a_1^3} I_3.$$

Пользуясь (58.12), получим после простых вычислений

$$\bar{r} = \frac{3}{2} a_1. \quad (58.14)$$

Интересно вычислить еще средние значения потенциальной и кинетической энергии. Для потенциальной энергии при $Z = 1$ имеем

$$\bar{U} = -e^2 \overline{\left(\frac{1}{r}\right)}.$$

Среднее значение обратного расстояния есть

$$\overline{\left(\frac{1}{r}\right)} = \frac{1}{\pi a_1^3} 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{r} e^{-2\frac{r}{a_1}} r^2 dr = \frac{4}{a_1^3} \int_0^\infty r e^{-2\frac{r}{a_1}} dr = \frac{4}{a_1^3} \cdot \frac{a_1^2}{2^2} = \frac{1}{a_1}. \quad (58.15)$$

Итак,

$$\bar{U}_{1s} = -\frac{e^2}{a_1},$$

т. е. \bar{U} как раз равно потенциальной энергии электрона на расстоянии a_1 . Принимая во внимание значение a_1 , по формуле (58.10) находим

$$\bar{U}_{1s} = -\frac{me^4}{\hbar^2} = 2E_1. \quad (58.16)$$

Так как

$$T + U = E,$$

то для средней кинетической энергии получаем

$$\bar{T}_{1s} = -E_1 = \frac{me^4}{2\hbar^2}, \quad (58.17)$$

т. е. значение полной энергии с обратным знаком.

Найденные выше результаты позволяют дать ответ на вопрос: каким образом в квантовой механике объясняется устойчивость водородного атома в состоянии s , т. е. в отсутствие момента импульса. Предположим, что электрон может находиться на среднем расстоянии от ядра, равном a_1 , с неопределенностью положения Δr , равной $\frac{1}{2}a_1$. Из соотношений неопределенностей имеем

$$\frac{1}{2} a_1 \Delta p_r \geq \frac{\hbar}{2},$$

откуда

$$\Delta p_r \geq \frac{\hbar}{a_1}. \quad (58.18)$$

Величина $\frac{(\Delta p_r)^2}{2m}$ должна быть по крайней мере того же порядка, что и T . Из (58.18) находим

$$\frac{(\Delta p_r)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{2ma_1^2},$$

откуда по (58.10)

$$\frac{(\Delta p_r)^2}{2m} \geq \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

или, принимая во внимание (58.17),

$$\frac{(\Delta p_r)^2}{2m} \geq \bar{T}_{1s},$$

как и следовало ожидать. Но $T_{1s} = |E_1|$, а E_1 есть определенная для водородного атома энергия первого бальмерова уровня. Поэтому ответ на поставленный вопрос таков: неопределенность положения, т. е. радиус той сферы, внутри которой мы представляем себе запертым электрон, не может быть меньше $1/2a_1$, так как иначе был бы нарушен закон сохранения энергии (рекомендуется сравнить аналогичное рассуждение для случая нулевого состояния линейного гармонического осциллятора, приведенное в т. I, § 158).

В связи с этим полезно рассмотреть еще следующий кажущийся парадокс. Так как вероятность нахождения электрона в любом направлении между r и $r + dr$, пропорциональная $r^2 e^{-2\frac{r}{a_1}} dr$, с увеличением расстояния приближается к нулю асимптотически, то всегда имеется определенная вероятность найти электрон на достаточно большом расстоянии от ядра. В том числе и в той области пространства, где, формально рассуждая, $T < 0$. Но этот эффект — только кажущийся. В самом деле, для сколько-нибудь точного определения координаты электрона длина волны света, которым мы его освещаем, должна быть настолько мала, что добавочная энергия, получаемая

электроном при столкновении с 'фотоном (комптоновский отброс), с избытком покрывает дефицит энергии.

Можно, однако, задать вопрос; нельзя ли все-таки определить положение электрона хотя бы приближенно где-нибудь достаточно далеко от ядра, пользуясь видимым, например красным, светом, у которого импульс фотона очень мал. Парадокс тогда остался бы в силе. Оказывается, что определить положение электрона с красным светом нельзя по следующей простой причине: на красный свет с большой длиной волны реагирует весь атом в целом по обычным законам теории дисперсии.

§ 59. Кеплерова задача. Общий случай

В предыдущем параграфе мы подробно рассмотрели задачу об электроном в кулоновом поле ядра в частном случае нормального состояния. Дадим теперь решение этой задачи для общего случая*). Функция ψ , вообще говоря, будет зависеть от всех трех координат

$$\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi), \quad (59.1)$$

и уравнение Шредингера при сокращенных обозначениях (58.3), принятых в предыдущем параграфе, будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \\ + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \left(\lambda + \frac{2\alpha}{r} \right) \psi = 0. \end{aligned} \quad (59.2)$$

Решение его будем искать в виде произведения двух функций, из которых одна зависит только от r , а другая — только от углов ϑ и φ :

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi). \quad (59.3)$$

Подставив это решение в (59.2), найдем после деления на RY , переноса и группировки членов:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + r^2 \left(\lambda + \frac{2\alpha}{r} \right) = \\ = - \left\{ \frac{1}{Y \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\}. \end{aligned} \quad (59.4)$$

*) В дальнейшем мы рассматриваем только случай неподвижного ядра (масса ядра бесконечно велика по сравнению с массой электрона). При учете собственного движения ядра (задача двух тел) все формулы сохраняются, только масса электрона заменяется приведенной массой $\mu = \frac{Mm}{M+m}$, где M — масса ядра (см. т. I, § 53).

Левая часть не зависит от углов ϑ и φ , а правая — от радиуса-вектора r ; они могут быть равны друг другу только в том случае, когда обе они не зависят ни от r , ни от ϑ и φ , т. е. равны некоторой постоянной β . Мы получаем поэтому

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + r^2 \left(\lambda + \frac{2\alpha}{r} \right) R = \beta R, \quad (59.5)$$

$$- \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\} = \beta Y. \quad (59.6)$$

Уравнение (59.6) совпадает с уравнением (52.2)

$$\hat{L}Y = \beta Y,$$

и собственные значения β , как мы знаем, равны

$$\beta = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots,$$

а собственные функции имеют вид

$$Y_{l,m} = e^{\pm im\varphi} \Theta_{l,m}.$$

Отсюда следует, что угловая часть функции не зависит от конкретного вида потенциала $U(r)$ и одинакова для любого центрально-симметричного поля.

Подставив в (59.5) $l(l+1)$ вместо β , получим после простых преобразований

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\lambda + \frac{2\alpha}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (59.7)$$

Это — уравнение для части собственной функции, зависящей только от радиуса-вектора. Назовем его радиальным уравнением и посмотрим сначала, какие следствия можно получить из него качественным образом. Для этого перепишем уравнение (59.7), временно заменив λ и α их значениями согласно (58.3):

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (59.8)$$

Очевидно, что это уравнение отвечает движению в одном измерении *) с некоторым эффективным потенциалом

$$U_{\text{эфф}} = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (59.9)$$

Соответствующая потенциальная кривая изображена на рис. 25. При достаточно больших r в (59.9) преобладает первый член, $U_{\text{эфф}} < 0$ и при $r \rightarrow \infty$ стремится к нулю; напротив, при ма-

*) Но не вдоль всей прямой, а только в области $r > 0$. Аналогия станет полной, если считать, что в точке $r = 0$ имеется бесконечно высокая потенциальная стенка. (Прим. ред.)

ных r преобладает второй член и $U_{\text{эфф}} > 0$. Отсюда видно, что в области, где $E < 0$, форма кривой такова, что мы имеем «потенциальную яму», и следует ожидать, что движение в этом случае будет финитным, а значения энергии — квантованными. Напротив, при $E > 0$ прямая, проведенная параллельно оси абсцисс на расстоянии от нее, равном данному значению энергии, пересекает потенциальную кривую только в одной точке; это означает, что движение ограничено только с одной стороны потенциальным барьером: частица, движущаяся из бесконечности по направлению к этому барьеру справа налево,

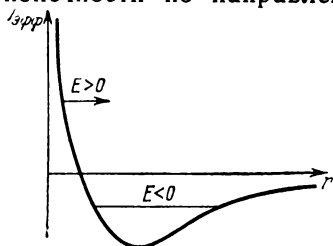


Рис. 25. Потенциальная кривая для радиальной составляющей кеплерова движения.

отразится на него и уйдет обратно в бесконечность. В этом случае мы не получим никаких квантованных уровней энергии: оператор энергии при $E > 0$ имеет сплошной спектр собственных значений.

Мы будем рассматривать в дальнейшем только случай, когда $E < 0$. Случай положительной полной энергии соответствует задачам о соударениях, например задаче о рассеянии электронов. Он представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Однако решение задачи со сплошным спектром собственных значений оператора математически значительно сложнее, и мы отсылаем интересующихся к специальным руководствам по квантовой механике.

Вернемся теперь к радиальному уравнению (59.7). Заметим прежде всего, что параметр λ имеет размерность квадрата обратной длины, в чем легко убедиться непосредственно из выражения λ (58.3). Обозначая эту длину через r_0 , перепишем уравнение (59.7) в виде

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(-\frac{1}{r_0^2} + \frac{2a}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0, \quad \left(\lambda = -\frac{1}{r_0^2} \right). \quad (59.10)$$

Рассмотрим асимптотический случай, когда r очень велико. В этом случае уравнение (59.10) переходит в уравнение

$$\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{R}{r_0^2} = 0; \quad (59.11)$$

его решения $R = e^{\pm r/r_0}$.

Из этих двух решений следует взять только решение с минусом в показателе, так как решение с плюсом безгранично возрастает при $r \rightarrow \infty$.

Введем теперь в качестве независимой переменной безразмерную величину ρ :

$$\rho = 2 \frac{r}{r_0} = 2r \sqrt{-\lambda}. \quad (59.12)$$

В уравнении (59.10) произведем замену независимой переменной r на ρ ; имеем прежде всего

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} &= \frac{d}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{dr} = \frac{2}{r_0} \frac{d}{d\rho}, \\ \frac{d^2}{dr^2} &= \frac{d}{d\rho} \left(\frac{2}{r_0} \frac{d}{d\rho} \right) \frac{d\rho}{dr} = \frac{4}{r_0^2} \frac{d^2}{d\rho^2}. \end{aligned}$$

Произведя замену в (59.10), получим после умножения на $r_0^2/4$ и несложных преобразований

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}} \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R = 0. \quad (59.13)$$

В асимптотическом случае ($\rho \rightarrow \infty$) решение, согласно сказанному, есть $e^{-r/r_0} = e^{-\rho/2}$, в соответствии с чем будем искать решение для общего случая в виде

$$R = e^{-\rho/2} f(\rho). \quad (59.14)$$

Это решение мы подставим в (59.13), для чего напомним сначала производные

$$\frac{dR}{d\rho} = \left(\frac{df}{d\rho} - \frac{1}{2} f \right) e^{-\rho/2}; \quad \frac{d^2 R}{d\rho^2} = \left(\frac{d^2 f}{d\rho^2} - \frac{df}{d\rho} + \frac{1}{4} f \right) e^{-\rho/2}.$$

Подставляя в (59.13), найдем уравнение для f

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \frac{df}{d\rho} + \left[\left(\frac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}} - 1 \right) \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f = 0. \quad (59.15)$$

Это уравнение мы будем интегрировать при помощи степенных рядов; именно, мы будем искать решение в виде

$$f(\rho) = \rho^\gamma (a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots) \equiv \rho^\gamma \sum_{v=0}^{\infty} a_v \rho^v = \sum_v a_v \rho^{\gamma+v}. \quad (59.16)$$

Подставляя это решение в (59.15), найдем после необходимых упрощений и приведений

$$\begin{aligned} \sum_v [(\gamma+v)(\gamma+v+1) - l(l+1)] a_v \rho^{\gamma+v-2} = \\ = \sum_v \left(l + v + 1 - \frac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}} \right) a_v \rho^{\gamma+v-1}. \end{aligned} \quad (59.17)$$

Так как это равенство должно иметь место тождественно, то коэффициенты при одинаковых степенях ρ должны быть

равны. Низший член слева получается при $\nu=0$; он содержит $\rho^{\nu-2}$:

$$[\gamma(\gamma+1)-l(l+1)]a_0\rho^{\nu-2}. \quad (59.18)$$

Низший член справа содержит $\rho^{\nu-1}$; поэтому для (59.18) справа нет члена с той же степенью ρ и коэффициент при $\rho^{\nu-2}$ должен быть равен нулю. Это дает

$$\gamma(\gamma+1)-l(l+1)=0,$$

откуда

$$\gamma=l, \text{ или } \gamma=-(l+1).$$

Второе решение мы отбрасываем, так как при $\gamma=-(l+1)$ ряд (59.16) начинался бы членом α_0/ρ^{l+1} , который обращается в бесконечность при $\rho=0$. Подставляя $\gamma=l$ в (59.17), получаем

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} [(l+\nu)(l+\nu+1)-l(l+1)]a_{\nu}\rho^{l+\nu-2} = \\ = \sum_{\nu} \left(l+\nu+1 - \frac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}} \right) a_{\nu}\rho^{l+\nu-1}. \end{aligned} \quad (59.19)$$

Из сравнения коэффициентов при одинаковых степенях ρ находим следующую рекуррентную формулу:

$$a_{l+i+1} = \frac{(l+i+1) - \frac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}}}{(l+i+1)(l+i+2) - l(l+1)} a_l. \quad (59.20)$$

Способом, совершенно аналогичным тому, какой был использован при решении задачи о линейном осцилляторе (см. т. I, § 158), легко убедиться в том, что ряд с рекуррентной формулой (59.20) ведет себя, как e^{ρ} , а потому при достаточно больших ρ функция $R = e^{-\rho/2}f(\rho)$ возрастает, как $e^{-\rho/2} \cdot e^{\rho} = e^{+\rho/2}$, т. е. стремится к бесконечности при $\rho \rightarrow \infty$. Решение останется конечным при любых ρ , если ряд обратится в полином. Пусть последний член ряда, не равный нулю, имеет номер $i=n_r$; тогда

$$a_{n_r+1} = \frac{(l+n_r+1) - \frac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}}}{(l+n_r+1)(l+n_r+2) - l(l+1)} a_{n_r}.$$

Если $a_{n_r} \neq 0$, но $a_{n_r+1} = 0$, то

$$\sqrt{-\lambda} = \frac{\alpha}{l+n_r+1}.$$

Заменяя λ и α их выражениями (из 58.3), получим после возведения в квадрат и сокращений

$$E_n = - \frac{mZ^2 e^4}{2(n_r + l + 1)^2 \hbar^2}.$$

Введенное здесь целое число n_r есть новое квантовое число. Однако мы видим, что собственные значения энергии зависят только от суммы квантовых чисел $n_r + l + 1$; обозначая

$$n_r + l + 1 = n,$$

получим

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2}. \quad (59.21)$$

Но это — формула бальмеровых уровней энергии, которую мы получили здесь без всяких новых гипотез, последовательным решением уравнения Шредингера.

Как видим, энергия E_n зависит только от одного главного квантового числа n , которое является суммой двух квантовых чисел — радиального n_r и азимутального l (или орбитального) плюс 1:

$$n = n_r + l + 1. \quad (59.22)$$

Наименьшее значение l есть нуль; наибольшее (при заданном n), очевидно, соответствует случаю, когда $n_r = 0$ и равно, следовательно, $n - 1$. Итак, возможные значения l при данном n следующие:

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1).$$

Различные состояния водородоподобного атома могут быть описаны при помощи трех квантовых чисел: n_r, l, m ; так как задание n и l определяет и n_r по (59.22), то можно — и это удобнее — характеризовать состояния квантовыми числами n, l, m . За исключением низшего состояния, которому соответствуют $n = 1, l = m = 0$, все остальные состояния вырождены. Степень этого вырождения можно определить из следующих соображений: при заданном n , определяющем энергию атома, l может иметь n значений ($0, 1, \dots, n - 1$), но каждому l соответствует еще $2l + 1$ различных значений m . Отсюда следует, что для одного определенного значения n , т. е. для каждого значения энергии, определяемого формулой (59.1), имеется столько различных собственных функций, какова величина суммы

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = n^2.$$

Таким образом, каждый уровень энергии имеет вырождение кратности n^2 *).

Различные состояния принято обозначать символами, каждый из которых содержит численный коэффициент, равный главному квантовому числу, и буквенное обозначение азимутального

*) При учете спина электрона (см. гл. VII) кратность вырождения равна $2n^2$. (Прим. ред.)

квантового числа l по схеме § 55. Например, состояние, для которого $n = 1$ и $l = 0$, обозначается, как мы уже видели (§ 58), символом $1s$; при $n = 2$ имеем состояния $2s$ и $2p$; при $n = 3$ — состояния $3s$, $3p$, $3d$ и т. д.

Уровни энергии с одинаковыми n и различными l , как сказано, между собою совпадают*). Поэтому их можно изображать графически так, как это сделано на рис. 167 т. I, т. е. в зависимости от одного квантового числа n . Однако удобно располагать последовательности уровней с одним и тем же азимутальным квантовым числом l и различными главными квантовыми числами одно под другим, как это показано на рис. 26. При этом у водородного атома все уровни с одинаковыми n будут, конечно, расположены на одной высоте.

Графические изображения. Решения радиального уравнения получаются при помощи полиномов, к которым сводятся степенные ряды [с рекуррентной формулой (59.20)]. Отсылая читателей, интересующихся вычислениями, к специальным руководствам**), мы дадим эти решения для нескольких состояний в готовом (нормированном) виде в табл. III. Для удобства в ней введено сокращенное обозначение $\sigma = \frac{Z}{a_1} r$.

На рис. 27 изображен ход радиальной составляющей плотности вероятности $D = 4\pi r^2 R^2$ для различных состояний водородного атома относительно расстояния, выраженного в единицах a_1 . Для всех состояний (кроме состояний типа s) приведены соответствующие орбиты, вычисленные, исходя из величины момента импульса $\sqrt{l(l+1)}\hbar$. Большие полуоси этих орбит, зависящие от одного только главного квантового числа n , такие же, как у соответствующих орбит в теории Бора. Видно, что для состояний $1s$, $2p$, $3d$ и $4f$ максимумы плотности вероятности приходятся у расстояний соответственно a_1 , $4a_1$, $9a_1$ и $16a_1$ (в упражнении 1 в конце параграфа читателю предлагается доказать это вычислением). Следует вспомнить, что в теории Бора для перечисленных состояний ($l = 0, 1, 2, 3$, вообще $n - 1$), у которых $n_\phi = l + 1$, орбиты круговые, и радиусы их точно равны a_1 , $4a_1$, $9a_1$, $16a_1$. Если принять во внимание, что плотность вероятности существенно отлична от нуля только внутри расстояний порядка большой полуоси орбиты, то станет ясно, что и здесь имеется такое же «размытое» соответствие с классическими орбитами, как и во всех остальных случаях.

*) Это явление специфично именно для атома водорода и именуется дополнительным кулоновским вырождением. В произвольном центральном поле вырождение по l не имеет места. (Прим. ред.)

**) См., например: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — 3-е изд. — М.: Наука, 1974.

Для получения пространственной картины плотности вероятности необходимо учесть угловую часть собственной функции $Y(\theta, \varphi)$. Ясное представление об этой картине можно получить,

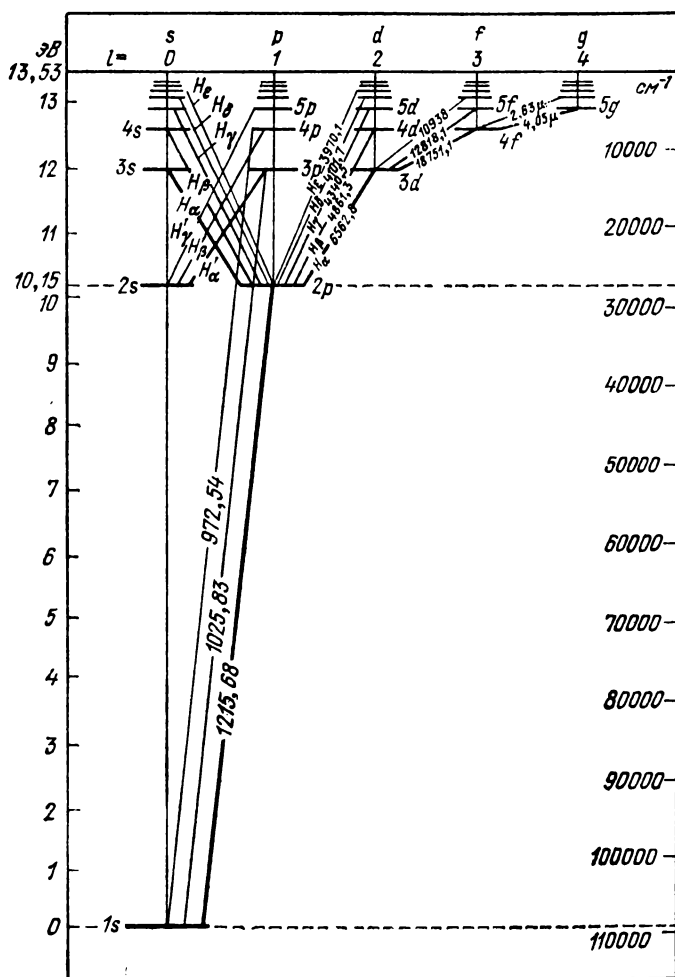


Рис. 26. Уровни энергии атома водорода (толщина линии соответствует вероятности перехода).

рассматривая фотографии рис. 28. Эти фотографии были получены при помощи особого приспособления, состоявшего из электрической лампочки, помещавшейся на конце стержня, который мог вращаться около неподвижной точки, причем длина его свободной части соответственно менялась. Смысл этих фото-

Таблица III

n	l	m	Ψ (нормир.) = $R(r) \Theta_{l, m} e^{\pm i m \varphi}$	Состояние
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} e^{-\sigma}$	1s
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$	2s
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \vartheta$	2p
2	1	+1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \vartheta e^{i\varphi}$	
2	1	-1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \vartheta e^{-i\varphi}$	
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} (21 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$	3s
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \cos \vartheta$	3p
3	1	+1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \sin \vartheta e^{i\varphi}$	
3	1	-1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \sin \vartheta e^{-i\varphi}$	
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$	3d
3	2	+1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}$	
3	2	-1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{-i\varphi}$	
3	2	2	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2 \vartheta e^{i2\varphi}$	
3	2	-2	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2 \vartheta e^{-i2\varphi}$	

графий можно уяснить себе следующим образом. Представим себе движущийся электрон, который может находиться во всех тех частях пространства, где плотность вероятности отлична от нуля. Он будет, очевидно, чаще всего попадать туда, где плотность вероятности максимальна. Представим себе далее,

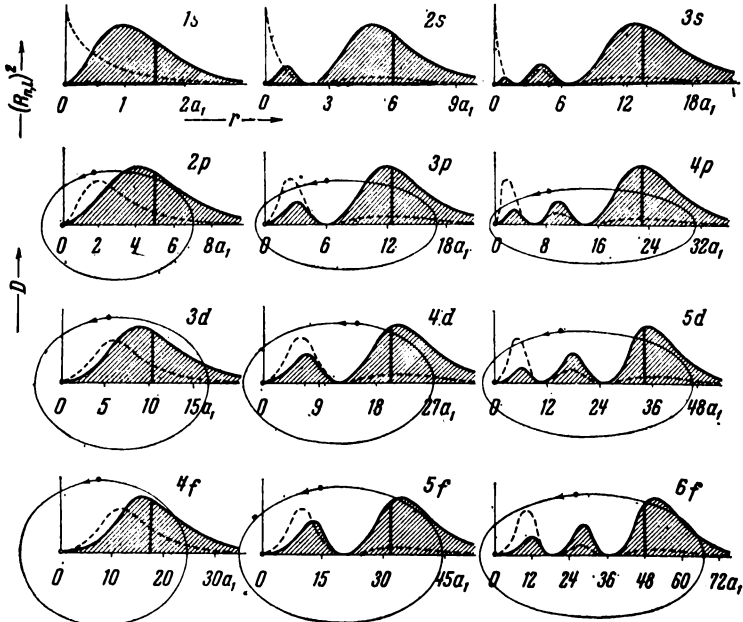


Рис. 27. Графики радиальной составляющей плотности вероятности $D = 4\pi r^2 (R_{n,l})^2$ для различных состояний водородоподобного атома. Пунктиром изображен ход функции $(R_{n,l})^2$. Жирной вертикальной линией отмечено положение средней величины $\overline{R_{n,l}^2}$.

что нам удалось сделать фотографию этого электрона с продолжительной экспозицией. Изображение его тогда «размажется» и даст (в зависимости от состояния) одну из картин рис. 28. Поскольку $e\psi^*\psi dt$ представляет собой среднюю плотность заряда в данном месте, можно также сказать, что эти фотографии представляют заряд электрона, «размазанный» по всему пространству в виде облака.

Упражнения. 1. Показать, что максимумы плотности вероятности в состояниях $2p$ и $3d$ находятся на расстояниях от ядра, соответственно равных $4a_1$ и $9a_1$.

2. Показать, что в состоянии $1s$ среднее значение $\overline{r^2}$ равно $3a_1$, а среднее значение $\overline{(1/r^2)}$ равно $1/a_1^2$.

3. Доказать, что в состоянии $1s$ $\overline{r^k} = \frac{(k+2)!}{2^{k+1}} a_1^k$.

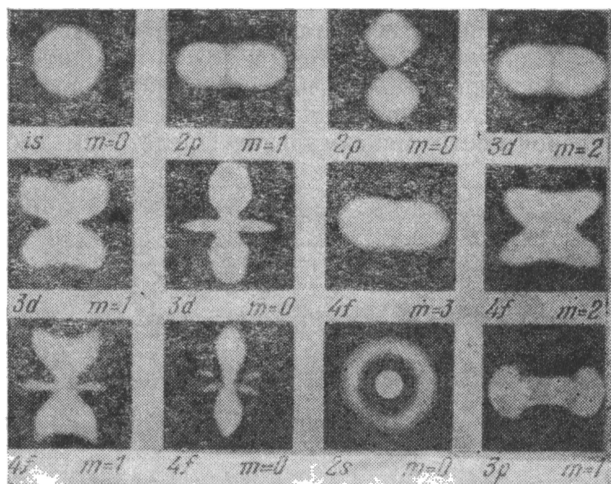


Рис. 28. Фотографии электронного облака для различных состояний водородоподобных атомов.

4. Доказать, что в состоянии $2p$ $\bar{r} = 5a_1$, $(1/\bar{r}) = 1/4a_1$, а в состоянии $3d$ $\bar{r} = 10,5a_1$, $(1/\bar{r}) = 1/9a_1$.

5. Средние значения расстояния электрона от ядра в любых состояниях водородоподобного атома с атомным номером Z выражаются формулами:

в квантовой механике

$$\bar{r}_{nl} = \frac{n^2 a_1}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right],$$

в теории Бора

$$\bar{r}_{n, n_\Phi} = \frac{n^2 a_1}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{n_\Phi^2}{n^2} \right) \right].$$

Сравнить обе формулы, установить их сходство и объяснить причину различия.

§ 60. Модель валентного электрона

Расчет сложных атомов, представляющих собой систему нескольких взаимодействующих электронов в центральном поле, является задачей, требующей кропотливых и длительных вычислений. Имеется, однако, группа многоэлектронных атомов, спектральные свойства которых могут быть легко объяснены при помощи приближенного расчета, лишь немного отличающегося от рассмотренного решения кеплеровой задачи для водородоподобных систем. Это — атомы щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs, стоящие в первой группе менделеевской системы элементов.

В спектрах этих атомов имеются серии, по внешнему виду в точности напоминающие серии водородного атома. На рис. 29 в качестве примера приведен спектр поглощения паров натрия (так называемая главная серия натрия, см. § 61). Мы видим здесь такое же закономерное сближение линий и падение их

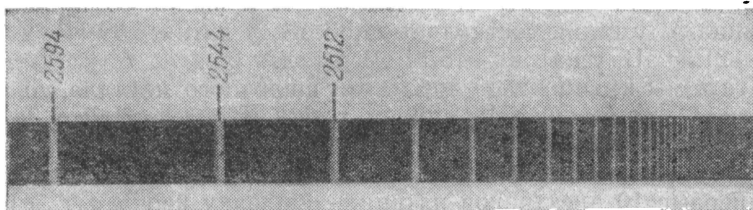


Рис. 29. Спектр поглощения паров натрия. На спектрограмме показана только коротковолновая часть серии, начиная с пятого члена ($\lambda = 2594 \text{ \AA}$).

интенсивности по мере приближения к месту слияния, как и в случае водородных серий.

Однако имеется и существенное различие, которое состоит в следующем: все серии водородного атома (и водородоподобных ионов) являются комбинациями одного типа термов R/k^2 и имеют общий вид (т. I, § 105)

$$\nu = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{n^2},$$

где n — постоянное, а m — переменное целое число. Серии же атомов щелочных металлов могут быть представлены в виде комбинаций термов, *сходных* с R/k^2 , но не совпадающих с ними. А именно, как показал уже Ридберг путем анализа эмпирических данных, общий вид термов сложных атомов в первом приближении таков:

$$T_n = \frac{R}{(n + \sigma)^2}, \quad (60.1)$$

где R — та же постоянная Ридберга, $R = 109\,737,31 \text{ см}^{-1}$, n — целое число, а σ — некоторая поправка. Оказалось, что для представления формулами всех наблюдаемых серий спектральных линий необходимо пользоваться не одной последовательностью термов R/n^2 , но несколькими последовательностями вида (60.1), причем внутри каждой последовательности термов поправка σ имеет одно и то же значение.

Эти особенности атомов щелочных металлов качественно могли быть объяснены уже в рамках теории Бора при помощи так называемой модели излучающего электрона. Рассматривая менделеевскую таблицу элементов, мы видим, что щелочные

металлы всегда следуют за благородными газами: литию предшествует гелий, натрию — неон и т. д. и, наконец, цезию — ксенон.

Атомы благородных газов характеризуются своей высокой устойчивостью, тогда как атомы щелочных металлов, наоборот, ионизируются с особенной легкостью. Например, энергия, необходимая для удаления первого электрона (первый ионизационный потенциал), у гелия составляет 24,58 эВ, у лития 5,39 эВ, у неона — 21,56 эВ, у натрия — 5,14 эВ и т. д.

Пусть мы имеем какой-либо атом щелочного металла, содержащий Z электронов. Мы можем тогда утверждать, что $Z - 1$ электронов образуют устойчивую структуру благородного газа (например, первые два электрона лития образуют оболочку гелия, первые 10 электронов натрия — оболочку неона и т. д.), а последний электрон связан с ядром атома слабо. В таком случае $Z - 1$ внутренних электронов с общим отрицательным зарядом $-(Z - 1)e$ вместе с ядром с положительным зарядом $+Ze$ образуют устойчивый «остов», напоминающий ядро с зарядом $+e$. В поле этого «эффективного ядра» движется последний слабо связанный электрон, обычно называемый оптическим или валентным (потому, что он же обуславливает химическую валентность атома).

Мы получаем, таким образом, систему, напоминающую водородный атом с его ядром с зарядом $+e$ и одним электроном. Почему же тогда энергетические состояния этой системы, вообще говоря, отличаются, а иногда и очень сильно, от водородных? Причина в общих чертах заключается в следующем: водородное ядро представляет собой одну элементарную частицу (протон); ядро водородоподобного иона (например, He^+ , Li^{++} и т. д.), правда, является системой частиц, но силы, связывающие их, столь велики, что эту систему можно считать совершенно жесткой.

Средние размеры ядра ($\sim 10^{-13}$ см) во много раз меньше среднего расстояния электрона от ядра ($\sim 10^{-8}$ см), поэтому в случае водородоподобного атома электрон находится практически в кулоновском поле точечного заряда ядра.

В атомах щелочных металлов, как отмечалось выше, оптический электрон экранирован от ядра остальными ($Z - 1$) электронами, т. е. поле, в котором он движется, создается более сложной системой зарядов, средние линейные размеры этой системы по порядку величины те же, что и среднее расстояние оптического электрона до ядра. Естественно, что поле «эффективного ядра» атомов щелочных металлов в общем случае нельзя рассматривать как кулоновское поле точечного заряда. Далее необходимо вспомнить, что в поле точечного заряда уровни энергии вырождены. Так, например, в водородном атоме глав-

ному квантовому числу $n = 2$ соответствует не один, а два одинаковых по высоте уровня энергии ($l = 0, 1$); главному квантовому числу $n = 3$ — три уровня ($l = 0, 1, 2$) и т. д. Однако это вырождение уровней характерно только для кулоновского поля. В случае поля, создаваемого более сложной системой зарядов, эти совпадающие уровни возмущаются различным образом и поэтому разделяются. В этом и состоит причина существования нескольких типов термов щелочных металлов.

Эту качественную картину можно использовать для приближенной количественной теории следующим образом. Поскольку остов действует на электрон, вообще говоря, не как точечный заряд, но как сложная система зарядов, то следует представить потенциальную энергию в виде ряда

$$U = -\frac{e^2}{r} - c_1 \frac{e^2}{r^2} - c_2 \frac{e^2}{r^3} - \dots \quad (60.2)$$

Коэффициенты c_1, c_2, \dots , очевидно, не безразмерные числа, но для однородности всей суммы необходимо, чтобы коэффициент c_1 имел размерность длины, c_2 — размерность [длина]² и т. д. Поэтому в написанной сумме первый член представляет потенциальную энергию электрона в поле точечного заряда $+e$, второй — среднюю потенциальную энергию электрона в поле диполя, которая, как известно, равна $\frac{el}{r^2}$, где el — момент диполя и т. д. В первом приближении можно ограничиться двумя членами ряда (60.2) и положить

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} - c_1 \frac{e^2}{r^2}. \quad (60.3)$$

Уравнение Шредингера в сферических координатах напишется тогда в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} + c_1 \frac{e^2}{r^2} \right) \psi = 0. \quad (60.4)$$

Как и в § 59, ищем решение в виде произведения

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi) \quad (60.5)$$

и разделяем, таким образом, наше уравнение (60.4) на два уравнения

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + l(l+1) Y = 0, \quad (60.6)$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} + c_1 \frac{e^2}{r^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (60.7)$$

Уравнение (60.6), очевидно, совпадает с (59.6) [$\beta = l(l+1)$]. Как и следовало ожидать, часть собственной функции, зависящая от углов $Y(\phi, \varphi)$, в точности такая же, как в кеплеровой задаче. Из этого следует, что сказанное в предыдущих параграфах о состояниях, описываемых этой функцией, в частности, существование серий уровней s, p, d, f , остается в силе и здесь. Но численные величины уровней энергии будут другими, так как уравнение (60.7) отличается от радиального уравнения (59.8), кеплеровой задачи присутствием лишнего члена в скобках $c_1(e^2/r^2)$. Очевидно, переписав (60.7) в виде

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} [l(l+1) - c_1 \frac{2me^2}{\hbar^2}] \right\} R = 0, \quad (60.8)$$

мы убеждаемся в том, что оно формально тождественно с (59.8). Можно, в самом деле, положить

$$l'(l'+1) = l(l+1) - c_1 \frac{2me^2}{\hbar^2} \quad (60.9)$$

и тем самым привести оба уравнения к одинаковому виду. Решая квадратное уравнение (60.9) относительно l' и беря только один знак плюс перед корнем, находим

$$l' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2l+1)^2 - \frac{2me^2}{\hbar^2} c_1}$$

или приближенно

$$l' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[(2l+1) - \frac{4me^2}{\hbar^2 (2l+1)} c_1 \right] = l - \frac{me^2}{\hbar^2 (l+1/2)} c_1. \quad (60.10)$$

Очевидно, что, продолжая решение, как в § 59, мы в конце концов придем к выражению для энергии

$$E_{n,l} = -\frac{me^4}{2(n_r + l' + 1)^2 \hbar^2}.$$

Вместо целого главного квантового числа

$$n = n_r + l + 1$$

мы получили, вообще говоря, нецелое число

$$n^* = n_r + l' + 1$$

или по (60.10)

$$n^* = n_r + l + 1 - c_1 \frac{me^2}{\hbar^2 (l+1/2)} = n + \sigma, \quad (60.11)$$

где через σ обозначен поправочный член

$$\sigma = -c_1 \frac{me^2}{\hbar^2 (l+1/2)}. \quad (60.12)$$

Нецелое число n^* называется эффективным главным квантовым числом. Выражение для энергии мы теперь можем представить в виде

$$E_{n^*, l} = -\frac{me^4}{2n^{*2}\hbar^2} = -\frac{me^4}{2(n + \sigma)^2 \hbar^2},$$

а соответствующий терм — в виде, совпадающем с термом Ридберга (60.1)

$$T_{n^*, l} = -\frac{E_{n^*, l}}{2\pi\hbar} = \frac{R}{(n + \sigma)^2}.$$

Заметим, что, как показывает формула (60.12), поправка σ зависит от азимутального квантового числа l . Поэтому термы s, p, d, \dots ($l = 0, 1, 2, \dots$) при одном и том же n уже не будут одинаковыми по величине — вырождение устранится.

Рис. 30 иллюстрирует описанное соотношение между термами одного из щелочных металлов — лития — и водородными. С целью экономии места уровни энергии изображены кружками. Видно, что у водорода уровни $2s$ и $2p$; $3s$ и $3d$; $4s$, $4p$ и $4d$ между собой совпадают, тогда как у лития $2s$ и $2p$ сильно расходятся: $3s$, $3p$ и $3d$ расходятся меньше и близки (особенно $3p$ и $3d$) к водородным; наконец, $4p$ и $4d$ почти точно совпадают между собой и с водородными уровнями.

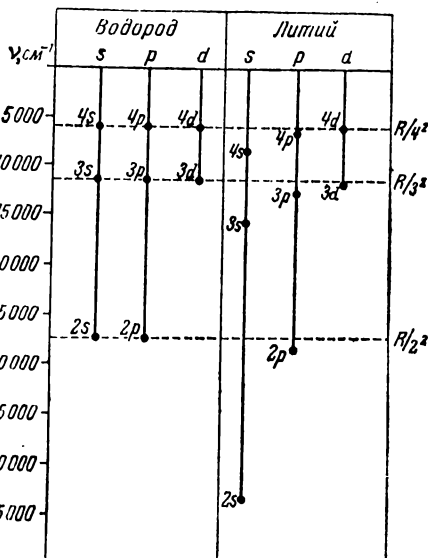


Рис. 30. Схема сравнения термов лития с термами водорода.

§ 61. Спектральные серии щелочных металлов

В предыдущем параграфе уже было указано, что вследствие существования различных типов термов, в большей или меньшей степени отличающихся от водородоподобных, в спектрах щелочных металлов наблюдается несколько различных по своему характеру серий. Все наблюдаемые частоты подчиняются тому же комбинационному принципу, что и частоты в водородоподобных спектрах

$$\nu = T(m) - T(n).$$

Однако обратное, вообще говоря, имеет место не всегда: не всякая комбинация термов соответствует реально наблюдаемой спектральной линии. Мы увидим в дальнейшем, что существуют

определенные правила («правила отбора»), указывающие, какие комбинации термов возможны и какие невозможны. Серии, эмпирически установленные в спектрах щелочных металлов, задолго до появления квантовой механики, описаны в дальнейшем.

Главная серия. Эта серия возбуждается легче всего; она может быть получена также и в поглощении, если пропускать свет какого-нибудь источника, дающего сплошной спектр, через холодные пары металла (лития, натрия и т. д.). Наиболее известным ее представителем является желтая линия (на самом деле — дублет) натрия $\lambda \approx 5890 \text{ \AA}$. Этой линией главная серия натрия только начинается (головная линия); следующая линия той же серии лежит в ультрафиолете — $\lambda = 3302 \text{ \AA}$, за ней идет $\lambda = 2853 \text{ \AA}$ и т. д.

Из того, что главная серия легко наблюдается в поглощении *холодных* паров металлов, следует, что один из комбинирующих для ее возникновения термов (начальный для поглощения или конечный для испускания) соответствует *нормальному*, т. е. невозбужденному состоянию. Для щелочных металлов, как это следует из предыдущего параграфа, начальное состояние принадлежит к типу *s*-состояний ($l = 0$). Что же касается главного квантового числа излучающего электрона в нормальном состоянии, то у различных щелочных металлов оно неодинаково. Установление этих главных квантовых чисел есть задача теории периодической системы элементов, с которой мы познакомимся в гл. VIII. Здесь мы только приведем их значения.

Атомный номер	Элемент	Главное квантовое число в нормальном состоянии
3	Li	2
11	Na	3
19	K	4
37	Rb	5
55	Cs	6

Эмпирически было установлено, что комбинации различных термов подчиняются уже упомянутым правилам отбора. Оказалось, что, вообще говоря, возможны только комбинации термов с квантовыми числами l , отличающимися на 1, т. е. комбинации термов s и p , p и d и т. д. *Не наблюдаются* при обычных условиях комбинации внутри серии термов, например комбинации термов s с различными главными квантовыми числами $2s - 3s$ и т. п. Комбинации термов с $\Delta l = 2$ хотя и наблюдаются, но в виде исключения, и линии, им соответствующие, как правило, слабы.

Эти правила отбора были найдены, как сказано, чисто эмпирически. Однако они получили в квантовой механике полное объяснение, с которым мы познакомимся в следующей главе.

Если вспомнить, что основным термом для главной серии является терм типа s , и, кроме того, принять во внимание указанные правила отбора, то ясно, что главная серия должна возникать при комбинациях термов s и p . Например, для лития формула главной серии есть

$$\nu = 2s - np, \quad n = 2, 3, 4, \dots,$$

для натрия

$$\nu = 3s - np, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

и т. д. Эти формулы могут быть записаны также в явном виде при посредстве ридберговских термов $R/(n + \sigma)^2$, если условиться поправку σ каждый раз обозначать буквой, соответствующей обозначению данной серии термов. Например, для лития

$$\nu = \frac{R}{(2 + s)^2} - \frac{R}{(n + p)^2}, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Схемы уровней энергии и возможных переходов обычно строятся так, как это уже было показано на рис. 26: в одну колонку располагаются уровни с одним и тем же квантовым числом l и различными главными квантовыми числами. Пример подобного рода схемы, называемой в спектроскопии диаграммой Гроттриана, приведен на рис. 31.

Особый интерес представляют линии, возникающие при переходах между основным s -термом и ближайшим к нему p -термом ($2s - 2p$ для лития, $3s - 3p$ — для натрия и т. д.). Очевидно, что для возбуждения этих линий требуется наименьшая энергия. Кроме того, переходы, соответствующие этим линиям, являются наиболее вероятными. Поэтому эти линии отличаются наибольшей интенсивностью. Если, например, освещать пары натрия светом со сплошным спектром, то в атомах натрия с наибольшей вероятностью будут происходить переходы $3s - 3p$, которым соответствует линия поглощения $\lambda \approx 5890 \text{ \AA}$. При возвращении в нормальное состояние этих возбужденных атомов должна испускаться линия, длина волны которой также равна 5890 \AA (желтая линия D). Так как испускаемая и поглощаемая длины волн для таких линий одинаковы, то эти линии называются *резонансными*.

Резонансное излучение паров металлов представляет собой один из видов флуоресценции паров. Оно тщательно и многократно изучалось. В частности, резонансное излучение паров натрия изучено Вудом, который показал, например, что при освещении ультрафиолетовой линией $3302,34 \text{ \AA}$, соответствующей переходу $3s - 4p$ (рис. 32), кроме той же линии $3302,34 \text{ \AA}$, всегда

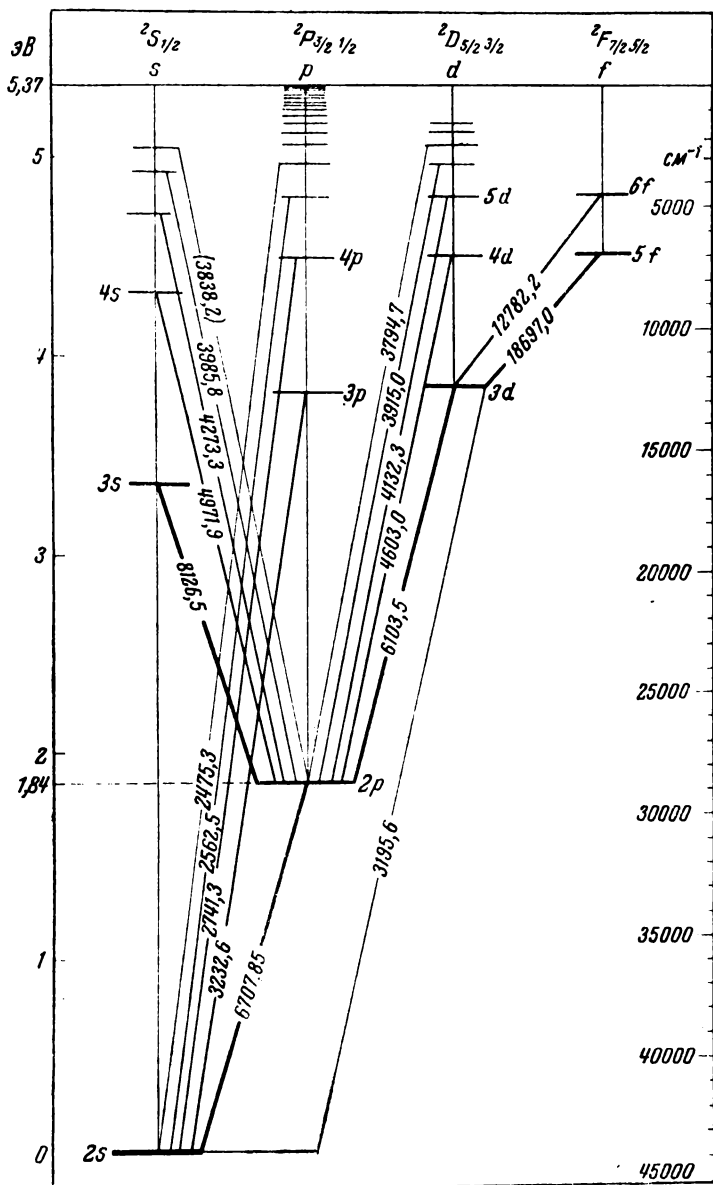


Рис. 31. Схема уровней энергии атома лития

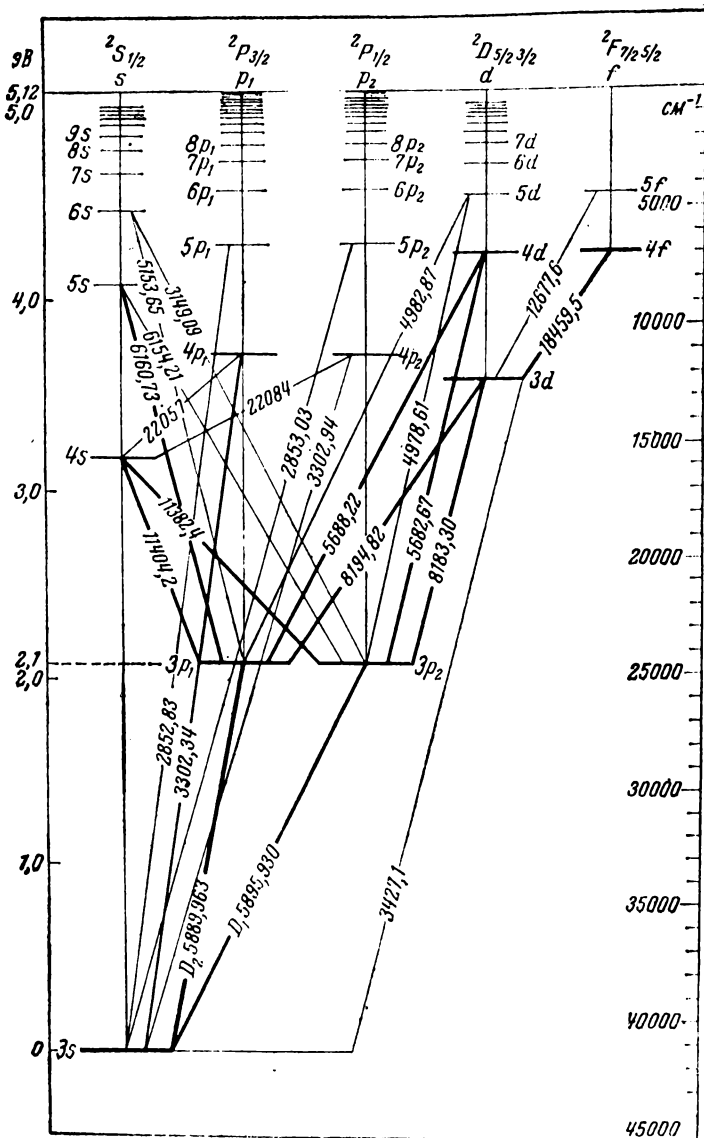


Рис. 32. Схема уровней энергии атома натрия.

наблюдается еще и желтая резонансная линия. Возникновение ее легко объяснить следующим образом: атом, возбужденный до уровня $4p$, может перейти в нормальное состояние $3s$ сразу; при этом будет испускаться та же линия $3s - 4p = 3302,34 \text{ \AA}$. Но он может также спуститься до уровня $3s$ по ступеням (рис. 32) $4p - 4s$, $4s - 3p$ и, наконец, $3p - 3s$. При последнем переходе и будет испускаться желтая резонансная линия, тогда как при промежуточных переходах испускаются линии, лежащие в инфракрасной части спектра. На рис. 33 приведена аналогичная диаграмма для цезия.

Детали этих диаграмм, в частности расщепление p , d , f , ... уровней, будут пояснены в дальнейшем (см. гл. VII).

Другие серии щелочных металлов. Кроме главной серии, в спектрах щелочных металлов наблюдается еще и ряд других серий. Таковы, прежде всего, две серии, у которых основным термом является низший терм типа p ($2p$ у Li, $3p$ у Na и т. д.). Эти серии возникают при переходах на нижний p -уровень с уровней s и d . Очевидно, что в том и другом случаях правило отбора $\Delta l = \pm 1$ удовлетворяется. Серии $2p - ns$ ($n = 3, 4, \dots$) у Li, $3p - ns$ ($n = 3, 4, \dots$) у Na и т. д. носят название *вторых побочных или резких*; серии $2p - nd$ ($n = 3, 4, \dots$), $3p - nd$ ($n = 4, 5, \dots$) называются *первыми побочными или диффузными*, так как линии их размыты. Очевидно, что обе серии должны сходиться к одному общему пределу, соответствующему волновому числу низшего p -терма ($2p$ — у Li, $3p$ у Na, ...). Наконец, серии $3d - nf$ (для Li), $3d - nf$ (для Na) и т. д. называются *фундаментальными или сериями Бергмана*. Они лежат в инфракрасной части спектра. Происхождение всех серий и соответствующие им переходы легко проследить по рис. 31—33.

Все описанные серии, кроме главной, при обычных условиях наблюдаются только в виде серий линий испускания. Наблюдение линий, основным термом которых является возбужденное состояние (например, $2p$), в спектре поглощения холодных паров металла невозможно, так как в холодных парах практически присутствуют только атомы в нормальном состоянии. Достаточная концентрация возбужденных атомов может быть создана только при совершенно специальных условиях (см. т. I, § 102).

В заключение отметим, что, кроме описанных серий, в спектрах щелочных металлов в виде исключения из правил отбора наблюдаются также запрещенные линии ($3195,6 \text{ \AA}$ в результате перехода $2s - 3d$ у Li; $3427,1 \text{ \AA}$ в результате перехода $3s - 3d$ у Na).

Упражнения. 1. Пользуясь правыми шкалами рис. 31—33, дающими величины термов в см^{-1} , вычислить приблизительно резонансные потенциалы и

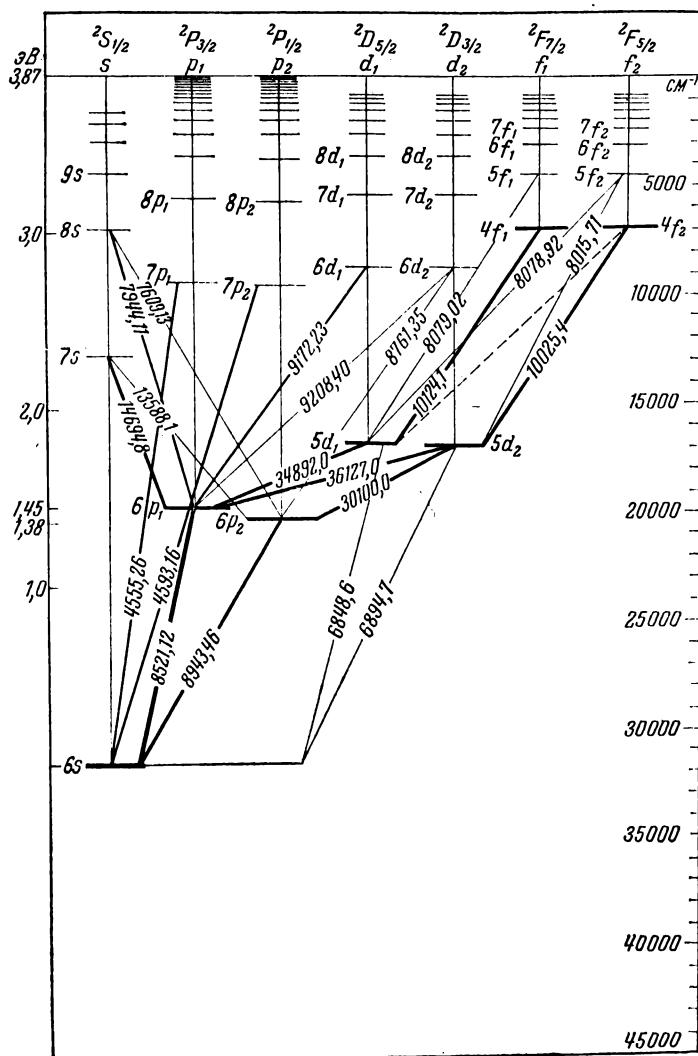


Рис. 33. Схема уровней энергии атома цезия.

потенциалы ионизации (в электрон-вольтах) из основного s -состояния для Li, Na и Cs.

2. Спектральные термы атома лития таковы:

2s	43486,3			
3s	16280,5	2p	28582,5	
4s	8475,2	3p	12560,4	3d 12203,1
5s	5187,8	4p	7018,2	4d 6863,5 4f 6856,1
			5d 4389,6	5f 4381,8

Пользуясь формулой Ридберга (6.1), вычислить поправки для этих термов и убедиться в водородоподобности термов d и f (постоянную Ридберга считать равной $R = 109\,737\text{ см}^{-1}$). При помощи таблицы вычислить частоты и длины волн всех серий атома лития.

3. Резонансный потенциал натрия равен приближенно двум электрон-вольтам. Какая доля атомов в парах Na при температуре $T = 300\text{ К}$ находится в состоянии $3p$? (*Указание.* Следует воспользоваться формулой Больцмана.)

4. Основные термы щелочных металлов таковы (в см^{-1}):

Li (2s)	43486,3	K (4s)	35008,5
Na (3s)	41440,0	Rb (5s)	33689,1
		Cs (6s)	31404,6

Вычислить ионизационные потенциалы этих атомов (в электрон-вольтах).

—

ИЗЛУЧЕНИЕ

В тех конкретных задачах, которые встречались до сих пор, мы всегда имели дело с движением в поле, имеющем потенциал, не зависящий от времени (например, с движением в кулоновском поле). В рассмотренных случаях мы приходили к определенным стационарным состояниям, т. е. к состояниям, в которых плотность вероятности $\psi^*\psi$ не зависит от времени.

В этой главе мы покажем, что аппарат квантовой механики позволяет включить в рассмотрение также и переходы между стационарными состояниями, т. е. решать задачи, относящиеся к испусканию и поглощению света. Поскольку при этом мы встретимся со случаем полей, потенциал которых зависит от времени, нам с самого начала придется пользоваться общим уравнением Шредингера, содержащим время:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi.$$

Наконец, мы покажем, каким образом следует обобщить уравнение Шредингера для того, чтобы можно было рассматривать движение в магнитном поле, вовсе не имеющем потенциала.

§ 62. Метод вариации постоянных

Рассмотрим конкретный случай. Пусть мы имеем водородоподобный атом. Электрон в этом атоме движется в поле с постоянным потенциалом $-Ze^2/r$, оператор Гамильтона \hat{H} имеет известный вид (§ 59), и, решая уравнение Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$, мы находим собственные функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$, которым в случае $E < 0$ соответствуют стационарные состояния. Зависимость от времени в этих состояниях выражается экспоненциальным множителем

$$e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}.$$

Представим себе, однако, что в момент $t=0$ этот атом подвергается действию поля плоской монохроматической световой волны. В таком случае на электрон, кроме кулоновской силы Ze^2/r^2 , будет еще действовать периодическая сила со стороны электромагнитного поля волны. Действие этой периодической

силы можно описать при помощи некоторого потенциала, явно зависящего от времени. В самом деле, сила, действующая на электрон со стороны электрического поля монохроматической волны, зависит от времени по закону $F = e\mathcal{E}_0 \cos \omega t$; этой силе мы можем сопоставить потенциал $U(x, t)$ (с точностью до произвольной постоянной), т. е. функцию, удовлетворяющую условию $-\partial U/\partial x = F$,

$$U(x, t) = - \int_0^x e\mathcal{E}_0 \cos \omega t \, dx = -e\mathcal{E}_0 x \cos \omega t. \quad (62.1)$$

Таким образом, поле, в котором находится электрон, можно теперь описать потенциалом $-\frac{Ze^2}{r} + U(x, t)$, а оператор Гамильтона будет $\hat{H} = \hat{H}^0 + U(x, t)$, где \hat{H}^0 — оператор Гамильтона для поля кулоновской силы. Соответствующее уравнение Шредингера есть

$$[\hat{H}^0 + \hat{U}(x, t)]\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (62.2)$$

Если можно рассматривать добавочный потенциал $U(x, t)$ как малое возмущение, то, полагая $U = 0$, мы получим уравнение, решение которого известно. Это решение можно рассматривать как нулевое приближение и искать приближения более высокого порядка.

Пусть уравнение Шредингера для возмущенной задачи будет

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (62.2')$$

причем оператор Гамильтона \hat{H} можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + U, \quad (62.3)$$

где оператор \hat{H}^0 содержит потенциал, не зависящий от времени. При $U(x, t) = 0$ возмущенное уравнение (62.2) принимает вид

$$\hat{H}^0\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (62.4)$$

Решениями этого уравнения являются функции

$$\Psi_1 = \psi_1^0 e^{-i \frac{E_1 t}{\hbar}}, \quad \Psi_2 = \psi_2^0 e^{-i \frac{E_2 t}{\hbar}}, \quad \dots, \quad \Psi_n = \psi_n^0 e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}. \quad (62.5)$$

Эти функции образуют полную ортогональную нормированную систему (в тех случаях, когда имеется вырождение, соответствующие функции должны быть «ортогонализованы», см. § 11).

Так как оператор \hat{H} в (62.2) содержит потенциал, зависящий от времени, то функции, соответствующие стационарным состояниям типа (62.5), уже не будут его решениями. Однако для опре-

деленного момента t' возмущающий потенциал $U(t')$ равен некоторой определенной величине. Для этого момента потенциал равен «невозмущенному» потенциалу, входящему в H^0 , плюс постоянное число $U(t')$. Принимая во внимание, что функции (62.5) образуют полную ортогональную систему, мы можем представить решение (62.2) для момента t' в виде ряда по функциям (62.5)

$$\Psi' = \sum_k c_k \psi_k^0 e^{-i \frac{E_k t'}{\hbar}} = \sum_k c_k \Psi_k.$$

Для другого момента t'' мы можем написать решение в виде аналогичного ряда, но с другими коэффициентами c_k , так как $U(t'') \neq U(t')$. Поэтому мы можем вообще искать решение (62.2') в виде

$$\Psi = \sum_k c_k(t) \Psi_k \quad (62.6)$$

с коэффициентами $c_k(t)$, зависящими от времени. При этом, однако, можно показать, что эти коэффициенты со временем меняются медленно по сравнению с быстро меняющимися экспо-

ненциальными множителями $e^{-i \frac{E_k}{\hbar} t}$, входящими в Ψ_k . Смысл этих коэффициентов в том, что вероятность получить при измерении энергии системы в момент t определенное значение E_n равна $|c_n(t)|^2$ (см. гл. II, § 17).

§ 63. Поглощение и испускание света

Воспользуемся теперь описанным в предыдущем параграфе методом для решения задачи о поглощении и испускании света. Итак, мы рассматриваем атом, который, начиная с некоторого момента $t = 0$, подвергается действию поля световой волны. Мы предположим вначале, что это — волна строго монохроматическая, линейно поляризованная по оси x и распространяющаяся по оси z . Электрическое поле этой волны действует на электрон атома с силой

$$F = e\mathcal{E}_\omega^0 \cos \left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} z \right),$$

действием магнитного поля мы пренебрегаем, так как сила, действующая на электрон со стороны магнитного поля световой волны, в v/c раз меньше, где v — скорость электрона.

Выберем начало координат в центре атома. В таком случае изменение z на протяжении атома — порядка 10^{-8} см, а длина волны λ в оптической части спектра — порядка 10^{-4} — 10^{-5} см. Поэтому дробью z/λ в выражении фазы можно пренебречь и

считать, что на протяжении атома волна имеет одну и ту же фазу, так что x -составляющая силы будет

$$F = e\mathcal{E}_m^0 \cos \omega t;$$

соответствующий этой силе потенциал

$$U(x, t) = -ex\mathcal{E}_m^0 \cos \omega t$$

и есть то возмущение, о котором шла речь в предыдущем параграфе.

Решение возмущенного уравнения

$$H\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (62.2')$$

с гамильтонианом

$$H = H^0 + U, \text{ где } U = U(x, t),$$

ищем в виде ряда с коэффициентами, зависящими от времени:

$$\Psi = \sum_k c_k(t) \Psi_k. \quad (62.6)$$

Для отыскания коэффициентов $c_k(t)$ подставляем (62.6) в уравнение (62.2) и получаем

$$\sum_k c_k \hat{H}^0 \Psi_k + \sum_k c_k \hat{U} \Psi_k = -\frac{\hbar}{i} \sum_k c_k \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} - \frac{\hbar}{i} \sum_k \Psi_k \frac{dc_k}{dt}.$$

Так как функции Ψ_k удовлетворяют невозмущенному уравнению (62.4), то первый член слева и первый член справа равны друг другу. Исключив их, получаем

$$\sum_k c_k \hat{U} \Psi_k = -\frac{\hbar}{i} \sum_k \Psi_k \frac{dc_k}{dt}.$$

Умножим теперь обе части этого равенства на какую-нибудь функцию Ψ_m^* , комплексно-сопряженную с одним из решений (62.4), и проинтегрируем по всему пространству. Мы получим тогда

$$\sum_k c_k \int \Psi_m^* \hat{U} \Psi_k d\tau = -\frac{\hbar}{i} \sum_k \frac{dc_k}{dt} \int \Psi_m^* \Psi_k d\tau. \quad (63.1)$$

Здесь справа мы имеем сумму, в которую входят интегралы вида

$$\int \Psi_m^* \Psi_k d\tau = \delta_{mk}.$$

Поэтому справа остается только один член, соответствующий $k = m$, т. е. правая часть сводится к члену

$$-\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{dc_m}{dt},$$

и мы можем переписать (63.1) в виде

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k c_k \int \Psi_m^* \hat{U} \Psi_k d\tau \quad (k = 1, 2, 3, \dots). \quad (63.2)$$

Подставляя в это общее равенство последовательно вместо Ψ_m функции Ψ_1, Ψ_2, \dots , мы получим систему уравнений, из которых, принципиально говоря, можно вычислить все коэффициенты c_1, c_2, \dots . Эти уравнения являются точными, так как никаких приближений мы пока не делали.

Однако практически вычисление коэффициентов c_m из точных уравнений (63.2) невозможно, так как эти уравнения образуют систему с бесконечным числом неизвестных. Для получения первого приближения можно воспользоваться тем, что коэффициенты $c_k(t)$ изменяются со временем медленно, и принять, что для моментов времени, близких к началу действия возмущения, т. е. к моменту, близкому к $t=0$, коэффициенты c_k сохраняют те значения, которые они имели при $t=0$. Если, например, при $t=0$ атом находился в стационарном состоянии с энергией E_n , то для $t=0$ по смыслу коэффициентов разложения (§ 17) коэффициент c_n равен единице, а остальные коэффициенты равны нулю:

$$c_k = \delta_{kn},$$

так как для этого момента с достоверностью известно, что атом находился в состоянии Ψ_n . Мы допускаем, что эти значения коэффициентов сохраняются при достаточно малых *) значениях $t > 0$. Это дает возможность приближенно вычислять зависимость всех коэффициентов от времени. Действительно, при указанном условии в правой части (63.2) все коэффициенты c_k равны нулю, за исключением коэффициента c_n (случай $k=n$), который равен единице, и мы получаем

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \int \Psi_m^* \hat{U} \Psi_n d\tau. \quad (63.3)$$

Полагая здесь $m=1, 2, 3, \dots$, получаем соотношение для всех коэффициентов c_1, c_2, \dots , из которых эти коэффициенты могут быть вычислены порознь. Таким путем будет получено первое приближение. После этого можно найти второе приближение, для чего следует подставить вычисленные в первом приближении коэффициенты c_m в (63.2) и затем снова произвести интегрирование. Повторяя эту операцию, можно получить любое приближение. Однако для дальнейшего мы ограничимся только

*) Имеются в виду промежутки времени, малые по сравнению со средним временем пребывания в стационарном состоянии, которое для газа в обычных условиях имеет порядок величины 10^{-7} — 10^{-8} с.

первым приближением, которое оказывается для наших целей достаточным.

Примем теперь во внимание зависимость функции Ψ_m^* и Ψ_n от времени:

$$\Psi_m^* = \psi_m^{0*} e^{i \frac{E_m}{\hbar} t}, \quad \Psi_n = \psi_n^0 e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$$

и введем обозначения (ср. с. § 46)

$$\frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_{mn}, \quad \int \psi_m^{0*} U \psi_n^0 d\tau = U_{mn}. \quad (63.4)$$

Тогда (63.3) примет вид

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{i\omega_{mn}t} U_{mn}. \quad (63.5)$$

Этими уравнениями мы воспользуемся для вычисления вероятностей переходов.

Пусть, как мы и предполагали, в момент $t=0$ атом находится в стационарном состоянии с энергией E_n . Под влиянием возмущения будет происходить переход в другие состояния. При этом, так как для $t > 0$ все коэффициенты c_k , вообще говоря, могут оказаться отличными от нуля, то мы не можем сказать, что переход совершается в какое-нибудь одно определенное стационарное состояние. Мы можем утверждать только, что если в какой-нибудь момент $t > 0$ произвести измерение энергии, то с вероятностью, равной $c_m^* c_m \equiv |c_m|^2$, мы получим значение, равное E_m . Если окажется, что $|c_m|^2 = 0$, то переход $E_n \rightarrow E_m$ невозможен. Таким образом, $|c_m|^2$ характеризует вероятность перехода $E_n \rightarrow E_m$ за промежуток времени $0-t$. Вычислением этой вероятности мы и займемся.

Принимая во внимание, что

$$U(x, t) = -ex\mathcal{E}_\omega^0 \cos \omega t,$$

и пользуясь обозначением (63.4), находим

$$U_{mn} = -e\mathcal{E}_\omega^0 \cos \omega t \int \psi_m^{0*} x \psi_n^0 d\tau.$$

Если еще обозначить

$$e \int \psi_m^{0*} x \psi_n^0 d\tau = ex_{mn}, \quad (63.6)$$

то U_{mn} примет вид

$$U_{mn} = -ex_{mn}\mathcal{E}_\omega^0 \cos \omega t. \quad (63.7)$$

Величину x_{mn} мы можем истолковать следующим образом. Произведение ex есть x -составляющая дипольного момента, если один из зарядов покоится в начале координат. Среднее значение

дипольного момента в каком-нибудь определенном стационарном состоянии с собственной функцией ψ_m^0 равно (см. § 17)

$$\overline{ex} = e \int \psi_m^{0*} x \psi_m^0 d\tau.$$

Формула (63.6) отличается от этого выражения тем, что в нее входят функции, описывающие не одно состояние ψ_m^0 , но два состояния ψ_m^0 и ψ_n^0 . По аналогии, однако, мы будем называть выражение (63.6) *средним дипольным моментом перехода $n \rightarrow m$* . Величины x_{mn} для всевозможных комбинаций стационарных состояний можно вычислить заранее. Они образуют матрицу *)

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nn} \end{pmatrix}.$$

Общее выражение матричного элемента

$$x_{jk} = \int \psi_j^{0*} x \psi_k^0 d\tau$$

по Дираку обозначается скобками (§ 46):

$$x_{jk} = \langle \psi_j^{0*} | x | \psi_k^0 \rangle.$$

Перейдем теперь к вычислению коэффициентов c_m . Подставляя (63.7) в (63.5), получаем

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{i}{\hbar} \mathcal{E}_\omega^0 e x_{mn} e^{i\omega_{mn}t} \cos \omega t.$$

Для удобства последующих вычислений заменим здесь $\cos \omega t$ полусуммой экспоненциальных функций

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{i}{2\hbar} \mathcal{E}_\omega^0 e x_{mn} e^{i\omega_{mn}t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}).$$

Отсюда непосредственным интегрированием от 0 до t находим

$$c_m = \frac{1}{2\hbar} \mathcal{E}_\omega^0 e x_{mn} \left(\frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right). \quad (63.8)$$

Переходы, совершающиеся в атоме под влиянием поля излучения, могут иметь двоякий характер. Если $E_m > E_n$, то атом поглощает энергию из поля, т. е. происходит поглощение; если же $E_m < E_n$, то атом отдает энергию полю — происходит вынужденное испускание (см. т. I, § 99). Согласно обозначению (63.4) в первом случае ω_{mn} положительно, во втором — отрица-

*) Это есть матрица оператора координаты в представлении, в котором диагонален невозмущенный гамильтониан (см. § 46). (Прим. ред.)

тельно. Легко видеть, что в каждом из этих случаев одним из двух членов в скобках в предыдущем выражении для c_m можно пренебречь. В самом деле, так как $|\omega_{mn}| + \omega$ — большое число, то в случае поглощения можно пренебречь первым членом, а в случае вынужденного испускания — вторым. Наши дальнейшие рассуждения мы будем вести для случая поглощения и отбросим первый член. Мы получаем, таким образом,

$$c_m = \frac{\mathcal{E}_\omega^0}{2\hbar} ex_{mn} \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega}.$$

Квадрат модуля c_m , характеризующий вероятность перехода, будет поэтому равен

$$\begin{aligned} |c_m|^2 &\equiv c_m^* c_m = \frac{(\mathcal{E}_\omega^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2}{4\hbar^2} \frac{2[1 - \cos(\omega_{mn} - \omega)t]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} = \\ &= \frac{(\mathcal{E}_\omega^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t}{(\omega_{mn} - \omega)^2}. \quad (63.9) \end{aligned}$$

Эта формула очень важна. Мы видим, что вероятность перехода, во-первых, пропорциональна квадрату амплитуды напряженности электрического поля волны, т. е. интенсивности волны. Далее, $|c_m|^2$ пропорционально квадрату дипольного момента перехода $|ex_{mn}|^2$ — результат, аналогичный получаемому в классической электронной теории излучения (см. т. I, § 67) с той существенной разницей, что вместо дипольного момента ex , входящего в формулу (67.2), мы встречаем в нашей формуле матричный элемент ex_{mn} . Далее, если построить график, изображающий зависимость $|c_m|^2$ от частоты ω , то, как показывает формула (63.9), кривая будет иметь для любого момента времени острый пик при $\omega = \omega_{mn}$. Это означает, что падающая волна оказывает на атом воздействие, ведущее к переходу $E_n \rightarrow E_m$ только в том случае, когда ее частота совпадает с $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$ или очень близка к ω_{mn} . Тем самым оправдывается хорошо известное условие частот Бора.

Однако в одном отношении полученный нами результат неудовлетворителен. Представим выражение (63.9) в следующем виде:

$$|c_m|^2 = \frac{1}{4\hbar^2} (\mathcal{E}_\omega^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2 t^2 \left[\frac{\sin \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t}{\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t} \right]^2. \quad (63.9')$$

Видно, что для малых промежутков времени $|c_m|^2$, т. е. выражение вероятности перехода за t секунд, оказывается пропорциональным квадрату времени, а следовательно, вероятность

перехода в единицу времени $\frac{d}{dt} |c_m|^2$ пропорциональна времени. Такой результат резко противоречит самому смыслу статистического рассмотрения процесса поглощения (см., например, т. I, §§ 99, 100).

Однако неудовлетворительный результат получился потому, что мы предполагали, что поглощение происходит под действием строго монохроматического излучения с определенной частотой ω и что переход происходит между состояниями с резко определенными энергиями E_m и E_n , т. е. что и ω_{mn} — строго определенная частота. Между тем неоднократно указывалось, что такой случай в природе никогда не осуществляется. На самом деле уровни имеют конечную ширину, и в соответствии с этим линия поглощения также имеет конечную ширину, т. е. представляет собой узкий участок сплошного спектра. Поэтому для получения полной вероятности перехода, соответствующей всей ширине линии, а не только ее максимуму, следует проинтегрировать выражение (63.9) по частотам в пределах ширины линии. Интегрирование облегчается тем, что правая часть (63.9) имеет очень острый максимум при $\omega = \omega_{mn}$. Ввиду этого пределы интегрирования можно расширить до $-\infty, +\infty$, а \mathcal{E}_ω считать постоянной:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_m|^2 d\omega = \frac{(\mathcal{E}_\omega^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t}{(\omega_{mn} - \omega)^2} d\omega.$$

Вводя новую переменную $\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t = \xi$, получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_m|^2 d\omega = \frac{(\mathcal{E}_\omega^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2}{2\hbar^2} t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi.$$

Входящий сюда определенный интеграл известен; он равен π , и мы получаем окончательно:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_m|^2 d\omega = \frac{\pi (\mathcal{E}_\omega^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2}{2\hbar^2} t. \quad (63.10)$$

Отсюда видно, что найденная полная вероятность перехода за t секунд пропорциональна времени, а потому вероятность перехода в единицу времени есть величина постоянная, как это и должно быть.

§ 64. Вычисление коэффициентов Эйнштейна

Воздействие поля световой волны на атом, как мы уже упоминали, может сказываться двояким образом: атом может либо поглощать энергию из поля, переходя в более высокое

энергетическое состояние, либо, наоборот, отдавать энергию полю, переходя в более низкое состояние. В последнем случае мы имеем дело с вынужденным испусканием (см. т. I, § 99). Однако возможны также и так называемые спонтанные переходы, при которых атом переходит в низшее состояние без воздействия поля световой волны. Подобного рода переходы не могут быть поняты в рамках одной только квантовой механики атома. С точки зрения последней атом, находящийся в стационарном состоянии с определенной энергией, должен пребывать в этом состоянии неопределенно долго, так как нет причины для изменения его энергии. Для объяснения спонтанных переходов необходимо, кроме механики, учитывать также факты, относящиеся к свойствам поля излучения, и рассматривать все время систему, состоящую из атома и поля излучения. Подобная точная теория излучения существует*), но ее изложение выходит за рамки настоящей книги. Поэтому мы ограничимся тем, что найдем связь между вычисленными нами величинами $|c_m|^2$ и вероятностями вынужденных и спонтанных переходов, которые вводятся в статистической теории излучения Эйнштейна (см. т. I, §§ 98—100).

Напомним, что в этой теории рассматриваются атомы, находящиеся в термодинамическом равновесии с излучением в замкнутой полости. Если E_m и E_n — два уровня энергии, причем $E_m > E_n$, то в атомах происходят переходы как в одну, так и в другую сторону, т. е. переходы

$$E_n \rightarrow E_m \text{ и } E_m \rightarrow E_n.$$

Переходы первого типа, сопровождающиеся поглощением энергии из поля, происходят только под воздействием поля и характеризуются коэффициентом B_{nm} . Переходы второго типа происходят как под действием поля (вынужденное испускание), так и «самопроизвольно» (спонтанное испускание) и характеризуются соответственно коэффициентами B_{mn} и A_{mn} . В тех случаях, когда уровни энергии простые (невырожденные), между тремя коэффициентами B_{nm} , B_{mn} и A_{mn} имеют место статистические соотношения

$$B_{nm} = B_{mn}, \quad A_{mn} = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} B_{nm} \quad (64.1)$$

[см. т. I, формулы (100.11)].

Излучение в полости характеризуется объемной плотностью энергии электромагнитного поля:

$$\rho_\omega = \frac{1}{8\pi} (\bar{\mathcal{E}}_\omega^2 + \bar{\mathcal{H}}_\omega^2) = \frac{1}{4\pi} \bar{\mathcal{E}}_\omega^2.$$

*) См., например: *Гайтлер В.* Квантовая теория излучения/Пер. с 3-го англ. изд. — М.: ИЛ, 1956.

Вследствие полной изотропности излучения в полости

$$\bar{\mathcal{E}}_{\omega x}^2 = \bar{\mathcal{E}}_{\omega y}^2 = \bar{\mathcal{E}}_{\omega z}^2 = \frac{1}{3} \bar{\mathcal{E}}_{\omega}^2,$$

ввиду чего

$$\rho_{\omega} = \frac{3}{4\pi} \bar{\mathcal{E}}_{\omega x}^2. \quad (64.2)$$

Так как

$$\bar{\mathcal{E}}_{\omega x}^2 = (\mathcal{E}_{\omega x}^0)^2 \overline{\cos^2 \omega t} = \frac{1}{2} (\mathcal{E}_{\omega x}^0)^2,$$

то

$$\rho_{\omega} = \frac{3}{8\pi} (\mathcal{E}_{\omega x}^0)^2. \quad (64.3)$$

Выражая отсюда $(\mathcal{E}_{\omega x}^0)^2$ через ρ_{ω} и подставляя результат в (63.10), получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_m|^2 d\omega = \frac{4\pi^2 e^2 |x_{mn}|^2}{3\hbar^2} \rho_{\omega} t. \quad (64.4)$$

Для вероятностей перехода под действием двух других составляющих поля имеют место аналогичные выражения, и полная вероятность перехода в единицу времени будет равна

$$w_{mn} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} (|x_{mn}|^2 + |y_{mn}|^2 + |z_{mn}|^2) \rho_{\omega}. \quad (64.5)$$

Вводя обозначение

$$e^2 (|x_{mn}|^2 + |y_{mn}|^2 + |z_{mn}|^2) \equiv e^2 |\mathbf{r}_{mn}|^2 \equiv |\mathbf{p}_{mn}|^2,$$

запишем ее в виде

$$w_{mn} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\mathbf{p}_{mn}|^2 \rho_{\omega}. \quad (64.6)$$

Вектор $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$ есть вектор дипольного момента электрона, а матричный элемент \mathbf{p}_{mn} — дипольный момент перехода $n \rightarrow m$ [см. обсуждение формулы (63.6)]. Поэтому принятое выше приближение часто называют дипольным приближением.

В теории Эйнштейна мы для той же вероятности писали

$$w_{mn} = B_{nm} \rho_{\omega}.$$

Принимая во внимание (64.6), получаем явное выражение для коэффициента Эйнштейна:

$$B_{nm} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\mathbf{p}_{mn}|^2. \quad (64.7)$$

Он задает вероятность перехода с поглощением излучения. Согласно (64.1) такова же и вероятность B_{mn} вынужденного испускания. По причинам, изложенным в начале параграфа, вероятность перехода для спонтанного испускания A_{mn} не может

быть получена непосредственно на основе аналогичных соображений. Однако ее можно найти, пользуясь вторым соотношением (64.1):

$$A_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{p}_{mn}|^2. \quad (64.8)$$

Энергия излучения получается путем умножения (64.8) на $\hbar\omega_{mn}$:

$$I = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} |\mathbf{p}_{mn}|^2. \quad (64.9)$$

Сравним это выражение с формулой для интенсивности излучения колеблющегося диполя, к которой приводит классическая электродинамика. Как было установлено в т. I, § 68, она имеет вид

$$I = \frac{2\omega^4}{3c^3} |\overline{\mathbf{p}}|^2. \quad (64.10)$$

Таким образом, полная энергия спонтанного излучения совпадает с энергией излучения классического осциллятора, обладающего собственной частотой $\omega = \omega_{mn}$ и средним квадратом дипольного момента

$$|\overline{\mathbf{p}}|^2 = 2 |\mathbf{p}_{mn}|^2. \quad (64.11)$$

Это совпадение есть частный случай принципа соответствия.

§ 65. Правила отбора

Согласно спектроскопическому комбинационному принципу частота *) любой спектральной линии (в испускании и поглощении) может быть представлена как разность двух термов

$$\nu_{jk} = T_j - T_k.$$

Как уже было упомянуто в § 61, обратное утверждение, вообще говоря, не имеет места: не всякая комбинация термов дает частоту, соответствующую реально наблюдаемой спектральной линии. Эмпирический анализ спектров показал, что в большинстве случаев действуют своеобразные «правила отбора»: допустимыми, т. е. соответствующими реально наблюдаемым линиям, оказываются лишь немногие переходы; все остальные переходы «запрещаются», т. е. линии, которые были бы обусловлены этими «запрещенными» переходами, как правило, не наблюдаются.

Квантовая механика показывает, что эти правила отбора являются естественными следствиями свойств волновых функций. В самом деле, в предыдущем параграфе мы видели, что система,

*) Точнее, волновое число, т. е. $1/\lambda$. (Прим. ред.)

находящаяся в стационарном состоянии, пребывала бы в этом состоянии неограниченно долго, если бы она не подвергалась действию внешних возмущений. Практически, однако, любая система часто подвергается действию электромагнитных полей, которые и являются возмущениями, обуславливающими возможность переходов между стационарными состояниями. Теория этих переходов была развита в § 63, и было показано, что переходы могут происходить с определенными вероятностями, если отличен от нуля матричный элемент дипольного момента, составленного из волновых функций этих состояний, т. е. если

$$e\Gamma_{jk} \equiv \langle \psi_j | e\Gamma | \psi_k \rangle \neq 0.$$

На самом деле оказывается, что этот матричный элемент для комбинаций многих состояний равен нулю, а в таком случае переход между этими состояниями будет как раз «запрещенным», т. е. его вероятность будет равна нулю. Только в определенных случаях матричный элемент оказывается отличным от нуля, и это свидетельствует о возможности перехода между состояниями. Такие переходы называются разрешенными, а величину $e\Gamma_{jk}$ называют дипольным моментом перехода. Условия возможности переходов в таких случаях выражаются определенными требованиями к изменениям квантовых чисел. Такого рода ограничения на квантовые числа начального и конечного состояний, при наличии которых возможны переходы, называются правилами отбора. Таким образом, найденные чисто эмпирически условия возможности переходов получают в квантовой механике теоретическое обоснование.

В качестве примеров мы установим правила отбора для линейного гармонического осциллятора и для электрона в центральном поле.

а) Правила отбора для линейного гармонического осциллятора

Дипольный момент линейного гармонического осциллятора равен ex , если колебания происходят вдоль прямой Ox относительно силового центра, размещенного в начале координат. Так как e — постоянная величина, то для нахождения вероятности перехода в этом случае достаточно вычислить матричный элемент

$$x_{nm} = \langle \psi_n | x | \psi_m \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* x \psi_m dx. \quad (65.1)$$

Собственные функции гармонического осциллятора, как мы видели в т. I, § 159, таковы:

$$\psi_n = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi). \quad (65.2)$$

Здесь N_n — нормирующий множитель, ξ связано с x соотношением $\xi = \sqrt{\alpha}x$ и H_n — полином Чебышева — Эрмита n -го порядка. Функции ψ_n в (65.1) ортонормированы, причем их значения определяются, по существу, соответствующими индексу n полиномами Чебышева — Эрмита. Но последовательные полиномы Чебышева — Эрмита связаны между собой рекуррентной формулой

$$xH_m = mH_{m-1} + \frac{1}{2}H_{m+1},$$

ввиду чего

$$H_n x H_m = m H_n H_{m-1} + \frac{1}{2} H_n H_{m+1}. \quad (65.3)$$

Если принять во внимание ортонормированность собственных функций осциллятора, то из сопоставления формул (65.1) — (65.3) сразу будет видно, что интегралы, к которым сводятся матричные элементы x_{nm} , равны нулю при всех значениях n и m за исключением случаев, когда

$$m = n \pm 1.$$

Из этого следует, что переходы могут происходить только при $\Delta n = \pm 1$, т. е. разрешенными являются лишь переходы типа

$$n \rightarrow n + 1 \quad \text{или} \quad n \rightarrow n - 1.$$

Первый случай соответствует поглощению, второй — испусканию. Но так как энергия линейного гармонического осциллятора связана с его частотой ω_0 формулой

$$E_n = \hbar \omega_0 (n + 1/2),$$

то, согласно условию частот Бора,

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} = \Delta n \hbar \omega_0 \frac{1}{\hbar} = \pm \omega_0.$$

Сопоставляя все сказанное, получаем следующее правило отбора: в линейном гармоническом осцилляторе переходы могут происходить только между соседними состояниями, причем испускается или поглощается частота, равная классической частоте ω_0 .

б) Электрон в центральном поле

Покажем теперь, что для дипольного излучения электрона, движущегося в центральном поле (например, в кулоновском поле ядра), имеют место два важных правила отбора. Одно из них управляет переходами, связанными с изменением квантового числа l , и состоит в том, что возможны только такие переходы,

при которых Δl изменяется на $+1$ или -1 :

$$\Delta l = \pm 1. \quad (65.4)$$

Второе относится к квантовому числу m : оказывается, что возможны лишь такие переходы, при которых изменения m удовлетворяют условию

$$\Delta m = \pm 1 \text{ или } 0. \quad (65.5)$$

Вывод будет заключаться в доказательстве того, что вероятность перехода, вычисляемая по формулам (64.2) и (64.8), равна нулю во всех случаях, за исключением тех, которые удовлетворяют требованиям (65.4) и (65.5).

Выпишем для удобства матричные элементы координат:

$$x_{jk} = \int \psi_j^* x \psi_k d\tau, \quad y_{jk} = \int \psi_j^* y \psi_k d\tau, \quad z_{jk} = \int \psi_j^* z \psi_k d\tau. \quad (65.6)$$

С целью вывода правила отбора для квантовых чисел l и m мы рассмотрим такую модель, в которой собственные функции зависят только от углов θ и φ (см. § 55). Эта модель представляет собой частицу, обращающуюся около неподвижного центра, оставаясь на одном и том же расстоянии от него (ротатор). Собственные функции этой задачи приведены в табл. I. Мы будем писать их в общем виде

$$\psi = e^{im\varphi} P_l^m.$$

Полиномы, обозначенные нами символом P_l^m , в табл. I представляют собой зависящие от θ полиномы, входящие в собственные функции квадрата момента количества движения. Они изучаются в теории сферических функций и носят название присоединенных полиномов Лежандра.

По условиям симметрии задачи целесообразно перейти от декартовых координат к сферическим; при этом, так как радиус r остается все время одним и тем же, мы его положим равным единице. В таком случае

$$x = \cos \varphi \sin \theta, \quad y = \sin \varphi \sin \theta, \quad z = \cos \theta, \quad d\tau = \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Пусть в состояниях, характеризуемых индексами j и k , квантовые числа будут соответственно l, m и l', m' . Перепишем теперь матричные элементы (65.6) в сферических координатах*), подставив в них вместо ψ_j и ψ_k их явные выражения и заменив $\cos \varphi$ и $\sin \varphi$ их выражениями через экспоненциальные функции:

$$\cos \varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}, \quad \sin \varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i};$$

*) Теперь $d\tau$ имеет смысл элемента площади сферы единичного радиуса: $d\tau = \sin \theta d\theta d\varphi$ (Прим. ред.)

получим:

$$\left. \begin{aligned} x_{jk} &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} (e^{i(m'-m+1)\varphi} + e^{i(m'-m-1)\varphi}) d\varphi \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin^2 \vartheta d\vartheta, \\ y_{jk} &= \frac{1}{2i} \int_0^{2\pi} (e^{i(m'-m+1)\varphi} - e^{i(m'-m-1)\varphi}) d\varphi \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin^2 \vartheta d\vartheta, \\ z_{jk} &= \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (65.7)$$

Найдем сначала правила отбора для m . С этой целью мы прежде всего рассмотрим z_{jk} . Очевидно, что интеграл

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi$$

не равен нулю только при $m' = m$. Мы получаем, таким образом, первое правило отбора

$$\Delta m = 0.$$

Точно так же в выражениях для x_{jk} , y_{jk} интегралы

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m+1)\varphi} d\varphi \quad \text{и} \quad \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m-1)\varphi} d\varphi$$

не равны нулю только при $m' - m = \pm 1$. Это дает второе правило отбора для m

$$\Delta m = \pm 1.$$

При выводе правила отбора для l мы ограничимся рассмотрением z_{jk} , где надо, по сказанному, положить $m' = m$. Интеграл по ϑ мы напишем тогда в виде

$$\int_0^\pi \cos \vartheta P_l^m(\cos \vartheta) P_{l'}^m(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta; \quad (65.8)$$

если ввести новую переменную $x = \cos \vartheta$, то этот интеграл примет вид

$$\int_{-1}^{+1} x P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx.$$

В теории сферических функций *) доказывается следующая рекуррентная формула для последовательных функций $P_l^m, P_{l-1}^m, P_{l+1}^m$:

$$xP_l^m(x) = \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m + \frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m.$$

Принимая во внимание ортогональность функций Лежандра P_l^m , мы видим, что интеграл (65.8) не равен нулю лишь при условии $l' = l \pm 1$. Это дает правило отбора для l

$$\Delta l = \pm 1.$$

На доказательстве того, что такое же правило отбора имеет место для x_{jk} и y_{jk} , мы останавливаться не будем, отсылая интересующихся к специальным руководствам по квантовой механике.

Кроме правил отбора, мы можем легко получить из формул (65.7) также и правила поляризации. Положим, что $m' = m$ (переход $\Delta m = 0$); в этом случае $z_{jk} \neq 0$, тогда как $x_{jk} = y_{jk} = 0$. Это означает, что при переходах $\Delta m = 0$ должно возникать линейно поляризованное излучение с колебаниями по оси z . Если же $\Delta m = \pm 1$, то $z_{jk} = 0$, но x_{jk} и y_{jk} отличны от нуля. При $\Delta m = +1$ мы получаем из (65.7)

$$x_{jk} = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m+1} \sin^2 \vartheta d\vartheta,$$

$$y_{jk} = \frac{1}{2i} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m+1} \sin^2 \vartheta d\vartheta.$$

Таким образом, y_{jk} отличается от x_{jk} множителем $-i$. Это означает, что колебания проекций по осям y и x отличаются по фазе на $\pi/2$. Аналогичным образом при $\Delta m = -1$ колебания проекций отличаются по фазе на $-\pi/2$. Итак, при переходах $\Delta m = \pm 1$ должно возникать излучение, поляризованное по правому или левому кругу.

В случае водородоподобных атомов (кеплерова задача) собственные функции имеют вид (см. § 59, табл. III)

$$\psi_{n, l, m} = R_{n, l}(r) e^{im\varphi} P_l^m(\cos \vartheta).$$

В соответствии с этим матричные элементы будут представлять произведения интегралов (65.7) на интегралы вида

$$\int R_{n'l'}(r) r R_{nl}(r) r^2 dr. \quad (65.9)$$

*) См., например: Смирнов В. И. Курс высшей математики, т. III, ч. 2, гл. VI. — 9-е изд. — М.: Наука, 1974.

Интегралы (65.7) вновь приведут к правилам отбора для l и m ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$), которые, таким образом, имеют место и для электрона в кулоновском поле. Что же касается интегралов (65.9), то они, как показывает вычисление*), при соблюдении правила отбора $\Delta l = \pm 1$ отличны от нуля при любых значениях разности $n' - n = \Delta n$. Таким образом, для главного квантового числа правила отбора не существует: оно может изменяться на любое число единиц.

Отметим в заключение, что установленные выше правила отбора выполняются строго только для электрического дипольного излучения. В самом деле, матричный элемент, от которого зависит вероятность перехода, имеет вид

$$D_{mn} = ex_{mn} = \int \psi_m^* ex \psi_n dx.$$

Как уже указывалось, этот матричный элемент представляет собой не что иное, как дипольный момент ex , своеобразно усредненный между состояниями ψ_m и ψ_n . Вероятность перехода свелась у нас именно к такому матричному элементу вследствие того, что при рассмотрении воздействия световой волны на атом мы пренебрегли запаздыванием на протяжении атома (см. начало § 63). В случае оптических спектров, когда длина волны значительно больше размеров атома, такое пренебрежение вполне оправдано. И действительно, в оптических спектрах, как мы увидим ниже, установленные выше правила отбора для квантовых чисел l и m в большинстве случаев выполняются. Однако встречаются и исключения. Так, например, в спектрах щелочных металлов наблюдаются очень слабые линии, являющиеся комбинацией термов s и d (см. рис. 32), т. е. возникающие при переходах с изменением квантового числа l на две единицы. Появление подобных «запрещенных» линий объясняется тем, что вероятность перехода в строгой теории выражается суммой членов, из которых только первый соответствует дипольному излучению; второй и последующие члены соответствуют излучению более сложных систем зарядов — квадруполь и высших мультиполей (см. Приложение III). Величина этих членов быстро убывает, и потому вероятность переходов, соответствующих квадрупольным переходам (при которых, в частности, разрешаются переходы с изменением $\Delta l = 2$), во много раз (примерно в 10^5 — 10^6) меньше вероятности переходов дипольного характера. Этим объясняется слабость «запрещенных» линий. В случае рентгеновских спектров, где длины волн в 10^3 — 10^4 раз меньше, чем в оптических, запаздывание играет соот-

*) См., например: Фок В. А. Начала квантовой механики. — 2-е изд. — М.: Наука, 1976.

ветственно большую роль. Подсчет показывает, что здесь вероятность квадрупольных переходов, особенно в случае тяжелых атомов, в 10^3 — 10^4 раз больше, чем в оптических спектрах. Этим объясняется то, что в рентгеновских спектрах запрещенные линии встречаются значительно чаще.

Дальнейшие сведения относительно запрещенных линий см. в §§ 105 и 106.

в) Роль четности состояний. Правило Лапорта

В § 30 мы видели, что в квантовой механике важную роль играет свойство симметрии состояний, называемое четностью: если в системе действуют силы взаимодействия между частицами и центральные силы, центр которых совпадает с началом координат, то стационарные состояния описываются или четными или нечетными функциями координат. При этом соблюдается закон сохранения четности: если состояние в начальный момент описывалось четной (нечетной) функцией, то при всех дальнейших процессах, происходящих в системе, волновая функция остается четной (нечетной). В § 30 мы видели также, что это свойство связано с симметрией правого и левого.

Заметим, что произведение двух четных или двух нечетных функций есть функция четная, а произведение четной и нечетной функций — нечетная функция. Очевидно, что четность или нечетность произведения нескольких функций устанавливается по тому же правилу, как и знак произведения при перемножении положительных и отрицательных чисел.

Установим теперь четность состояния одной частицы, обладающей определенным моментом импульса l . Преобразование инверсии (§ 30) состоит в замене координат x, y, z на $-x, -y, -z$. Этому соответствует преобразование сферических координат

$$r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \pi + \varphi.$$

Собственные функции частицы с моментом импульса l приведены в табл. I. По этой таблице легко проверить, что преобразование инверсии умножает собственную функцию на $(-1)^l$ и притом независимо от m . Из этого следует, что собственные функции состояний частицы с четным моментом импульса четны, а с нечетным моментом импульса — нечетны *).

Обратимся теперь к правилам отбора. В начале этого параграфа мы видели, что запрет перехода с тем или иным изменением квантовых чисел выводится из равенства нулю матричного

*) Таким образом, орбитальная четность равна $(-1)^l$. (Прим. ред.)

элемента. Последний всегда имеет вид интеграла по всему пространству

$$\int f(\mathbf{r}) d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz f(x, y, z).$$

Интеграл будет равен нулю, если $f(x, y, z)$ — функция нечетная. Чтобы убедиться в этом, сделаем замену переменных $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$. При такой замене знаки дифференциалов изменятся, но это изменение скомпенсируется обращением пределов интегрирования. Кроме того, в силу нечетности функции f она приобретает знак минус, так что весь интеграл умножится на -1 . Однако замена переменных не может изменить значения интеграла, поэтому

$$\int f(\mathbf{r}) d\tau = - \int f(\mathbf{r}) d\tau.$$

Но это равенство возможно лишь в том случае, когда интеграл равен нулю.

Матричный элемент дипольного момента равен

$$e\mathbf{r}_{mn} = \int e\mathbf{r}\psi_m^* \psi_n d\tau.$$

Но $e\mathbf{r}$ — функция нечетная. Поэтому матричный элемент будет отличен от нуля только в том случае, когда произведение $\psi_m^* \psi_n$ есть также функция нечетная, т. е. ψ_m и ψ_n должны обладать различной четностью: одна обязана быть четной, другая — нечетной. Итак, во всяком случае дипольный переход между двумя четными или двумя нечетными состояниями запрещен. Поскольку четность состояния определяется четностью момента импульса, то можно сразу утверждать, что для дипольного излучения переходы с $\Delta l = 0$ или $\Delta l = \pm 2$ запрещены.

В матричном элементе квадрупольного перехода

$$eQ_{mn} = \int \psi_m^* (eQ) \psi_n d\tau$$

eQ зависит от координат квадратично, т. е. является четной функцией координат. Поэтому для четности всей подынтегральной функции нужно, чтобы ψ_m и ψ_n были или обе четными или обе нечетными. Поэтому переходы с $\Delta l = 0$, ± 2 здесь будут разрешенными, а переходы с $\Delta l = \pm 1$ — запрещенными. Все термы могут быть разделены на два класса — четные и нечетные. Терм будет четным, если арифметическая сумма квантовых чисел l_i отдельных электронов (или вообще частиц, образующих систему) есть число четное, и нечетным, если арифметическая сумма чисел l_i нечетна.

Поскольку четность терма определяется арифметической суммой квантовых чисел l_i всех электронов атома, она зависит как от квантовых чисел отдельных электронов, так и от общего их числа. Для отдельных электронов четными являются состояния с $l = 0, 2, 4, \dots$ (s —, d —, g —, ... электроны) и нечетными — состояния с $l = 1, 3, 5, \dots$ (p —, f —, h —, ... электроны). Однако терм может быть четным, если некоторые электроны находятся в нечетных состояниях, но число их четно. В итоге можно сформулировать весьма общее правило отбора, так называемое правило Лапорта: *дипольные переходы возможны между четными и нечетными термами и запрещены при комбинациях термов одного и того же типа четности. Квадратные переходы, наоборот, разрешены при переходах между термами одинаковой четности и запрещены при переходах между термами различной четности.*

§ 66. Магнетон Бора

Перейдем теперь к рассмотрению влияния магнитного поля на уровни энергии и спектры испускания атомов и начнем с вычисления магнитного момента атома. В электродинамике магнитный момент кругового тока выражается через силу тока и обтекаемую им площадь (см., например, т. I, § 76). Сила тока, обусловленного движением электрона, вычисляется просто как произведение ρv , где ρ — плотность заряда, v — его скорость и σ — сечение тока. Если мы имеем дело с электроном в центральном поле, то орбита его с точки зрения классической физики (а также и теории Бора) есть круг или эллипс, при обращении по которому электрон создает замкнутый ток, силу которого легко вычислить, зная скорость электрона.

В квантовой механике дело обстоит сложнее, так как здесь мы должны рассматривать среднюю плотность электрического заряда $e\psi^*\psi$, распределенного во всем пространстве, и среднее значение тока, получаемое как произведение заряда e на ток вероятности s . Поскольку мы имеем дело с пространственным распределением заряда, нам необходимо вычислять не линейный, но объемный ток, а потому и необходимо сначала дать выражение для объемного тока вероятности. Для одномерного движения ток вероятности, как мы видели в § 23, есть *)

$$s_x = \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right). \quad (66.1)$$

В случае пространственного тока следует дать еще две составляющие вектора s , которые вследствие симметрии имеют

*) Здесь и в дальнейшем, когда в формулы будет входить одновременно с массой магнитное квантовое число m_l , мы будем обозначать массу буквой μ .

аналогичный вид

$$\left. \begin{aligned} s_y &= \frac{\hbar}{2\mu i} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial y} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right), \\ s_z &= \frac{\hbar}{2\mu i} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial z} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial z} \right); \end{aligned} \right\} \quad (66.2)$$

заметив, что $\partial \Psi / \partial x$, $\partial \Psi / \partial y$, $\partial \Psi / \partial z$ суть составляющие градиента скалярной функции Ψ , мы можем выписать выражение для тока вероятности в векторной форме

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\Psi^* \text{grad } \Psi - \Psi \text{grad } \Psi^*). \quad (66.3)$$

В таком виде пользоваться формулой для плотности тока особенно удобно, так как мы не связаны в этом выражении системой координат и можем выбирать именно ту систему, в которой

вычисления производятся проще всего. В частности, в случае центрального поля удобнее всего пользоваться сферической системой координат r , θ , φ , где составляющие градиента таковы:

$$\begin{aligned} \text{grad}_r &= \frac{\partial}{\partial r}, & \text{grad}_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \\ \text{grad}_\varphi &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (66.4)$$

Собственные функции в случае центрального поля, как мы видели (§ 59), можно представить в виде произведения трех функций

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot e^{im\varphi}.$$

Из выражения для плотности тока видно, что в тех случаях, когда зависимость Ψ от координаты выражается вещественной функцией, составляющая плотности тока для этой координаты равна нулю. В данном случае $R(r)$ и $\Theta(\theta)$ как раз выражаются вещественными функциями (см. § 59), и потому составляющие тока для этих координат отсутствуют; остается, следовательно, только составляющая для координаты φ . Это означает, что ни по радиусам, ни вдоль меридианов нет никакого тока, а ток течет только по широтам, как если бы мы имели дело с вращением около вертикальной оси.

Магнитный момент кругового тока равен силе тока в электромагнитных единицах, умноженной на обтекаемую площадь.

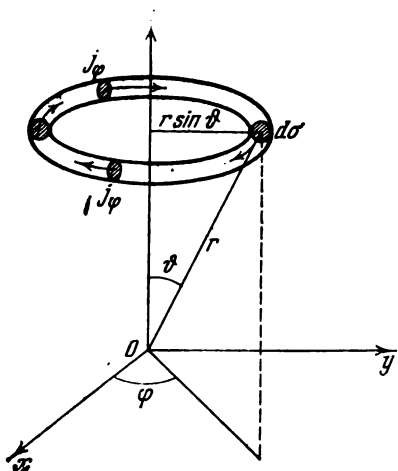


Рис. 34.

Для вычисления магнитного момента объемного тока поступим так: вычислим сначала магнитный момент элементарной трубки тока, текущего по кругу широты ϑ на расстоянии r от центра (рис. 34), а затем проинтегрируем по всему объему, т. е. по всем таким трубкам. Сила тока (в электромагнитных единицах) в упомянутой трубке тока равна $j_{\varphi} d\sigma$, где j_{φ} — составляющая плотности тока по широте, а $d\sigma$ — площадь сечения трубки тока. Но

$$j_{\varphi} = \frac{e}{c} s_{\varphi} = \frac{e}{c} \cdot \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \text{grad}_{\varphi} \psi - \psi \text{grad}_{\varphi} \psi^*).$$

Вычисление дает прежде всего

$$\psi^* \text{grad}_{\varphi} \psi = R\Theta e^{-im\varphi} \cdot \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} (R\Theta e^{im\varphi}) = \frac{im}{r \sin \vartheta} \psi^* \psi$$

и аналогично

$$\psi \text{grad}_{\varphi} \psi^* = -\frac{im}{r \sin \vartheta} \psi^* \psi,$$

так что

$$j_{\varphi} = m \frac{e\hbar}{\mu c} \frac{\psi^* \psi}{r \sin \vartheta}.$$

Сила тока будет поэтому

$$J_{\varphi} = j_{\varphi} d\sigma = m \frac{e\hbar}{\mu c} \frac{\psi^* \psi d\sigma}{r \sin \vartheta}.$$

Для получения магнитного момента трубки тока нужно это выражение помножить на обтекаемую площадь, т. е. на $\pi(r \sin \vartheta)^2$ (см. рис. 34):

$$dM = J_{\varphi} \pi (r \sin \vartheta)^2 = m \frac{e\hbar}{\mu c} \psi^* \psi \pi r \sin \vartheta d\sigma = m \frac{e\hbar}{2\mu c} \psi^* \psi (2\pi r \sin \vartheta d\sigma).$$

Но произведение $(2\pi r \sin \vartheta d\sigma)$ — длины окружности «трубки тока» на ее сечение — есть, очевидно, объем этой «трубки». Поэтому интегрирование по всем возможным трубкам равносильно интегрированию произведения $\psi^* \psi$ по всему пространству. Такой интеграл вследствие нормирования ψ равен единице. Итак, находим окончательно для магнитного момента объемного тока, распространенного на все пространство,

$$M = m \frac{e\hbar}{2\mu c}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (66.5)$$

Множитель

$$M_B = \frac{e\hbar}{2\mu c} \quad (66.6)$$

составлен из универсальных констант; поэтому он сам является константой. Мы получили важный результат: магнитный момент *) равняется произведению целого числа m на

*) Точнее, его z -компонент, так как магнитный момент является вектором. (Прим. ред.)

константу M_B :

$$M = m M_B.$$

Это значит, что подобно тому, как всякий заряд есть целое кратное заряда электрона, магнитный момент электрона в центральном поле есть целое кратное универсальной единицы магнитного момента M_B . Эта квантовая единица магнитного момента называется *магнетоном Бора*. Его современное значение равно

$$M_B = (9,274078 \pm 0,000036) \cdot 10^{-21} \text{ эрг/Гс.}$$

Найдем еще важное для последующего отношение магнитного момента к механическому моменту импульса. Для этого заметим, что, поскольку по существу мы вычислили проекцию на ось z магнитного момента (момент пространственного кругового тока относительно оси z), то для момента импульса следует взять также его z -составляющую, т. е.

$$L_z = m \hbar. \quad (66.7)$$

Из (66.5) и (66.7) находим

$$\frac{M}{L_z} = \frac{e}{2\mu c}, \quad (66.8)$$

т. е. отношение магнитного момента к механическому равно той же величине $e/2\mu c$, которую мы уже нашли в т. I, § 76 из соображений, основанных на классической физике.

§ 67. Теория простого эффекта Зеемана

В т. I, §§ 77, 78 была рассмотрена классическая теория эффекта Зеемана. Напомним, что в 1896 г. П. Зееман обнаружил влияние магнитного поля на спектральные линии — явление, которое тщетно искал Фарадей в конце своей жизни. Согласно теории, развитой Г. А. Лоренцем, при наблюдении в направлении, перпендикулярном к магнитному полю, в котором находится излучающий или поглощающий атом, спектральная линия должна расщепиться на три компонента

$$\omega_0 + \frac{e}{2\mu c} \mathcal{H}, \quad \omega_0, \quad \omega_0 - \frac{e}{2\mu c} \mathcal{H},$$

причем крайние компоненты должны быть поляризованы по кругу (смещенная в красную сторону — по правому, в фиолетовую — по левому), а средний — поляризован линейно.

Эта теория была развита Лоренцем в связи с наблюдением Зеемана, который поместил горелку с пламенем натрия между полюсами электромагнита и обнаружил, что при включении достаточно сильного поля D -линия расширяется, причем края этой

расширенной линии поляризованы так, как указано выше. Таким образом, расщепления линии Зееман не видел; важно было лишь то, что края расширенной линии поляризованы в соответствии с классической теорией. Если бы Зееман воспользовался более сильным полем и спектральной аппаратурой с более высокой разрешающей способностью, то он увидел бы, что в случае натрия расщепление наблюдается, но картина этого расщепления более сложная, чем простой триплет, предсказанный Лоренцем.

Впоследствии оказалось, что определенные атомы (какие именно, будет сказано ниже) действительно дают в магнитном поле триплет Лоренца. Но более сложная картина наблюдается гораздо чаще. Тем не менее по историческим причинам простой триплет был назван нормальным эффектом Зеемана, а сложная картина — аномальным. В этом аномальном эффекте обнаруживаются замечательные закономерности и, поскольку классическая теория их не объясняет, естественно ожидать, что это объяснение должна дать квантовая механика.

Посмотрим же, к каким результатам приводит применение квантовой механики в той форме, в какой мы пользовались ею до сих пор, т. е. без каких-либо добавочных гипотез. Решим задачу о спектре испускания водородного или водородоподобного атома в магнитном поле, используя уравнение Шредингера.

Для этого мы прежде всего должны дополнить уравнение Шредингера членами, описывающими действие магнитного поля. Предположим, что магнитное поле постоянно во времени. Как известно, силы, действующие в магнитном поле на движущийся электрический заряд, обладают особыми свойствами — они перпендикулярны к направлению движения заряженной частицы, а потому никакой работы не совершают. Поэтому в постоянном магнитном поле энергия сохраняется. Как было показано в т. I, § 62, для учета влияния магнитного поля достаточно сделать в гамильтониане подстановку

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A},$$

где \mathbf{p} — обычный импульс частицы, \mathbf{A} — векторный потенциал магнитного поля. Тем самым классическая функция Гамильтона для интересующего нас случая будет иметь вид [формула (62.10) из т. I]

$$H = \frac{1}{2\mu} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + U. \quad (67.1)$$

От этого классического гамильтониана переходим к квантовому оператору Гамильтона, следуя обычному «рецепту», т. е.

заменяя обычные величины операторами по схеме

$$\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \text{grad} - \frac{e}{c} \mathbf{A},$$

или, в компонентах,

$$p_x - \frac{e}{c} A_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x,$$

$$p_y - \frac{e}{c} A_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y,$$

$$p_z - \frac{e}{c} A_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z.$$

Таким образом, от (67.1) мы приходим к квантовому гамильтониану

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right)^2 \right] + U.$$

Применяя этот оператор к любой функции Ψ и раскрывая аккурратно скобки с учетом некоммутативности соответствующих операций, получим

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + U - \\ &\quad - \frac{1}{2\mu} \frac{\hbar}{i} \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right) \Psi - \\ &\quad - \frac{1}{2\mu} 2 \frac{\hbar}{i} \frac{e}{c} \left(A_x \frac{\partial}{\partial x} + A_y \frac{\partial}{\partial y} + A_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \Psi + \frac{e^2}{2\mu c^2} (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) \Psi = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi - \frac{e\hbar}{i\mu c} \mathbf{A} \text{grad} \Psi + U\Psi - \frac{e\hbar}{2i\mu c} (\text{div} \mathbf{A}) \Psi + \frac{e^2}{2\mu c^2} A^2 \Psi. \end{aligned}$$

Так как действие магнитного поля мало по сравнению с действием поля электрического, то в случае слабых полей членом с квадратом вектор-потенциала $\frac{e^2}{2\mu c^2} A^2$ можно пренебречь. Кроме того, пользуясь произволом в определении вектор-потенциала *), его всегда можно выбрать так, чтобы выполнялось условие $\text{div} \mathbf{A} = 0$.

Итак, мы приходим к следующему окончательному гамильтониану для частицы, движущейся в магнитном поле:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e\hbar}{i\mu c} \mathbf{A} \text{grad} + U. \quad (67.2)$$

*) К векторному потенциалу можно добавить градиент произвольной функции, не изменив при этом вектор напряженности магнитного поля $\mathcal{H} = \text{rot} \mathbf{A}$. (Прим. ред.)

Поэтому уравнение Шредингера в этом случае имеет вид

$$\Delta\Psi + \frac{2e}{i\hbar c} (\mathbf{A} \text{ grad } \Psi) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U) \Psi = 0. \quad (67.3)$$

По сравнению с уравнением Шредингера в отсутствие магнитного поля, оно содержит дополнительный член

$$\frac{2e}{i\hbar c} (\mathbf{A} \text{ grad } \Psi),$$

который и учитывает действие магнитного поля на частицу.

Покажем теперь, что из обобщенного на случай присутствия магнитного поля уравнения Шредингера (67.3) легко получается теория эффекта Зеемана. Рассмотрим конкретный случай водородного или водородоподобного атома (неподвижное ядро плюс один электрон), и пусть магнитное поле, в котором находится этот атом, однородно, равно по величине \mathcal{H} и направлено по оси z .

Легко убедиться в том, что это поле получается из вектор-потенциала \mathbf{A} , компоненты которого равны

$$A_x = -\frac{1}{2} \mathcal{H} y, \quad A_y = \frac{1}{2} \mathcal{H} x, \quad A_z = 0.$$

Действительно, учитывая, что $\mathcal{H} = \text{rot } \mathbf{A}$, имеем

$$\mathcal{H}_x = \text{rot}_x \mathbf{A} = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = 0,$$

$$\mathcal{H}_y = \text{rot}_y \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = 0,$$

$$\mathcal{H}_z = \text{rot}_z \mathbf{A} = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = \frac{1}{2} \mathcal{H} + \frac{1}{2} \mathcal{H} = \mathcal{H}.$$

Принимая это во внимание, мы для добавочного члена, описывающего влияние магнитного поля в уравнении Шредингера (67.3), получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \text{ grad } \Psi &= A_x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + A_y \frac{\partial \Psi}{\partial y} + A_z \frac{\partial \Psi}{\partial z} = \\ &= \frac{1}{2} \mathcal{H} \left(x \frac{\partial \Psi}{\partial y} - y \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} \mathcal{H} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi}, \end{aligned}$$

где при переходе к последней форме записи учтены результаты § 51. Уравнение Шредингера (67.3) теперь принимает вид

$$\Delta\Psi - \frac{ie}{\hbar c} \mathcal{H} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U) \Psi = 0. \quad (67.4)$$

Поскольку мы имеем дело с движением в центральном поле, решение этого уравнения мы будем искать, как и в § 59, в виде произведения трех функций: $R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$. При этом

очевидно, что как в случае сферической, так и в случае осевой симметрии поля функция $\Phi(\varphi)$ должна иметь вид *) $e^{im\varphi}$, так что $\Psi = R\Theta e^{im\varphi}$.

В таком случае

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = imR\Theta e^{im\varphi} = im\Psi.$$

Далее

$$-\frac{ie}{\hbar c} \mathcal{H} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = m \frac{e\hbar}{\hbar c} \Psi,$$

и уравнение (67.4) после объединения всех членов, умножающихся на Ψ , принимает вид

$$\Delta \Psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + m \frac{e\hbar}{2\mu c} \mathcal{H} - U \right) \Psi = 0. \quad (67.5)$$

Обозначив

$$E + m \frac{e\hbar}{2\mu c} \mathcal{H} = E', \quad (67.6)$$

перепишем уравнение (67.5) в виде

$$\Delta \Psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E' - U) \Psi = 0. \quad (67.7)$$

В случае водородоподобного атома $U = -\frac{Ze^2}{r}$, и уравнение (67.7) совпадает с уравнением Шредингера, которое мы решали в § 59. Решение его приводит к ряду собственных значений энергии $E'_1, E'_2, \dots, E'_k, \dots$ Но по (67.6)

$$E_k = E'_k - m \frac{e\hbar}{2\mu c} \mathcal{H}. \quad (67.8)$$

Собственные значения энергии E_k при наличии магнитного поля, как видно, отличаются от собственных значений E'_k в отсутствие магнитного поля слагаемым $-m \frac{e\hbar}{2\mu c} \mathcal{H}$. Но так как m может принимать все целые значения между $-l$ и $+l$, то каждый из уровней энергии E'_k — простых в отсутствие магнитного поля — в магнитном поле расщепляется на $2l+1$ подуровней **). Что же касается собственных функций, то они остаются теми же, что и в отсутствие магнитного поля. Мы можем, таким образом, сказать, что в магнитном поле устраняется вырождение относительно квантового числа m : $2l+1$ совпадающих подуровней смещаются относительно друг друга так, что расстояния между соседними подуровнями оказываются равными $\frac{e\hbar}{2\mu c} \mathcal{H}$. Это рас-

*) Из дальнейшего видно, что множитель $e^{im\varphi}$ должен быть обязательно комплексным и не может быть заменен $\cos m\varphi$ или $\sin m\varphi$. Это — один из примеров того, что Ψ -функция комплексна по самой своей природе.

**) Напомним, что в атоме водорода имеется еще дополнительное кулоновское вырождение. (Прим. ред.)

стояние, как видно, пропорционально напряженности магнитного поля и не зависит от квантовых чисел n и l .

Частоты спектральных линий в магнитном поле будут поэтому

$$\omega = \frac{E_k - E_l}{\hbar} = \frac{E'_k - E'_l}{\hbar} - \Delta m \frac{e}{2\mu c} \mathcal{H} = \omega_0 - \Delta m \frac{e}{2\mu c} \mathcal{H}, \quad (67.9)$$

где ω_0 — частота в отсутствие магнитного поля. Принимая во внимание правила отбора для магнитного квантового числа (§ 65), согласно которым $\Delta m = 0, \pm 1$, получаем следующий результат: в магнитном поле \mathcal{H} каждая спектральная линия с частотой ω_0 расщепляется на три линии с частотами

$$\omega_0 + \frac{e}{2\mu c} \mathcal{H}, \quad \omega_0, \quad \omega_0 - \frac{e}{2\mu c} \mathcal{H}.$$

Но это и есть уже известный из классической теории (т. I, §§ 77, 78) простой триплет Лоренца.

Таким образом, уравнение Шредингера для атома в магнитном поле не дает ничего нового по сравнению с классической теорией. Но уже было сказано, что простой триплет Лоренца получается только в определенных частных случаях. Вообще говоря, он получается только в сильных магнитных полях, а в слабых полях — только на так называемых синглетных линиях. Например, для атома водорода в слабом магнитном поле число компонентов иное, а значения $\Delta\omega$ хотя и связаны с лоренцовым расщеплением простыми соотношениями, но, вообще говоря, с ним не совпадают. Причина такого расхождения с опытом состоит в том, что уравнение Шредингера не учитывает важного свойства электрона: наличия у него собственных момента импульса и магнитного момента. С этим свойством мы познакомимся в следующей главе, где и будет изложена теория так называемого аномального или сложного (в действительности чаще всего встречающегося и только по историческим причинам названного аномальным) эффекта Зеемана.

СПИН

§ 68. Гипотеза вращающегося электрона

В конце предыдущей главы было показано, что применение уравнения Шредингера к атому в магнитном поле дает только простой триплет Лоренца и, следовательно, не позволяет объяснить сложные случаи расщепления («аномальный эффект»). На самом деле это затруднение имеет более общий характер.

В §§ 60, 61 мы рассмотрели спектры одновалентных атомов и показали, что многообразие серий, наблюдаемых в этих спектрах, объясняется снятием вырождения относительно азимутального квантового числа l : уровни энергии, характеризующиеся одним и тем же квантовым числом n и различными квантовыми числами l , т. е. уровни, которые в водородоподобных атомах совпадают (см. § 59), в атомах щелочных металлов становятся различными. Поэтому каждый бальмеров терм R/n^2 расщепляется на столько термов, каково число различных значений l при данном n , т. е. на n различных термов (возможные значения l таковы: $0, 1, \dots, n-1$). Следовательно, при $n=1$ мы имеем один терм $1s$, при $n=2$ — два различных термина $2s$ и $2p$, при $n=3$ — три различных термина $3s$, $3p$, $3d$ и т. д. Число этих термов вполне достаточно для того, чтобы объяснить происхождение главной серии, двух побочных (резкой и диффузной) и фундаментальной, т. е. всех серий атомов с одним валентным электроном. Таким путем можно объяснить, почему, например, в спектре лития имеются различные серии $2s - np$ и $2p - ns$, тогда как в спектрах водородоподобных атомов обе эти комбинации термов дали бы одну и ту же, а именно бальмерову, серию (ср. рис. 26 с рис. 31).

Оказывается, однако, что это число термов, достаточное для объяснения спектральных серий в грубых чертах, недостаточно для объяснения так называемой тонкой структуры их линий. Общеизвестно, например, что головная линия главной серии натрия (желтая D -линия) представляет собой дублет с расстоянием между компонентами примерно в 6 \AA ($5889,953 \text{ \AA}$ и $5895,930 \text{ \AA}$). Такими же дублетами являются линии главных серий у атомов всех щелочных металлов; при этом расстояние между компонентами дублета быстро возрастает с воз-

растанием атомного номера, доходя у цезия ($Z = 55$) до 422 Å. В случае резкой серии структура несколько сложнее, так как, кроме более ярких двух линий дублета, имеется еще слабый спутник — в результате получается так называемый сложный дублет. Однако и простые, и сложные дублеты могут быть объяснены, если допустить, что уровни s одиночные, а уровни p, d, f, \dots двойные, так что у Na имеется не один уровень $3p$, но два: $3p_1$ и $3p_2$, у Cs не один уровень $6p$, но два $6p_1$ и $6p_2$ и т. д. (см. рис. 32 и 33). Но откуда возникает эта двойственность? На этот вопрос уравнение Шредингера не дает ответа. Если присоединить сюда затруднение со сложным («аномальным») эффектом Зеемана и ряд других явлений, о которых речь будет ниже, то получается целая область фактов, для объяснения которых требуется нечто новое.

Сейчас трудно себе представить, какие затруднения возникли в связи с этим противоречивым положением. Предполагалось, например, что дублетность термов атомов щелочных металлов возникает вследствие того, что остов атома (ядро плюс $Z - 1$ электронов) каким-то образом сохраняет неравный нулю орбитальный момент. Паули, однако, показал, что это предположение находится в резком противоречии с принятой в то время оболочечной структурой многоэлектронных атомов. Согласно этому представлению, развивавшемуся Бором, в многоэлектронных атомах электроны образуют ряд окружающих ядро замкнутых оболочек, т. е. таких оболочек, к которым новые электроны уже не могут присоединяться. В результате анализа этой модели, выполненного Паули, оказалось, что оба момента — механический и магнитный — подобной замкнутой оболочки должны быть равны нулю, а так как в атомах щелочных металлов все электроны, за исключением слабо связанного оптического электрона, образуют как раз такие замкнутые оболочки, то из анализа Паули следовало, что механический и магнитный моменты всего атомного остатка также должны быть равны нулю.

Чтобы выйти из этого затруднения, Паули формулировал в очень осторожной и неясной форме новую точку зрения, согласно которой «дублетная структура спектров щелочных металлов, а также отступление от теоремы Лармора*) возникают вследствие характерной дублетности квантовых свойств электрона, которую нельзя описывать классически». Здесь следует подчеркнуть, что, приписывая возникновение дублетности уровней вместо атомного остатка свойствам электрона, Паули не связывал с этой новой точкой зрения никакой кинематической модели. Более того, он особенно энергично подчеркивал, что мы

*) Отступления от теоремы Лармора проявляются в возникновении сложного эффекта Зеемана вместо простого триплета Лоренца.

имеем здесь дело с двузначностью, которой нельзя сопоставить никакой классической модели.

Таким образом, фактически гипотеза Паули сводилась к тому, что для описания состояний электрона формально вводилось дополнительное квантовое число, так что предлагалось сопоставить состоянию электрона четыре квантовых числа, а не три.

Существенный шаг в развитии этой гипотезы сделали голландские физики Уленбек и Гаудсмит, которые ввели вместо туманной формулировки о «характерной двузначности» наглядное представление о вращении электрона вокруг собственной оси. Это свойство, неизменно присущее электрону в такой же степени, как заряд и масса, на всех языках называется коротким английским словом «спин», что означает нечто вращающееся, и обозначается буквой S . Это обозначение прочно установилось, но оно не совсем удобно, поскольку та же буква используется для обозначения s -термов.

Для объяснения наблюдаемых фактов спину электрона пришлось приписать весьма своеобразные свойства. По общим законам квантовой механики (см. §§ 53—56) спиновый момент импульса выражается через квантовое число s формулой $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, а проекция его на заданную ось может принимать $2s+1$ различных значений. Но так как в данном случае необходимо объяснить при помощи этого квантового числа s расщепление каждого уровня на два и только на два подуровня, то $2s+1=2$, так что $s=1/2$. Таким образом, квантовому числу s надо приписать не целое, но дробное значение $1/2$.

Отсюда следует, что собственное значение собственного момента импульса есть $\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$, а его проекция на любую ось может принимать значения $+\frac{1}{2}\hbar$ и $-\frac{1}{2}\hbar$. Мы впервые встречаемся здесь с такой динамической переменной, совокупность собственных значений которой исчерпывается двумя числами.

Этим, однако, своеобразие рассматриваемого свойства электрона не ограничивается. Как уже было сказано, кроме механического момента, электрону приписывается также и магнитный момент. В § 66 мы видели, что между орбитальными механическим и магнитным моментами должно иметь место соотношение

$$M_L = \frac{e}{2\mu c} L_z \quad (68.1)$$

(под L_z подразумевается z -составляющая момента импульса). При $L_z = 1 \cdot \hbar$ магнитный момент равен одному магнетону Бора $\hbar/2\mu c$. Если бы соотношение (68.1) имело место и для спина,

то его магнитный момент был бы равен половине магнетона Бора. Между тем вся совокупность экспериментальных фактов однозначно указывала на то, что собственный магнитный момент электрона равен целому магнетону Бора, так что для спина вместо (68.1) имеет место соотношение

$$M_S = 2 \frac{e}{2mc} S_z. \quad (68.2)$$

Таким образом, для спина отношение магнитного момента к механическому (так называемое гиромангнитное отношение) равно удвоенному отношению тех же величин для орбитального момента.

Гипотеза спина сразу открыла возможность простого объяснения огромного количества фактов. В частности, дублетность термов атомов с одним валентным электроном стала совершенно понятной. В самом деле, в состояниях, характеризующихся квантовым числом l , отличным от нуля (p -, d -, f -, ... термы), атом обладает не равным нулю орбитальным моментом импульса; с этим механическим моментом связан и определенный магнитный момент, т. е. магнитное поле. В силу пространственного квантования собственный момент электрона ориентируется относительно этого магнитного поля так, что его проекция на направление поля будет либо $+\frac{1}{2}\hbar$, либо $-\frac{1}{2}\hbar$. Вследствие этого из одного уровня, например p -уровня, возникают два уровня с проекциями момента импульса либо $(1 + \frac{1}{2})\hbar = \frac{3}{2}\hbar$, либо $(1 - \frac{1}{2})\hbar = \frac{1}{2}\hbar$. Этого, однако, не будет в случае s -термов, так как в s -состоянии механический, а следовательно, и магнитный момент атома равен нулю, и нет направления, относительно которого мог бы ориентироваться момент спина. Это и есть причина, почему s -термы остаются простыми, тогда как p -, d -, ... термы являются двойными.

В заключение интересно привести выдержку из речи Уленбека, произнесенной им при занятии кафедры Лоренца в Лейдене*). Уленбек описывает открытие и публикацию гипотезы спина следующим образом: «Гаудсмит и я пришли к этой идее, изучая статью Паули, в которой был сформулирован знаменитый принцип запрета**) и электрону впервые приписывались четные квантовые числа. Вывод Паули был довольно формаль-

*) Эта выдержка приведена в интересной статье Ван-дер-Вардена в сборнике, посвященном Паули и опубликованном на русском языке под названием «Теоретическая физика XX века»/Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1962.

**) Речь идет о так называемом принципе Паули, лежащем в основе современной теории периодической системы элементов Менделеева. С этим принципом мы познакомимся в следующей главе.

ным; он не связывал никакой наглядной картины со своим предположением. Для нас оно казалось загадкой. Мы свыклись с представлением, что каждому квантовому числу соответствует степень свободы, и, с другой стороны, свыклись с точечностью электрона, который, очевидно, имел лишь три степени свободы, и не могли найти места для четвертого квантового числа. Мы могли принять его только в том случае, если электрон является маленькой сферой, способной вращаться...

Несколько позже мы обнаружили из работы Абрагама (на которую обратил наше внимание Эренфест), что множитель 2 в магнитном моменте вращающейся сферы с поверхностным зарядом можно понять классически. Это ободрило нас, но наш энтузиазм в значительной мере остыл, когда мы обнаружили, что скорость вращения на поверхности электрона должна во много раз превышать скорость света! Я помню, что основные соображения пришли нам в голову как-то во второй половине дня в конце сентября 1925 года. Мы были взволнованы, но не имели ни малейшего намерения что-либо предавать гласности. Это казалось столь необоснованным и дерзким, что где-то несомненно должна таиться ошибка, да и Бор, Гейзенберг и Паули, наши большие авторитеты, никогда не предполагали ничего подобного. Но мы, конечно, рассказали обо всем Эренфесту. Он сразу заинтересовался, главным образом, я думаю, благодаря наглядному характеру гипотезы, бывшей в его духе, и обратил наше внимание на несколько пунктов... и, наконец, заявил, что это либо очень важно, либо чепуха и что мы должны написать короткое письмо для «Naturwissenschaften» *). Кроме того, Эренфест посоветовал нам обсудить свою гипотезу с Лоренцом. Это обсуждение лишний раз показало, что представление о вращающемся электроне, если его принимать всерьез, связано с большими трудностями. Например, магнитная энергия электрона должна быть столь велика, что его масса по принципу эквивалентности должна превосходить массу протона или, если принять известное значение массы, его размеры должны превосходить размеры атома! И то и другое казалось бессмыслицей. Мы с Гаудсмитом решили, что, быть может, пока лучше воздержаться от каких-либо публикаций. Но когда мы сказали об этом Эренфесту, он ответил: «Я уже давно отправил ваше письмо в печать, вы оба достаточно молоды, чтобы позволить себе сделать глупость» **).

*) Еженедельный журнал («Естествознание»), в котором, между прочим, печатались в виде «писем в редакцию» краткие сообщения авторов о работах, результаты которых казались им важными.

**) С точки зрения исторической справедливости следует отметить, что представление «о вращающемся электроне» неоднократно рассматривалось до работы Уленбека и Гаудсмита. Так, еще в 1921 г. А. Комптон обратил внима-

Из всего этого следует, что представление о вращающемся электро́не, несмотря на всю его простоту и привлекательность, в применении к электро́ну действительно связано с большими трудностями. Тем не менее́ это представление не только разрешило все затруднения, имевшиеся в то время в спектроскопии, но также и нашло подтверждение в прямых экспериментах, обнаруживших гироскопические свойства электро́на. Интересующиеся увлекательной и сложной историей гипотезы вращающегося электро́на найдут исчерпывающие сведения по этому поводу в сборнике статей, посвященном В. Паули и носящем название «Теоретическая физика XX века» (см. сноску на стр. 273).

§ 69. Опыт Штерна и Герлаха

Посмотрим, каким образом можно было бы непосредственно убедиться в существовании спина и магнитного момента электро́на. Очевидно, что для этого необходимо подвергнуть электрон действию внешнего магнитного поля. Наиболее подходящими для этой цели являются атомы водорода и элементов первой группы периодической системы. Атом водорода содержит один электрон, связанный с протоном, масса которого почти в 2000 раз превосходит массу электро́на. Атомы первой группы периодической системы имеют еще большую массу и, кроме того (так же, как и водородный атом), обладают следующим выгодным для интересующего нас эксперимента свойством: их невозбужденные состояния принадлежат к типу *s*-состояний, вследствие чего орбитальный момент невозбужденных атомов равен нулю. Если, таким образом, опыт покажет, что эти атомы все-таки имеют механический и магнитный моменты, то наличие того и другого надо будет приписать свойствам самого валентного электро́на.

Представим себе теперь, что пучок атомов одного из указанных элементов проходит через магнитное поле. Если, однако, это поле однородное, то мы ничего таким путем не обнаружим: однородное поле действует на магнитный диполь только парой сил и, следовательно, просто ориентирует его. Но эту ориентировку заметить невозможно, так как она никак не изменит конфигурацию пучка. Для того чтобы вызвать расщепление пучка, поле должно быть неоднородным. Если при этом неоднородность поля заметна уже на протяжении длины диполя, то его

ние на то, что треки некоторых электро́нов в камере Вильсона похожи на траектории вращающихся снарядов, и приписал электро́ну собственный момент импульса для объяснения аномального эффекта Зеемана. Однако эта гипотеза не встретила сочувствия и была забыта. Позднее, в 1925 г., гипотеза вращающегося электро́на была вновь предложена Кронингом в устной дискуссии с Паули, но была решительно отвергнута последним

полюсы будут подвергаться действию неравных сил, и в результате возникнет сила, смещающая диполь в ту или другую сторону. Величина этой силы зависит как от магнитного момента, так и от неоднородности поля. Именно, она равна ($\mathbf{M} \text{ grad } \mathcal{H}$), вследствие чего z -составляющая силы, которую мы обозначим просто через F , будет равна *)

$$F = M_x \frac{\partial \mathcal{H}_z}{\partial x} + M_y \frac{\partial \mathcal{H}_z}{\partial y} + M_z \frac{\partial \mathcal{H}_z}{\partial z}.$$

Но, кроме этой силы, на атомы будет действовать также и пара, которая будет стремиться повернуть атомные диполи по направлению поля. А так как эти диполи являются вместе с тем и волчками, то возникает прецессия относительно направления поля (см. т. I, § 76). Если поле направлено по оси z , то вследствие этой прецессии проекции \mathbf{M} на оси x и y будут принимать то положительные, то отрицательные значения и в среднем $\bar{M}_x = \bar{M}_y = 0$. Проекция же на ось z будет оставаться постоянной, вследствие чего среднее значение силы, действующей на диполь, будет

$$\bar{F} = M_z \frac{\partial \mathcal{H}_z}{\partial z},$$

Рис. 35. Схема опыта Штерна и Герлаха.

т. е. сила будет пропорциональна z -составляющей магнитного момента и неоднородности поля $\partial \mathcal{H}_z / \partial z$. Но z -составляющая магнитного момента пропорциональна z -составляющей механического момента, а последняя может принимать ограниченное число дискретных значений. Вследствие этого пучок после прохождения через поле разобьется на столько отдельных пучков, каково число возможных значений L_z , и если расположить перпендикулярно к пучку пластинку, на которой будут оседать атомы пучка, то на этой пластинке должно получиться несколько узких полосок.

Такой опыт в действительности впервые был спроектирован П. Л. Капицей и Н. Н. Семеновым и независимо от них был поставлен Штерном и Герлахом следующим образом. В сильно эвакуированный сосуд помещали маленькую печку K (рис. 35), куда клали кусочек серебра. При нагревании печки серебро испарялось, и атомы его вылетали из отверстия печки во всевозможных направлениях с тепловыми скоростями порядка нескольких сот метров в секунду. Несколько щелей BB выделяли

*) См., например, *Тамм И. Е. Основы теории электричества*. — 9-е изд. — М.: Наука, 1976.

узкий параллельный пучок атомов серебра — атомный луч, который проходил через неоднородное магнитное поле между полюсами электромагнита SN и попадал на пластинку PP , где можно было обнаружить след осевших атомов. Главная трудность опыта состояла в создании настолько неоднородного поля, чтобы его неоднородность была ощутимой на протяжении поперечника одного атома, т. е. на расстоянии порядка 10^{-8} см.

Такую неоднородность удалось создать специальным выбором формы полюсных наконечников.

Опыт, впервые поставленный с серебром, был проделан

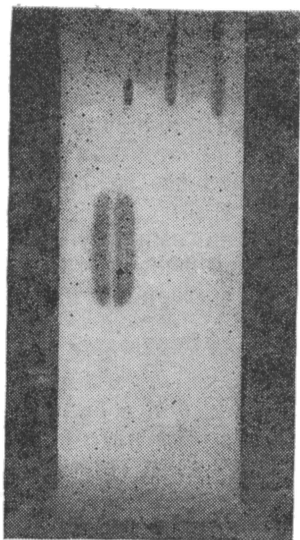


Рис. 36. Результаты опыта Штерна и Герлаха с литием.

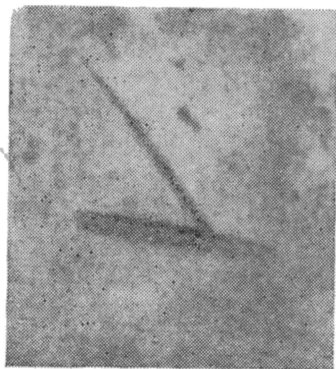


Рис. 37. Результаты опыта Штерна и Герлаха с водородом.

затем с атомами других веществ. Например, на рис. 36 приведены результаты опыта с литием, а на рис. 37 — с атомным водородом. Последний случай особенно интересен потому, что водород является простейшей системой с одним-единственным электроном.

Опыт показал, что в случае водорода, серебра и щелочных металлов возникают *две* полоски, расположенные симметрично относительно полоски, которая получается в отсутствие поля. Это свидетельствует о том, что при прохождении через поле пучок разбивается на два пучка, одинаково отклоняющихся в противоположные стороны, т. е. что L_z в присутствии поля может принимать два значения, одинаковых по величине и противоположных по знаку. Для того чтобы правильно понять смысл этого результата, необходимо вспомнить, что атомы водорода, лития

и серебра имеют состояние s в качестве низшего энергетического состояния, так что при отсутствии спина вообще не могло бы получиться расщепления пучка. Наблюдающееся же на самом деле расщепление обусловлено тем, что, кроме «орбитального» момента, характеризующегося квантовым числом l , *электрон имеет еще собственный момент — спиновый*. Тот факт, что при $l=0$ получаются две, а не три или большее число полосок, прямо указывает, что проекция спина на направление поля может принимать только *два значения*. Далее из величины расщепления, напряженности поля, степени его неоднородности и геометрических данных можно рассчитать величину магнитного момента атома. Этот расчет был произведен, и для M получена величина, равная одному магнетону Бора. Правда, по условиям опыта этот результат мог быть найден с не слишком большой точностью (ошибка около 10 %), однако она все же достаточна для того, чтобы сделать уверенный вывод.

Опыт Штерна и Герлаха наряду с немногими другими принадлежит к числу основных опытов атомной физики, так как он обнаруживает одно из важнейших свойств материи.

§ 70. Магнито-механические эффекты

Существование спина электрона и его особые свойства вытекают также в качестве следствия из других, более ранних опытов *) с так называемыми магнито-механическими явлениями. К их числу принадлежит прежде всего известный опыт Эйнштейна и де-Хааза. Внутри проволоочной катушки по ее оси на тонкой кварцевой нити подвешивался образец в виде цилиндрика диаметром примерно 0,03 см и длиной 10 см (рис. 38). В качестве образцов исследовались либо ферромагнитные вещества (например, железо), либо парамагнитные соли. Если пропустить через катушку ток достаточной силы, то образец намагнитится. Это значит, что его элементарные магнетики устанавливаются по полю. Если теперь изменить направление тока, то стерженек должен перемагнититься. Но для этого его элементарные магнетики должны повернуться на 180° , а так как они являются в то же время и волчками (вследствие быстрого обращения электронов), то такой поворот связан с изменением

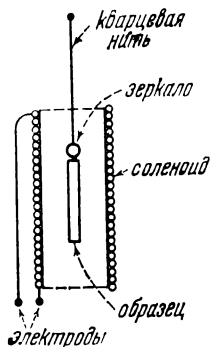


Рис. 38. К опыту Эйнштейна и де-Хааза.

*) Опыт Штерна и Герлаха был поставлен в 1921 г., т. е. за четыре года до гипотезы спина. В его результатах авторы усмотрели только «...прямое экспериментальное доказательство квантования направления в магнитном поле». (Прим. ред.)

полного момента импульса системы, что невозможно. Поэтому для компенсации момента импульса весь стерженец должен повернуться в противоположную сторону, и нить закрутится. Конечно, эффект этот очень слаб. Но для его усиления был использован резонанс: в катушку пускался переменный ток, частота которого подбиралась так, чтобы она совпадала с собственной частотой крутильных колебаний подвешенного цилиндрика. При таких условиях удавалось наблюдать эффект не только с ферромагнитными веществами, но и более слабый эффект с парамагнитными солями. Из опыта можно было непосредственно определить отношение магнитного момента элементарных магнетиков образца к их механическому моменту. Это отношение, вообще говоря, равно

$$\frac{M}{L} = g \frac{e}{2\mu c}.$$

Если бы элементарные магнетики были связаны с орбитальным моментом, то должно было бы быть $g = 1$. На самом деле оказалось, что $g = 2$.

Барнет сделал обратный опыт: он приводил в быстрое вращение железные стержни и вследствие гироскопических свойств элементарных магнитов вызывал этим их ориентировку и намагничивание стержня, а при закручивании в обратную сторону — перемагничивание. И эти опыты дали для отношения механического и магнитного моментов величину, в два раза большую ожидавшейся.

Объяснение этих аномалий стало ясным только после открытия спина электрона. Они показывают, что элементарными магнетиками являются не круговые электронные орбиты, но что сами электроны в силу своей природы и есть одновременно элементарные магниты и маленькие «волчки».

Заметим здесь попутно, что свойство спина не является исключительной особенностью электронов. Согласно современным данным наряду с электронами спином обладают также протоны, нейтроны и другие элементарные частицы *).

§ 71. Квантовая механика электрона со спином

Описанные в предыдущих параграфах эксперименты с полной убедительностью показывают наличие у электрона собственных, т. е. не связанных с его движением, механического момента (спин) и магнитного момента. Возникает вопрос, как надо строить квантовую механику, чтобы она включала эти свойства. Дело в том, что свойства спина, как мы видели, очень своеобраз-

*) Известны частицы со значениями спина от 0 до $11/2$. (Прим. ред.)

разны — они являются чисто квантовыми и не имеют классических аналогов. Это обстоятельство требует введения принципиально новых понятий и параметров или новых математических методов.

Паули показал, каким образом спин можно ввести в математический аппарат нерелятивистской квантовой механики, если не задаваться целью объяснять его происхождение, но принять его существование и свойства как экспериментальные факты. Оговорка «нерелятивистская» квантовая механика, т. е. не подчиняющаяся специальной теории относительности, нужна здесь потому, что существует релятивистская квантовая механика электрона, и в ней из установленного Дираком волнового уравнения первого порядка свойства спина вытекают автоматически, хотя и совершенно формальным образом. Последнее вполне понятно, поскольку спин, как уже было подчеркнуто, есть чисто квантовое свойство, не имеющее классического аналога. Мы, однако, не будем здесь останавливаться на теории Дирака, так как она выходит за пределы данной книги, посвященной нерелятивистской квантовой механике. Что же касается теории Паули, о которой будет речь в этом параграфе, то для явлений, в которых скорости не слишком велики, она дает удовлетворительные результаты.

В квантовой механике поведение частицы описывается при помощи волновой функции Ψ и динамических переменных. Волновая функция электрона в теории Шредингера зависит от трех координат и от времени: $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$. Но состояние электрона с определенным спином определяется еще одним параметром — проекцией спина, которая может принимать одно из двух значений $+\frac{1}{2}\hbar$ или $-\frac{1}{2}\hbar$ и которую как-то нужно включить в волновую функцию. Этот параметр и есть характеристика той квантовой двучности, которая описывается как спин. Из сказанного следует, что Ψ -функция электрона со спином на самом деле должна представлять собой совокупность двух независимых функций Ψ_+ и Ψ_- — от координат и времени, которые удобно располагать в виде матрицы-столбца:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_+(x, y, z, t) \\ \Psi_-(x, y, z, t) \end{pmatrix}.$$

Если отлична от нуля только функция Ψ_+ , то это соответствует случаю, когда электрон имеет проекцию спина в положительном направлении рассматриваемой оси; если отлична от нуля только функция Ψ_- , то проекция спина направлена в противоположную сторону. В общем же случае функция Ψ описывает суперпозицию этих двух состояний. Вместо указанного способа для описания состояния электрона можно пользоваться

одной функцией, но тогда в нее должна входить, наряду с тремя пространственными координатами x, y, z , еще и четвертая независимая переменная — «спиновая координата» s , которая может принимать два значения $+1$ и -1 в зависимости от того, куда направлен спин.

Итак, мы указали способ описания *состояний* электрона со спином. Но для полной формулировки квантовой механики электрона, наряду с двухкомпонентной волновой функцией Ψ , необходимо ввести новую *динамическую переменную* — вектор спина S с проекциями на декартовы оси S_x, S_y, S_z . Этот вектор есть собственный момент импульса электрона. Ему следует сопоставить оператор, действующий на «спиновую переменную» s , или, что то же самое, на компоненты Ψ_+ и Ψ_- полной волновой функции Ψ , причем такой оператор не должен затрагивать пространственных координат и времени. Итак, оператор спина должен действовать на векторы $\begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix}$ двумерного евклидова пространства, а это значит, что он должен представляться квадратной матрицей порядка 2×2 (см. гл. III).

Чтобы найти матрицы S_x, S_y, S_z , мы прежде всего примем во внимание, что словом «спин» у нас обозначается наличие у частицы (в рассматриваемом случае у электрона) собственного момента импульса, который должен удовлетворять основным законам квантовой механики. А эти законы, как мы видели на примере орбитального момента, требуют, чтобы компоненты вектора момента удовлетворяли перестановочным соотношениям, формулированным в § 52. Вполне последовательно подчинить этим же требованиям и компоненты вектора спина. Таким образом, искомые матрицы S_x, S_y, S_z должны удовлетворять соотношениям

$$\begin{aligned} S_y S_z - S_z S_y &= i\hbar S_x, \\ S_z S_x - S_x S_z &= i\hbar S_y, \\ S_x S_y - S_y S_x &= i\hbar S_z. \end{aligned} \quad (71.1)$$

Введем теперь вместо S вектор σ , положив

$$S = \frac{1}{2} \hbar \sigma. \quad (71.2)$$

Очевидно, что все результаты, справедливые для σ , будут справедливы и для S . Заменяя в формулах (71.1) проекции S проекциями σ и сокращая на $\hbar^2/4$, получаем

$$\begin{aligned} \sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y &= 2i\sigma_x, \\ \sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z &= 2i\sigma_y, \\ \sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x &= 2i\sigma_z. \end{aligned} \quad (71.3)$$

За ось проектирования условимся выбирать ось z произвольно ориентированной декартовой системы координат. Тогда собственными значениями S_z должны быть $+\frac{1}{2}\hbar$ и $-\frac{1}{2}\hbar$, а собственными значениями σ_z будут числа $+1$ и -1 . Из этого следует, что оператор σ_z в S_z -представлении должен иметь вид диагональной матрицы с диагональными элементами $+1$ и -1

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (71.4)$$

а σ_z^2 будет иметь только одно собственное значение 1 , т. е. представляется единичной матрицей. Вследствие равноправности всех трех осей координат собственные значения операторов σ_x^2 и σ_y^2 также должны быть равны единице, т. е.

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (71.5)$$

Выполним теперь следующее преобразование. Так как σ_z , очевидно, коммутирует с единичной матрицей, то

$$\sigma_y^2 \sigma_z - \sigma_z \sigma_y^2 = 0.$$

Это можно представить в виде

$$\sigma_y (\sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y) + (\sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y) \sigma_y = 0,$$

откуда, пользуясь (71.3), получаем

$$\sigma_y (2i\sigma_x) + (2i\sigma_x) \sigma_y = 0,$$

или

$$\sigma_y \sigma_x + \sigma_x \sigma_y = 0,$$

что можно записать так:

$$\sigma_y \sigma_x = -\sigma_x \sigma_y. \quad (71.6)$$

Операторы, удовлетворяющие соотношениям типа (71.6), называются *антикоммутирующими*. Вследствие симметрии соотношений (71.3) каждый из операторов σ_x , σ_y , σ_z должен антикоммутировать с любым другим. Это позволяет переписать формулы (71.3) в более компактном виде. Имея в виду, что, например,

$$\sigma_y \sigma_z - \sigma_z \sigma_y = 2\sigma_y \sigma_z = 2i\sigma_x,$$

мы приходим к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \sigma_y \sigma_z &= i\sigma_x = -\sigma_z \sigma_y, \\ \sigma_z \sigma_x &= i\sigma_y = -\sigma_x \sigma_z, \\ \sigma_x \sigma_y &= i\sigma_z = -\sigma_y \sigma_x. \end{aligned} \quad (71.7)$$

Умножая последнее из них справа на σ_z , получим

$$\sigma_x \sigma_y \sigma_z = iI.$$

Матрицу σ_z мы уже знаем — она дается формулой (71.4). Для нахождения матрицы σ_x запишем ее сначала в общем виде:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ a_3 & a_4 \end{pmatrix}$$

и установим условия, которым должны подчиняться ее элементы. Прежде всего, поскольку эта матрица обязана быть эрмитовой, так как она представляет динамическую переменную, ее диагональные элементы a_1 и a_4 вещественны, а элементы a_2 и a_3 комплексно сопряжены друг другу. Воспользуемся далее антикоммутативностью матриц σ_x и σ_z , т. е. равенством $\sigma_x \sigma_z = -\sigma_z \sigma_x$.

Вычисляя произведения матриц в его левой и правой частях, находим

$$\sigma_x \sigma_z = \begin{pmatrix} a_1 & -a_2 \\ a_3 & -a_4 \end{pmatrix} = -\sigma_z \sigma_x = -\begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ -a_3 & -a_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a_1 & -a_2 \\ a_3 & a_4 \end{pmatrix},$$

откуда следует, что $a_1 = -a_1 = 0$, $a_4 = -a_4 = 0$. Таким образом,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & a_2 \\ a_3 & 0 \end{pmatrix}.$$

Но $\sigma_x^2 = I$, а потому

$$\sigma_x^2 = \begin{pmatrix} a_2 a_3 & 0 \\ 0 & a_3 a_2 \end{pmatrix} = I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

откуда $a_2 a_3 = 1$. Вследствие эрмитовости матрицы σ_x ее элементы комплексно сопряжены друг другу. Последним двум требованиям удовлетворяют числа $e^{i\alpha}$ и $e^{-i\alpha}$, так что

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{pmatrix}.$$

Полагая произвольный фазовый множитель α равным нулю, получим

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Для нахождения матрицы σ_y теперь достаточно воспользоваться соотношением $i\sigma_y = -\sigma_x \sigma_z$, или $\sigma_y = i\sigma_x \sigma_z$, которое сразу дает

$$\sigma_y = i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Мы нашли, таким образом, все три компоненты вектора σ :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (71.8)$$

через которые операторы компонент спина S выражаются по формуле (71.2). Матрицы (71.8) играют фундаментальную роль

в квантовой механике электрона со спином $\frac{1}{2}$ они называются *матрицами Паули*.

Убедимся теперь в том, что полученные матрицы действительно обладают всеми свойствами операторов проекций спина. Состоянию, в котором спин направлен по оси z , соответствует собственное значение σ_z , равное $+1$, а состоянию, в котором спин направлен противоположно, — собственное значение, равное -1 . Собственную функцию σ_z в первом и втором случаях представим соответствующим столбцом:

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (71.9)$$

Подобное своеобразное обозначение функций как раз и отвечает тому факту, что область изменения их аргумента состоит только из двух точек.

Проверим теперь, что функции (71.9) на самом деле являются собственными функциями оператора σ_z с собственными значениями $+1$ и -1 соответственно. В самом деле,

$$\begin{aligned} \sigma_z \chi_+ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \chi_+, \\ \sigma_z \chi_- &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -\chi_-. \end{aligned}$$

т. е.

$$\sigma_z \chi_+ = +1 \chi_+, \quad \sigma_z \chi_- = -1 \chi_-, \quad (71.10)$$

как мы этого и ожидали.

В то же время χ_+ и χ_- не будут собственными функциями операторов σ_x и σ_y . Действительно,

$$\sigma_x \chi_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \chi_-, \quad \sigma_x \chi_- = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \chi_+.$$

Аналогичным образом убеждаемся и в том, что χ_+ и χ_- для σ_y также не являются собственными функциями:

$$\begin{aligned} \sigma_y \chi_+ &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} = i \chi_-, \\ \sigma_y \chi_- &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i \\ 0 \end{pmatrix} = -i \chi_+. \end{aligned}$$

Запишем полученные результаты действия спиновых матриц на спиновые волновые функции в виде таблицы:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x \chi_+ &= \chi_-, \\ \sigma_x \chi_- &= \chi_+, \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} \sigma_y \chi_+ &= i \chi_-, \\ \sigma_y \chi_- &= -i \chi_+, \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} \sigma_z \chi_+ &= \chi_+, \\ \sigma_z \chi_- &= -\chi_-. \end{aligned} \right\} \quad (71.11)$$

Отсюда видно, что в рассматриваемых состояниях только проекции спина на ось z имеют определенные значения $\pm \frac{1}{2} \hbar$, а проекции на две другие оси остаются неопределенными. Это соот-

ветствует некоммутативности операторов проекций спина между собой.

Оператор проекции вектора спина на любую прямую с направляющими косинусами l, m, n равен $l\sigma_x + m\sigma_y + n\sigma_z$. Пользуясь правилом сложения матриц, находим

$$\begin{aligned}\sigma &= l\sigma_x + m\sigma_y + n\sigma_z = l \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + m \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + n \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} n & l - im \\ l + im & -n \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Можно показать, что независимо от выбранного направления собственные значения этого оператора будут ± 1 , т. е. собственные значения оператора проекции спина будут $\pm \frac{1}{2} \hbar$.

Заметим, что, несмотря на несостоятельность в квантовой механике представления об электроны как о вращающемся шарике, матрицы Паули (71.8) и единичная матрица

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

имеют простой геометрический смысл — через них можно выразить матрицы элементарных поворотов*). Так, например, матрица Q_θ , соответствующая повороту на угол θ вокруг оси x , имеет вид

$$Q_\theta = I \cos \frac{\theta}{2} + i\sigma_x \sin \frac{\theta}{2}.$$

Аналогичный вид имеют и матрицы поворотов вокруг осей y и z — в них вместо σ_x входят σ_y и σ_z соответственно.

§ 72. Полный момент импульса электрона в атоме

Наличие у электрона собственного механического момента, т. е. спина, необходимо учитывать при рассмотрении состояний электрона в атоме.

В предыдущих параграфах было установлено, что собственные значения оператора проекции спина электрона принимают всего два значения

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar. \quad (72.1)$$

Равенство (72.1) по существу является ничем иным, как условием квантования проекции спина электрона. По аналогии с условием квантования проекции орбитального момента $L_z = m\hbar$,

*) Речь идет о матрицах, осуществляющих преобразования спинных волновых функций при вращении системы координат. (Прим. ред.)

равенство (72.1) можно переписать в виде

$$S_z = m_s \hbar. \quad (72.2)$$

В (72.2) введено своеобразное квантовое число m_s , которое для электрона в любом случае может принимать только два значения: $\pm 1/2$. При описании состояния электрона в атоме мы до сих пор ограничивались заданием трех динамических величин; энергии E , абсолютной величины момента импульса $|I|$ и проекции момента импульса I_z (момент импульса одного электрона мы в дальнейшем будем обозначать малой буквой l , момент импульса атома в целом — прописной буквой L). Условия квантования этих величин, выведенные в гл. V, позволяют нам применять очень удобный метод описания состояний с помощью набора квантовых чисел.

Ранее были введены три квантовых числа: главное n , азимутальное, или орбитальное, l и магнитное m_l . Поскольку состояние электрона, в котором проекция спина на физически выделенное направление равна $-\hbar/2$, отличается от состояния, когда проекция спина равна $+\hbar/2$, то, очевидно, к трем введенным ранее квантовым числам необходимо добавить четвертое число m_s . Таким образом, состояние электрона в атоме определяется четырьмя величинами: E , $|I|^2$, I_z , S_z , или, что то же самое, четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l , m_s . Но эта четверка квантовых чисел пригодна для описания состояния электрона лишь в том случае, когда все физические величины, связанные с ними, не меняются со временем.

Однако орбитальное движение электрона создает магнитное поле \mathcal{H} , с которым взаимодействует собственный магнитный момент электрона. Это взаимодействие называют спин-орбитальным. Энергия спин-орбитального взаимодействия будет рассчитана в § 74. Сейчас мы ограничимся лишь качественным рассмотрением этого взаимодействия, используя чрезвычайно наглядную так называемую векторную модель атома.

Специальное исследование показывает, что можно пользоваться полуклассическим методом рассуждения, при котором с квантовомеханическими векторами моментов можно оперировать, как с обычными векторами, но с учетом квантования их абсолютных величин и проекций. Например, можно складывать векторы I и S по обычному правилу параллелограмма, и суммарный вектор $j = I + S$ есть полный момент импульса электрона. Но так как векторы I и S связаны через посредство соответствующих им магнитных полей (спин-орбитальное взаимодействие), то они прецессируют относительно j , как два механических гироскопа, связанных упругой нитью прецессируют относительно направления своего неизменяемого полного момента импульса (рис. 39). В это чисто классическое рассуждение вно-

сятся следующие поправки*), характерные для квантовой механики. Во-первых, углы между \mathbf{l} и \mathbf{S} не могут быть произвольными, а ограничиваются требованиями пространственного квантования \mathbf{l} и \mathbf{S} , а именно — вектор \mathbf{l} (численно равный $\sqrt{l(l+1)}\hbar$) может располагаться относительно оси z (например, относительно направления поля) только под такими углами, чтобы проекция его была равна $m_l\hbar$, а вектор \mathbf{S} — под такими углами, чтобы проекция его равнялась $m_s\hbar$. Тем самым угол (\mathbf{l}, \mathbf{S}) ограничивается дискретным рядом избранных значений. Во-вторых, полный момент импульса \mathbf{j} численно равен

$$|\mathbf{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar,$$

где $j = l \pm S$, т. е. для электрона $j = l \pm 1/2$. Таким образом, j есть квантовое число полного момента импульса. Проекция вектора \mathbf{j} на направление поля j_z равна

$$j_z = m_j\hbar,$$

где m_j может принимать $2j + 1$ значений $j, j - 1, \dots, -j$. Такой способ рассуждения, несмотря на свое явное логическое несовершенство, ведет тем не менее к поразительно точно оправдывающимся результатам.

Векторная модель атома имеет огромное практическое значение для спектроскопии. Она позволяет объяснить не только тонкую структуру спектра, но и все детали сложных случаев расщепления линий в магнитном поле (сложный эффект Зеемана) в поразительно точной согласии с экспериментом. Как мы увидим в следующей главе, векторная модель может быть обобщена на случай нескольких электронов и дает возможность объяснить особенности спектров и в этих случаях.

Учет спина электрона потребовал введения новых квантовых чисел j и m_j . В случае, когда спин-орбитальное взаимодействие отсутствует или несущественно, например в сильном внешнем магнитном поле (см. § 79), замена квантовых чисел m_l, m_s на j, m_j ничего нового в описание состояния электрона не вносит. Однако в тех случаях, когда спин-орбитальным взаимодействием пренебрегать нельзя, квантовые числа m_l, m_s необходимо заменить на квантовые числа j, m_j . Действительно, как указывалось выше, спин-орбитальное взаимодействие обуславливает прецес-

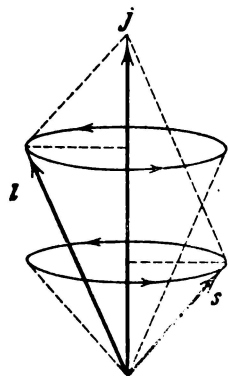


Рис. 39. К векторной модели: прецессия векторов \mathbf{l} и \mathbf{S} относительно вектора полного момента импульса.

*) Решающими как раз и являются эти «поправки», т. е. квантовомеханические правила сложения моментов, а вовсе не наглядные представления, связываемые с картинками типа рис. 39. (Прим. ред.)

сию векторов \mathbf{l} и \mathbf{S} вокруг вектора \mathbf{j} . Очевидно, при этом проекции l_z и S_z на направление внешнего поля не сохраняются со временем (абсолютные значения векторов, естественно, при этом остаются постоянными). При этом как абсолютная величина вектора \mathbf{j} , так и его проекция j_z есть константы движения.

Так как $j = l \pm 1/2$, а l есть целое число, то в атомах с одним валентным электроном j имеет не целые, а полуцелые значения: $j = 1/2$ для $l = 0$, $j = 1/2$ и $3/2$ для $l = 1$; $j = 3/2$ и $5/2$ для $l = 2$ и т. д. При этом, строго говоря, энергия электрона определяется не двумя квантовыми числами n и l , а тремя n, l, j . Для атомов с одним излучающим электроном зависимость энергии от квантового числа j приводит к расщеплению уровней и в спектрах проявляется в виде тонкой структуры. Более подробно вопрос о тонкой структуре спектральных термов рассмотрен в двух следующих параграфах.

В спектроскопии принято обозначать различные энергетические состояния отдельных электронов и всего атома специальными символами, по которым сразу можно указать все квантовые числа. Для отдельных электронов главное квантовое число обозначается числовым коэффициентом, а квантовое число орбитального момента — следующей за ним буквой s, p, d, f по хорошо известной нам схеме; наконец, квантовое число j дается в виде индекса справа снизу. Таким образом, например, символ $3s_{1/2}$ означает состояние электрона, в котором $n = 3$, $l = 0$, $j = 1/2$.

Для атомов с одним излучающим электроном, т. е. для водородоподобных атомов и атомов первой группы периодической системы, энергетические состояния излучающего электрона и атома совпадают. Тем не менее принято обозначать термы атома вместо малых большими буквами S, P, D, F ; квантовое число j дается, как и у отдельного электрона, индексом справа внизу. Наконец, малой цифрой слева сверху обозначается кратность терма; например, $^2P_{1/2}$ (читается «дублет P »). Указать главное квантовое число атома с несколькими электронами, вообще говоря, невозможно, так как различные электроны могут иметь неодинаковые наименьшие главные квантовые числа (например, из трех электронов лития в нормальном состоянии два имеют $n = 1$, а третий $n = 2$). В случае атомов с одним излучающим электроном иногда главное квантовое число последнего указывается в символе терма всего атома; например, $2^2S_{1/2}$. Заметим, что хотя термы S всегда простые, принадлежность их к системе дублетных уровней отмечается так же, как и у остальных термов.

После всех этих разъяснений табл. IV энергетических состояний атомов с одним излучающим электроном должна быть понятна.

Мы установили (§ 65), что переходы между различными системами термов ограничиваются правилом отбора для l :

$$\Delta l = \pm 1.$$

На самом деле при установлении возможных переходов следует обращать внимание также и на изменения квантового числа j .

Из анализа спектров было установлено, что переходы происходят только между такими состояниями, у которых j имеет либо одно и то же значение, либо изменяется на ± 1 *):

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (72.3)$$

Второе правило вытекает из следующих соображений: так как $j = l \pm s$, то $\Delta j = \Delta l \pm \Delta s$. В следующей главе будет показано на основании весьма общих соображений (основанных на так называемом принципе Паули), что изменение спинового квантового числа ограничено требованием $\Delta s = 0$. С другой стороны, для l существует правило отбора $\Delta l = \pm 1$. Таким образом, мы приходим к правилу отбора для j :

$$\Delta j = \pm 1.$$

Однако возможны переходы и другого типа. Допустим, что l изменилось, причем $\Delta l = \pm 1$, а s осталось неизменным: $\Delta s = 0$. Но если при этом взаимная ориентация векторов орбитального и спинового моментов изменится, то значение полного момента j останется прежним. Таким образом, не вступая в противоречие с правилами отбора по l и s , мы приходим к первому правилу отбора (72.3) по j :

$$\Delta j = 0 \text{ **}).$$

Разберем теперь типичный пример применения этих правил отбора, а именно, рассмотрим так называемый «сложный» дублет первой побочной серии. Из формулы этой серии

$$\nu = 2p - nd \quad (n = 3, 4, \dots)$$

видно, что она обусловлена переходами между термами p ($l=1$) и d ($l=2$). Но каждый из термов той и другой групп является

*) Как и в § 65, здесь речь идет о правилах отбора в дипольном приближении. Например, для квадрупольного излучения $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$ (Прим. ред.).

**) Исключением является переход $j_1 = 0 \rightarrow j_2 = 0$, который всегда запрещен. (Прим. ред.)

Т а б л и ц а IV

	$l=1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
$l=0$	$^2S_{1/2}$			
1	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$		
2		$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$	
3			$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$

двойным. В самом деле, для термов p мы имеем

$$j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \quad \text{и} \quad j = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2};$$

для d -термов

$$j = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \quad \text{и} \quad j = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}.$$

Таким образом, и в верхнем и в нижнем состояниях мы имеем по два подуровня, и можно было бы думать, что будут наблюдаться четыре линии. На самом деле наблюдаются только три линии, показанные на схеме (нижняя часть рис. 40): две яркие и одна слабая. Четвертая линия, обозначенная на схеме пунктиром, не наблюдается. Как можно убедиться из схемы, это происходит потому, что в действительности осуществляются только переходы, подчиняющиеся правилу $\Delta j = 0, \pm 1$; переход же с изменением j на две единицы ($5/2 - 1/2$) не имеет места, и соответствующая ему линия выпадает.

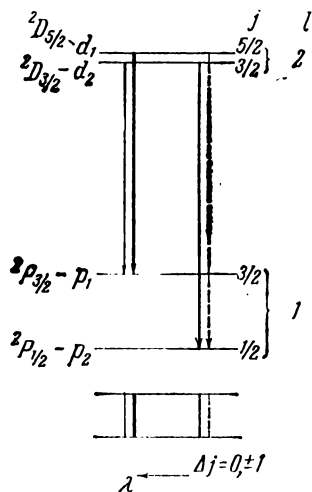


Рис. 40. Иллюстрация правила отбора для j на примере сложного дублета первой побочной серии.

Наличие спина у электрона в случае одного оптического электрона позволяет объяснить ряд тонких спектральных эффектов, которые рассмотрены в последующих параграфах. При рассмотрении атомных систем, имеющих много электронов, учет спина приводит к физически очень важным

результатам и играет принципиальную роль в силу того, что электроны подчиняются принципу Паули.

§ 73. Формула тонкой структуры термов. Релятивистская поправка

Задача о движении электрона в поле центральной силы, как уже сказано, наиболее точно решается лишь при помощи уравнения Дирака — релятивистского волнового уравнения. При этом в получаемом решении автоматически учитываются релятивистские эффекты, а также наличие спина и его взаимодействие с орбитальным моментом.

Для случая водородоподобного атома формула спектрального терма, к которой приводит уравнение Дирака, такова:

$$T_n = \frac{RZ^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 RZ^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (73.1)$$

Объяснение входящих в эту формулу постоянных α и j будет дано ниже. Для нас сейчас существенно то, что второй член в выражении (73.1) мал по сравнению с первым, так как в него входит константа α^2 , равная приблизительно $5,32 \cdot 10^{-5}$.

Поскольку мы не пользуемся уравнением Дирака, мы выведем формулу тонкой структуры другим путем — менее элегантным, но зато более простым. Именно, мы воспользуемся обобщением уравнения Шредингера на релятивистский случай, которое даст нам собственные значения энергии для электрона в центральном поле, содержащие, кроме ридберговских членов, еще поправку на релятивистские эффекты, а затем дополнительно введем так называемое «спин-орбитальное» взаимодействие, учитывающее наличие спина электрона и его взаимодействие с орбитальным моментом.

Чтобы получить релятивистское волновое уравнение для задачи о движении электрона в центральном поле, нужно написать релятивистский гамильтониан для этого случая и заменить входящие в него величины соответствующими операторами.

Функция Гамильтона, т. е. полная релятивистская энергия за вычетом энергии покоя электрона (сумма кинетической и потенциальной энергии), равна (т. I, § 125)

$$H = T + U \equiv (E - \mu^2) + U = (\sqrt{\mu^2 c^4 + p^2 c^2} - \mu c^2) + U. \quad (73.2)$$

Учитывая, что $v \ll c$, а значит, $p \ll \mu c$, разложим это выражение в ряд Тейлора по малому параметру $p^2/\mu^2 c^2$:

$$H = \mu c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{p^2}{\mu^2 c^2}} - 1 \right) + U = U + \frac{p^2}{2\mu} - \frac{p^4}{8\mu^3 c^2} + \dots \quad (73.3)$$

Третий и последующие члены справа малы по сравнению со вторым, поэтому мы можем рассматривать их как возмущения. Достаточную точность получим, сохраняя только третий член.

Соответствующее гамильтониану (73.3) волновое уравнение имеет вид

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} + \hat{U}(r) - \frac{p^4}{8\mu^3 c^2} \right] \psi = E \psi. \quad (73.4)$$

Если в этом уравнении отбросить третий член, то получится хорошо известное нерелятивистское уравнение Шредингера

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} + U(r) \right] \psi^0 = E_0 \psi^0. \quad (73.5)$$

Предполагая, что собственные функции и собственные значения уравнения (73.4) мало отличаются от таковых в нерелятивистском уравнении (73.5), можем считать, что

$$-\frac{1}{8\mu^3 c^2} p^4 \psi = -\frac{1}{8\mu^3 c^2} p^4 \psi^0.$$

Из уравнения (73.5) имеем

$$\frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 \psi^0 = (E_0 - U) \psi^0.$$

Применяя еще раз оператор $\frac{1}{2\mu} \hat{p}^2$, получаем

$$\frac{1}{4\mu^2} \hat{p}^4 \psi^0 = (E_0 - U)^2 \psi^0,$$

откуда

$$-\frac{1}{8\mu^3 c^2} \hat{p}^4 \psi^0 = -\frac{1}{2\mu c^2} (E_0 - U) \psi^0$$

или, так как в рассматриваемом приближении можно заменить E_0 на E ,

$$-\frac{1}{8\mu^3 c^2} \hat{p}^4 \psi = -\frac{1}{2\mu c^2} (E - U)^2 \psi. \quad (73.6)$$

Подставляя это в (72.4), получим следующее уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + \left[(U - E) - \frac{1}{2\mu c^2} (U - E)^2 \right] \psi = 0. \quad (73.7)$$

Рассмотрим движение в центральном поле. Перейдем к сферическим координатам и решение уравнения (73.7) будем искать в виде произведения радиальной функции на угловую (так же, как и в § 59):

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi).$$

При этом переменные разделяются, и уравнение для угловой части ведет к тем же сериям термов s, p, d, \dots , что и в ранее рассмотренной задаче о движении в центральном поле. Для случая кулоновского поля, где $U = -\frac{Ze^2}{r}$, радиальное уравнение принимает вид

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{\hbar}{2\mu} \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) + \frac{1}{2\mu c^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0, \quad (73.8)$$

или, после выполнения элементарных преобразований,

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\left(\frac{E^2}{\hbar^2 c^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \right) + \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2} \left(1 + \frac{E}{\mu c^2} \right) \frac{1}{r} + \frac{\alpha^2 Z^2 - l(l+1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (73.9)$$

Здесь мы ввели обозначения $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$. Эта величина, к суждению которой мы еще вернемся в конце параграфа, грубо равна $1/137$, а значит, α^2 — порядка 10^{-5} . Если теперь, имея в виду это обстоятельство, отбросить (73.9) член с $\alpha^2 Z^2$, то,

как легко видеть, при $c \rightarrow \infty$ уравнение переходит в радиальное уравнение кеплеровой задачи, детально рассмотренное в § 59.

Поэтому мы ограничимся тем, что наметим дальнейшие этапы решения, не приводя промежуточных вычислений. Решение ищется в виде степенного ряда, для которого подстановка в уравнение дает рекуррентную формулу. Ее анализ показывает, что ряд, вообще говоря, расходится, за исключением некоторых значений постоянных, входящих в рекуррентную формулу. При этих избранных значениях, зависящих от собственного значения энергии E , бесконечный ряд превращается в полином степени n_r . Таким путем получается следующее выражение для E^*):

$$\frac{E}{\mu c^2} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{\left[n_r + \sqrt{(l + 1/2)^2 - \alpha^2 Z^2} - \frac{1}{2} \right]^2} \right\}^{-1/2} - 1. \quad (73.10)$$

Обратим внимание на квадратный корень в знаменателе. Он взят со знаком плюс, но мог бы быть взят и со знаком минус. Анализ формулы (73.10) показывает, что в этом случае для E получается система дискретных уровней, расположенных выше $-2\mu c^2$, сходящихся к этому значению и переходящих затем в сплошной спектр, лежащий ниже $-2\mu c^2$. Таким образом, значения энергии из сплошного спектра соответствуют отрицательной кинетической энергии. Не следует смешивать это обстоятельство с тем фактом, что и при решении кеплеровой задачи в классической механике полная энергия для ограниченного движения оказывается отрицательной. В этом последнем случае наличие знака минус обусловлено тем, что для финитного движения потенциальная энергия, имеющая отрицательный знак, по модулю больше существенно положительной кинетической энергии. В рассматриваемом же случае речь идет о состояниях с отрицательной кинетической энергией. Появление таких состояний является характерной чертой всех релятивистских теорий, на что впервые обратил внимание Дирак. Мы, однако, здесь не будем учитывать эти состояния с отрицательной энергией **).

Вернемся к формуле (73.10), где квадратный корень выбран с положительным знаком. Разлагая ее правую часть по степеням α^2 , с точностью до α^4 , получим

$$E_n = -\frac{\mu c^2}{2} \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] + \dots, \quad (73.11)$$

*) Выкладки, приводящие к этому результату, идентичны тем, которые были выполнены в § 59, поэтому он может быть получен сразу — из формул, приведенных на стр. 222, путем соответствующего переопределения параметров λ , α , l . (Прим. ред.)

**) Именно на основе их анализа Дирак предсказал существование позитрона, являющегося «антиэлектроном». (Прим. ред.)

где $n = n_r + l + 1$. Отсюда, принимая во внимание выражение постоянной Ридберга $R = \frac{\mu e^4}{\hbar^3 c}$ и константы $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$, для термов находим

$$T_n = -\frac{E_n}{\hbar c} = \frac{RZ^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] + \dots \equiv \\ \equiv \frac{RZ^2}{n^2} + \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{l + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) + \dots \quad (73.12)$$

Первый член этой формулы есть бальмеров терм, а второй представляет собой искомую релятивистскую поправку, которая с точностью до α^4 равна

$$\Delta T_r = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{l + 1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (73.13)$$

Мы видим, что в эту формулу входит азимутальное квантовое число l . Таким образом, для различных l поправка имеет разные значения, и имевшееся ранее вырождение относительно азимутального квантового числа теперь снимается: термы s, p, d, \dots при одном и том же значении главного квантового числа n приобретают различные значения.

В заключение вернемся к постоянной тонкой структуры $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$, входящей в релятивистскую поправку и представляющей большой интерес для теоретической физики. Поскольку размерность e^2 есть *энергия* \times *длина*, а размерность \hbar — *энергия* \times *время*, то α является безразмерным числом.

Тот факт, что существует простая безразмерная комбинация, составленная из универсальных постоянных, которые характеризуют дискретность электрического заряда (e), теорию квантов (\hbar) и теорию относительности (c), действительно замечателен. Важность этого факта была впервые отмечена Эйнштейном и Планком, которые обратили внимание на то, что элементарный квант действия \hbar имеет ту же размерность, что и e^2/c , причем, удивительным образом, приблизительно тот же порядок величины.

Вообще существует несколько методов точного определения α . Большинство из них связано с изучением тонкой структуры спектральных термов. Однако в последнее время открылась неожиданная возможность точного определения e/\hbar с помощью так называемого эффекта Джозефсона. Коротко говоря, суть этого эффекта состоит в том, что между двумя слегка раздвинутыми сверхпроводниками, к которым приложена разность потенциалов V , возникает переменный сверхпроводящий ток, частота которого дается формулой

$$\omega = \frac{2e}{\hbar} V.$$

Это соотношение, выведенное из самых общих свойств сверхпроводников, считается точным. Эксперимент состоит в измерении частоты ν путем облучения промежутка между пластинами электромагнитными волнами. На деталях мы здесь останавливаться не можем *).

Наиболее точным значением $1/\alpha$ в настоящее время считается

$$1/\alpha = 137,03604 \pm 0,00011.$$

§ 74. Формула тонкой структуры. Спин-орбитальное взаимодействие

Обратимся теперь к рассмотрению второй поправки, именно, поправки на взаимодействие между спиновым и орбитальным моментами. Ее мы найдем из следующих полуклассических соображений.

Дополнительную энергию электрона-магнита в магнитном поле, создаваемом его же орбитальным движением, можно выразить двумя равноправными способами, ведущими к численно совпадающим результатам: 1) как энергию взаимодействия магнитного диполя с магнитным полем; 2) как кинетическую энергию ларморовой прецессии (см. т. I, § 76). Мы пойдем первым путем и будем вычислять энергию взаимодействия, т. е. скалярное произведение $-(\mathbf{M}\mathcal{H})$, где \mathbf{M} — собственный магнитный момент электрона и \mathcal{H} — напряженность магнитного поля, обусловленного его орбитальным движением. Напряженность поля \mathcal{H} можно вычислить так. Перейдем от «неподвижной» системы координат, связанной с ядром, к подвижной системе, связанной с электроном. В этой системе электрон покоится, а ядро движется со скоростью v , численно равной скорости электрона, но направленной в противоположную сторону. Это движение создает ток силой $Ze v$, а магнитное поле этого тока по закону Био — Савара в точке, где находится электрон, равно

$$\mathcal{H} = -\frac{Ze [\mathbf{rv}]}{cr^3} = \frac{Ze [\mathbf{rv}]}{cr^3}. \quad (74.1)$$

Векторное произведение $[\mathbf{rv}]$ мы легко выразим через момент импульса \mathbf{l} (момент импульса одного электрона мы в дальнейшем будем обозначать малой буквой \mathbf{l} ; момент импульса атома в целом — прописной буквой \mathbf{L}). Итак, принимая во внимание, что

$$\mathbf{l} = \mu [\mathbf{rv}], \quad (74.2)$$

*) Интересующихся мы отсылаем к статьям в журнале «Успехи физических наук», 1968, с. 94, вып. 2, с. 352. См. также Кулик И. О., Янсон И. И. Эффект Джозефсона в сверхпроводящих туннельных структурах. — М.: Наука, 1970.

получаем

$$\mathcal{H} = \frac{Ze}{\mu cr^3} \mathbf{I}. \quad (74.3)$$

Добавочная же энергия магнитного диполя с моментом \mathbf{M} в поле \mathcal{H} равна

$$-(\mathbf{M}\mathcal{H}) = -\frac{Ze}{\mu cr^3} (\mathbf{M}\mathbf{I}). \quad (74.4)$$

Это выражение, как уже было сказано, вместе с тем равно кинетической энергии ларморовой прецессии электрона. Однако необходимо принять во внимание, что энергия, выражаемая формулой (74.4), соответствует ларморовой прецессии в системе координат, в которой покоится центр инерции электрона. Для того чтобы вернуться к системе координат, в которой покоится ядро, или, точнее, центр инерции всего атома, нужно произвести еще преобразование Лоренца. Добавочная энергия магнитного взаимодействия, получаемая в окончательном результате, как показали независимо друг от друга Я. И. Френкель и Томас, равна половине (74.4), т. е.

$$H_{IS} = -\frac{Ze}{2\mu cr^3} (\mathbf{M}\mathbf{I}). \quad (74.5)$$

Эту добавочную энергию мы можем рассматривать как малое возмущение в сравнении с главной частью гамильтоновой функции H_0 . Согласно известному положению теории возмущений (см. § 85) добавочная энергия, обусловленная возмущением, равна среднему значению возмущающего члена гамильтоновой функции, вычисленному для невозмущенного состояния, так что

$$\Delta E_{IS} = H_{IS}.$$

Ввиду того, что все величины, входящие в (74.5), кроме r , остаются постоянными, усреднять приходится только $1/r^3$:

$$\Delta E_{IS} = -\frac{Ze}{2\mu c} \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} (\mathbf{M}\mathbf{I}). \quad (74.6)$$

Так как усреднение производится по невозмущенному состоянию, то для выполнения его нужно воспользоваться собственными функциями кеплеровой задачи, которые были получены в § 59. Мы не будем приводить соответствующие выкладки; оказывается, что в результате вычислений получается

$$\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} = \frac{Z^3}{a_1^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}, \quad (74.7)$$

где a_1 — первый боровский радиус:

$$a_1 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}.$$

Обратимся теперь к вычислению скалярного произведения $(\mathbf{M}|\mathbf{l})$, входящего в формулу (74.6). Отношение магнитного момента \mathbf{M} , соответствующего спину, к его механическому моменту \mathbf{S} равно $2 \frac{e}{2\mu c} = \frac{e}{\mu c}$ (§ 68); направление \mathbf{M} противоположно \mathbf{S} , так как заряд электрона отрицателен, и поэтому

$$\mathbf{M} = - \frac{e}{\mu c} \mathbf{S}. \quad (74.8)$$

Численные значения спинового и орбитального моментов равны

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar, \quad (74.9)$$

$$|\mathbf{l}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar. \quad (74.10)$$

Для сокращения записи мы в дальнейшем будем обозначать квадратные корни $\sqrt{s(s+1)}$ и $\sqrt{l(l+1)}$ соответственно через s^* и l^* , так что

$$|\mathbf{S}| = s^* \hbar, \quad |\mathbf{l}| = l^* \hbar. \quad (74.11)$$

Преобразуем теперь выражение (74.6) для добавочной энергии ΔE_{ls} . Подставляя в него среднее значение $(1/r^3)$ из (74.7), находим

$$\Delta E_{ls} = - \frac{Z^4 e^2}{2\mu c} \frac{(\mathbf{M}|\mathbf{l})}{a_1^3 n^3 (l + 1/2) (l + 1)}.$$

Учитывая связь между магнитным и механическим моментами электрона, даваемую формулой (74.8), получим

$$\Delta E_{ls} = \frac{Z^4 e^2}{2\mu^2 c^2} \frac{(\mathbf{S}|\mathbf{l})}{a_1^3 n^3 l (l + 1/2) (l + 1)}.$$

Используя теперь выражения (74.11), приведем добавочную энергию к виду

$$\Delta E_{ls} = \frac{Z^4 e^2}{2\mu^2 c^2} \frac{\hbar^2 s^* l^*}{a_1^3 n^3 l (l + 1/2) (l + 1)} \cos(\mathbf{S}, \mathbf{l}).$$

Наконец, вводя сюда первый боровский радиус $a_1 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$, постоянную Ридберга $R = \frac{\mu e^4}{4\pi \hbar^3 c}$ и постоянную тонкой структуры $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$, будем иметь

$$\Delta E_{l,s} = \frac{2\pi R \alpha^2 \hbar c Z^4}{n^3 l (l + 1/2) (l + 1)} l^* s^* \cos(\mathbf{S}, \mathbf{l}). \quad (74.12)$$

Нам остался теперь последний этап — вычисление косинуса угла между векторами орбитального и спинового моментов количества движения, $\cos(\mathbf{l}, \mathbf{s})$.

Из рис. 39 по известной теореме тригонометрии находим

$$(j^* = \sqrt{j(j+1)})$$

$$j^{*2} = l^{*2} + s^{*2} - 2l^*s^* \cos[\pi - (\mathbf{l}, \mathbf{S})] = l^{*2} + s^{*2} + 2l^*s^* \cos(\mathbf{l}, \mathbf{S}).$$

Отсюда

$$l^*s^* \cos(\mathbf{l}, \mathbf{S}) = \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2} = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}. \quad (74.13)$$

Подставляя этот результат в (74.12), находим

$$\Delta E_{IS} = \frac{2\pi R\alpha^2 \hbar c Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2},$$

а отсюда поправка к терму, обусловленная взаимодействием спин — орбита,

$$\Delta T_{IS} = -\frac{\Delta E_{IS}}{2\pi \hbar c} = -\frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3(l+1/2)(l+1)} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}. \quad (74.14)$$

Так как j по предыдущему может иметь значения $l+1/2$ и $l-1/2$, то второй множитель в формуле (74.14) имеет следующие два значения:

а) для $j = l+1/2$

$$\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} = \frac{(l+1/2)(l+3/2) - l^2 - l - 3/4}{2} = \frac{l}{2};$$

б) для $j = l-1/2$ аналогично найдем

$$\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} = -\frac{l+1}{2}.$$

Соответствующие два значения ΔT_{IS} таковы:

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_{IS} &= -\frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 2(l+1/2)(l+1)} \quad \text{для } j = l + \frac{1}{2}, \\ \Delta T_{IS} &= \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 2l(l+1/2)} \quad \text{для } j = l - \frac{1}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (74.15)$$

Для отыскания полной поправки к терму следует найти сумму релятивистской поправки ΔT_r по формуле (73.13) и поправки ΔT_{IS} по (74.15). Обе формулы можно соединить в одну, принимая во внимание, что $j = l \pm 1/2$. В самом деле:

а) для $j = l+1/2$

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta T_r + \Delta T_{IS} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right) - \frac{R\alpha^2 Z^4}{2n^3(l+1/2)(l+1)} = \\ &= \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right) = \frac{R\alpha^3 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right); \end{aligned}$$

б) для $j = l - 1/2$ аналогичным вычислением при помощи второй формулы (74.15) найдем

$$\Delta T = \Delta T_r + \Delta T_{ls} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{l} - \frac{3}{4n} \right) = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right);$$

в обоих случаях знаменатель первой дроби в скобках будет $j + 1/2$, и формула пишется в виде

$$\Delta T = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (74.16)$$

Это и есть формула тонкой структуры, указанная в начале § 73.

Из этой формулы видно, что для термов s , для которых j имеет единственное значение $1/2$, поправка имеет только одно значение

$$\Delta T = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(1 - \frac{3}{4n} \right),$$

откуда следует, что эта поправка только смещает s -термы, но не расщепляет их. Для остальных термов (p, d, f, \dots) j имеет по два значения $l \pm 1/2$, и потому каждый уровень, соответствующий этим термам, расщепляется на два подуровня. Так как, далее, при главном квантовом числе $n = 2$ имеется два уровня $2s$ и $2p$, при $n = 3$ — три уровня $3s, 3p, 3d$ и т. д., то при $n = 2$ расщепление дает три подуровня (один s -терм и два p -терма), при $n = 3$ — пять подуровней и т. д. Однако среди этих подуровней всегда имеются попарно совпадающие. Действительно, при одном и том же главном квантовом числе и при отсутствии учета тонкой структуры значения термов зависят только от главного квантового числа n и не зависят от квантового числа l . Поправка же, даваемая формулой тонкой структуры при одном и том же n , зависит только от j и не зависит от l . Но так как $j = l \pm 1/2$, то, например, при $n = 2$ число j имеет значение $1/2$ для термов s ($l = 0$); поэтому подуровни

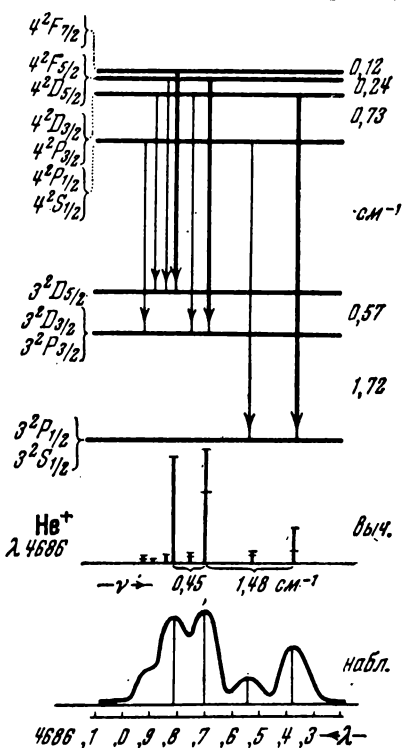


Рис. 41. Тонкая структура линии $\lambda = 4686 \text{ Å}$ ионизированного гелия. Сравнение теории с экспериментом.

терма s , $j = 1/2$ и терма p , $j = 1/2$ между собой совпадают. Точно так же для $n = 3$ подуровни $3p$, $j = 3/2$ и $3d$, $j = 3/2$ тоже между собой совпадают. Поэтому для $n = 2$ (основной терм серии Бальмера) получается только два подуровня вместо трех; для $n = 3$ — три подуровня вместо пяти и т. д. Далее надо принять во внимание, что по формуле (74.16) поправка ΔT быстро убывает с увеличением главного квантового числа (она обратно пропорциональна кубу n). Поэтому тонкая структура линий серии Бальмера практически определяется двойственностью основного уровня $n = 2$.

На рис. 41 приведена структура линии $\text{He}^+ \lambda = 4686 \text{ \AA}$. Так как по формуле (74.16) расщепление пропорционально Z^4 , то в случае гелия ($Z = 2$) расстояние между компонентами в 16 раз больше, чем в случае водорода. Как видно из рисунка, согласие между теорией и экспериментом имеется. Однако имеются и расхождения. О них см. следующий параграф.

§ 75. Сдвиг уровней энергии атомного водорода

В конце предыдущего параграфа было указано, что, согласно формуле (74.16), являющейся прямым следствием уравнения Дирака, подуровни с одинаковыми квантовыми числами j и с одним и тем же главным квантовым числом n должны между собою совпадать. Главному квантовому числу $n = 2$ (основной терм серии Бальмера) соответствуют три подуровня $2^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$ (по поводу символов см. § 72). Два из них, именно $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$, должны между собой совпадать, так как у них одинаковы числа $j = 1/2$. Третий терм $2^2P_{3/2}$ должен лежать выше на расстоянии $0,365 \text{ см}^{-1}$. Переходы с уровней $n = 3$ на уровни $n = 2$ обуславливают тонкую структуру красной линии серии Бальмера водорода H_α . Строение этой линии многократно изучалось, однако результаты прежних работ были противоречивы: одни исследователи находили полное подтверждение формулы тонкой структуры, другие обнаруживали отступления. Причина этих разногласий лежит в исключительной экспериментальной трудности исследования даже наиболее тонкими оптическими методами строения группы чрезвычайно тесно расположенных линий, обладающих довольно большой шириной. В пятидесятые годы (1947—1950) были применены совершенно новые методы так называемой радиочастотной спектроскопии. Дело в том, что расстояния между подуровнями главного квантового числа $n = 2$ лежат уже в области не оптического, но микроволнового радиочастотного диапазона. Так, например, расстоянию между подуровнями $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$ соответствуют частота $10\,950 \text{ МГц}$ и длина волны $\lambda = 2,74 \text{ см}$. Упомянутые же отступления от формулы Дирака, наблюдав-

шиеся некоторыми ранними исследователями, состояли в смещении уровня $2^2S_{1/2}$ относительно уровня $2^2P_{1/2}$ на $0,03 \text{ см}^{-1}$. Это смещение соответствует частоте около 1000 МГц , в то время как точность измерения при современной высокой экспериментальной технике в области микроволн может быть доведена до 1 МГц , что совершенно недостижимо для оптических методов.

В работах Лэмба и Ризерфорда для обнаружения сдвига уровня $2^2S_{1/2}$ был применен следующий метод. Линейный пучок атомов водорода (см. § 69) предварительно подвергался бомбардировке электронами, в результате которой часть атомов переводилась из нормального состояния $1^2S_{1/2}$ в возбужденное $2^2S_{1/2}$ (энергия возбуждения $10,2 \text{ эВ}$). Прямой переход с излучением из этого состояния в нормальное запрещен правилами отбора по квантовому числу l ввиду того, что этому переходу соответствует $\Delta l = 0$, тогда как правилами отбора (§ 65) разрешаются переходы $\Delta l = \pm 1$. Благодаря этому возбужденные атомы пребывают в состоянии $2^2S_{1/2}$ длительные промежутки времени (так называемые метастабильные — относительно устойчивые атомы; см. § 106). Этот поток сильно возбужденных метастабильных водородных атомов принимался «детектором», каковым являлась вольфрамовая пластинка. При попадании на металлическую поверхность возбужденные атомы разряжались, отдавая свою энергию электронам проводимости металла, которые благодаря этому освобождались, образуя электронный ток. Сила этого электронного тока и являлась мерой числа метастабильных атомов, попавших на детектор.

Если, однако, поток метастабильных атомов перед попаданием их на детектор подвергнуть действию радиочастотного электромагнитного поля, то под влиянием поля при подходящей его частоте метастабильные атомы будут переходить в другие состояния. А именно, если уровень $2^2S_{1/2}$ на самом деле не совпадает с уровнем $2^2P_{1/2}$, но лежит выше него на $0,03 \text{ см}^{-1}$ (что соответствует 1000 МГц), то под влиянием поля будут происходить переходы двоякого рода: при частоте около $10\,000 \text{ МГц}$ ($10\,950 - 1000 \approx 10\,000$) атомы из состояния $2^2S_{1/2}$ будут переходить в состояние $2^2P_{1/2}$, поглощая энергию из поля, а при частоте 1000 МГц метастабильные атомы $2^2S_{1/2}$ будут переходить в состояние $2^2P_{1/2}$ путем вынужденного испускания *) (отрицательное поглощение см. т. I; § 101). Из состояний же $2P$ атомы настолько быстро переходят в нормальное со-

*) В случае несовпадения уровней $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ возможны также спонтанные переходы $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$. Так как, однако, вероятность перехода пропорциональна кубу частоты, то ввиду близости уровней вероятность этих переходов ничтожно мала.

стояние, что до детектора они долетают, уже разрядившись от своей большой избыточной энергии. Таким образом, действие электромагнитных волн состоит в гашении метастабильных состояний, а уменьшение числа метастабильных атомов отмечается падением электронного тока детектора. Эффект будет особенно резко выражен при резонансе между частотой радиоволн и расстоянием между уровнями энергии, благодаря чему кривая зависимости тока детектора от частоты радиоволн должна обнаруживать максимумы в соответствующих местах.

Эти максимумы на самом деле были обнаружены, и они позволили с достоверностью установить, что: а) расстояние между подуровнями $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$ составляет $0,365 \text{ см}^{-1}$, как того требует формула Дирака; б) уровень $2^2S_{1/2}$ смещен относительно уровня $2^2P_{1/2}$ в противоречии с требованием формулы Дирака, согласно которой оба уровня должны совпадать.

Эти экспериментальные результаты привлекли к себе большое внимание. Интерес этот вполне понятен, так как проблема связана со свойствами основных элементарных частиц, к числу которых относится электрон. В настоящее время причину сдвига можно считать выясненной, однако теоретические построения, на которых основано это объяснение, далеко выходит за рамки настоящей книги и не могут быть здесь изложены. Отсылая читателя к статьям, посвященным этому вопросу, мы ограничимся здесь немногими замечаниями*). Согласно современным представлениям физический «вакуум» отнюдь не является геометрической пустотой, но наделен определенными физическими свойствами. В частности, в вакууме существуют «нулевые колебания» поля, аналогичные нулевым колебаниям линейного осциллятора. Эти нулевые колебания, воздействуя на электрон, заставляют его колебаться около некоторого среднего положения, что на небольшую величину изменяет его среднюю потенциальную энергию и в свою очередь ведет к сдвигу уровней.

Вопрос о причинах сдвига энергетических уровней электронов относится к кругу фундаментальных проблем о структуре электрона, происхождении его массы, природы поля и т. п. Все эти проблемы выходят за рамки квантовой механики и являются предметом изучения квантовой электродинамики. Некоторое представление об этой области читатель может получить из статей, указанных в примечании к настоящему параграфу**).

*) См. статью: *Сморodinский Я. А.* УФН, т. XXXIX, 325 (1949), а также более доступно изложенную статью: *Вайскопф.* УФН, т. XLI, 165 (1950). См. также сборник статей под ред. *Д. Д. Иваненко* «Сдвиг уровней атомных электронов». — М.: ИЛ, 1950.

**) См. также статью «Квантовая теория поля» в книге: *Физика микромира* (маленькая энциклопедия). — М.: Советская энциклопедия, 1980. (Прим. ред.)

§ 76. Дублеты щелочных металлов

Формула тонкой структуры, выведенная в § 74, может быть обобщена на случай щелочных металлов. В § 67 мы видели, что спектры щелочных металлов могут быть объяснены при помощи модели излучающего электрона. При этом, однако, возмущающее действие «остова», состоящего из остальных $Z - 1$ электронов, проявляется в том, что термы представляются не формулой Бальмера R/n^2 , а формулой Ридберга $R/(n + \sigma)^2 \equiv R/n^{*2}$, где n^* — эффективное главное квантовое число. Если написать эту формулу в виде $RZ_{\text{эфф}}^2/(n + \sigma)^2$, то она будет пригодна не только для нейтральных атомов щелочных металлов ($Z_{\text{эфф}} = 1$), но и для ионов, имеющих один валентный электрон, например Mg^+ ($Z_{\text{эфф}} = 2$), Al^{++} ($Z_{\text{эфф}} = 3$) и т. д. Далее, вместо того чтобы вводить поправку в знаменатель бальмерова терма и писать формулу Ридберга в виде $RZ_{\text{эфф}}^2/(n + \sigma)^2$, можно с таким же успехом ввести поправку в числитель и писать ту же формулу в виде $R(Z - a)^2/n^2$, где n , как и в формуле Бальмера, — главное квантовое число. В таком же виде мы уже писали формулу для рентгеновских термов в т. I, § 36. Поправка a имеет ясный физический смысл: $Z - a$ есть «эффективный» заряд ядра, и, следовательно, величина a характеризует экранирование заряда ядра электронами остова.

Этим замечанием можно воспользоваться для того, чтобы полуэмпирически обобщить формулу тонкой структуры на случай щелочных металлов и аналогичных им ионов. Формула тонкой структуры (74.16) поэтому приобретает вид

$$\Delta T = \frac{R\alpha^2 (Z - a)^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right).$$

Здесь уже не получается совпадающих подуровней потому, что сами термы s , p , d различны. В соответствии с двумя возможными значениями $j = l \pm 1/2$ каждый терм дает начало двум подуровням, обуславливающим дублетную структуру спектральных линий щелочных металлов.

§ 77. Сложный эффект Зеемана

Все атомы, имеющие один излучающий электрон, т. е. атомы H , He^+ , Li^{++} , Be^{+++} и т. д., а также нейтральные атомы первой группы периодической системы в слабом магнитном поле дают сложный эффект Зеемана. В случае простого эффекта (т. I, § 77), как известно, получается три линии при наблюдении в направлении, перпендикулярном к полю, и две — при наблюдении вдоль поля. Величина смещения при этом выражается

формулой Лоренца

$$\Delta\nu = \frac{e\hbar}{2mc^2} \mathcal{H} \text{ см}^{-1} = 14,67 \cdot 10^{-5} \mathcal{H} \text{ см}^{-1}. \quad (77.1)$$

Опыт показал, что такое расщепление дают только линии, не имеющие тонкой структуры (так называемые синглеты); для дублетов и линий с более сложным расщеплением (триплеты

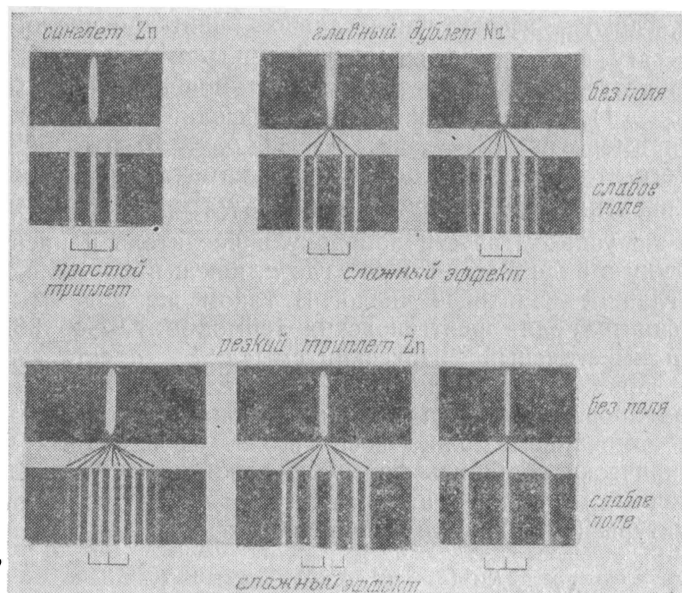


Рис. 42. Простой и сложный эффекты Зеемана при наблюдении перпендикулярно магнитному полю.

и т. д.) получается, как правило, сложный эффект: общее число компонентов оказывается большим и притом четным, а величины расщепления не совпадают с нормальным лоренцовым расщеплением.

На рис. 42 приведено три примера эффекта Зеемана: на одиночной линии цинка — простой эффект, на дублете натрия — сложный эффект, 10 компонентов; на триплете цинка — также сложный эффект, 18 компонентов. Что касается величины расщепления в сложном эффекте, то имеет место замечательный закон: *величина смещения в сложном эффекте всегда составляет рациональную дробь нормального лоренцова смещения*; например, если обозначить нормальное смещение (77.1) через

ν_L , то компоненты расщепления главной серии таковы:

$$\begin{aligned} {}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}: & \pm \frac{2}{3}\nu_L, \quad \pm \frac{1}{3}\nu_L; \\ {}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}: & \pm \frac{1}{3}\nu_L, \quad \pm \frac{3}{3}\nu_L, \quad \pm \frac{5}{3}\nu_L. \end{aligned}$$

Как видно, во всех случаях знаменатель дроби один и тот же, именно 3. Для расщепления триплета главной серии (например, триплета цинка, рис. 42) имеется также характерный знаменатель 2; сами расщепления выражаются при этом такими дробями, как $\frac{1}{2}\nu_L$; $\frac{2}{2}\nu_L (= \nu_L)$, $\frac{3}{2}\nu_L$ и т. д.

§ 78. Теория сложного эффекта Зеемана. Слабое поле

Векторная модель позволяет объяснить причину возникновения сложного эффекта Зеемана и все его особенности. Рассмотрим поведение атома с одним валентным электроном в магнитном поле. Как мы уже видели в § 74, в отсутствие поля векторы \mathbf{l} и \mathbf{S} вследствие имеющегося между ними магнитного взаимодействия совершают прецессию относительно направления полного момента импульса \mathbf{j} . Если поместить такой атом в магнитное поле, то явления будут протекать несколько различно в зависимости от того, будет ли это поле сильным или слабым. При этом понятия «сильное» и «слабое» поле определяются в данном случае следующим образом: если зеемановское расщепление, вызываемое полем, мало по сравнению с естественным мультиплетным расщеплением, то поле называется слабым. Из этого определения следует, что численная величина «слабого» поля в разных случаях будет весьма различна. Так, например, для водородных линий вследствие узости их мультиплетного расщепления поле в 8000 эрстед будет уже сильным, а для лития сильным является поле с напряженностью, не меньшей 50 000 эрстед.

Рассмотрим сначала действие слабого поля. В этом случае взаимодействие векторов \mathbf{l} и \mathbf{S} между собой значительно больше их взаимодействия с полем. Вследствие этого нецелесообразно рассматривать \mathbf{l} и \mathbf{S} отдельно, но следует рассматривать их сумму, вектор \mathbf{j} . Во внешнем магнитном поле j^2 , т. е. численное значение момента импульса, остается константой движения, но вектор \mathbf{j} не будет константой движения, так как направление его не сохраняется. В самом деле, с механическим моментом \mathbf{j} связан соответствующий ему *магнитный* момент, вследствие чего атом во внешнем поле ведет себя и как волчок, и как магнит. Внешнее поле стремится установить атом-магнит по своему направлению, но гироскопические свойства атома этому препятствуют. Так как, с другой стороны, и численное значение $|\mathbf{j}|$, и его проекция на направление поля (т. е. угол между \mathbf{j} и на-

правлением поля) сохраняются, то единственное движение, которое может совершать атом, есть прецессия. Ввиду относительной слабости внешнего поля \mathcal{H} по сравнению с внутренним полем, связывающим \mathbf{l} и \mathbf{S} , угловая частота прецессии j относительно направления поля \mathcal{H} значительно меньше угловой частоты внутренней прецессии \mathbf{l} и \mathbf{S} относительно j .

Добавочная энергия, приобретаемая атомом в поле, есть энергия магнитного диполя с магнитным моментом \mathbf{M}_j в поле \mathcal{H} , т. е. она равна $-(\mathbf{M}_j \mathcal{H})$. Эту добавочную энергию следует рассматривать как малое возмущение, вследствие чего соответствующее изменение уровней энергии будет равно среднему значению $-(\overline{\mathbf{M}_j \mathcal{H}})$, которое нам и следует вычислить. Так как ни поле \mathcal{H} , ни угол между \mathbf{M}_j и \mathcal{H} не меняются, то дело сводится к вычислению среднего значения M_j для невозмущенного состояния, т. е. в предположении, что внешнее поле отсутствует.

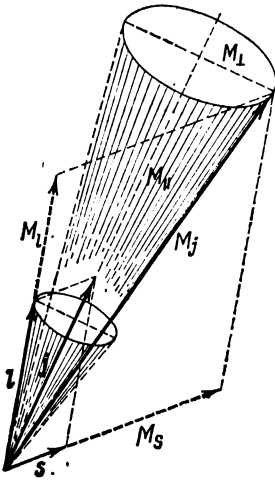


Рис. 43.

С этой целью мы прежде всего построим соответствующие векторные суммы, причем, хотя направления векторов орбитального и спинового магнитных моментов вследствие отрицательного знака заряда электрона противоположны направлениям соответствующих векторов механического момента, — для упрощения чертежа мы будем строить соответственно векторы \mathbf{l} и \mathbf{M}_l , \mathbf{S} и \mathbf{M}_s в одном направлении. На рис. 43 представлена необходимая нам векторная модель: векторы \mathbf{l} и \mathbf{S} , складываясь, дают вектор \mathbf{j} . Векторы \mathbf{M}_l и \mathbf{M}_s по указанной причине отложены соответственно в направлениях векторов \mathbf{l} и \mathbf{S} . Однако направление вектора \mathbf{M}_j не совпадает с направлением вектора \mathbf{j} . Причина этого — в том, что отношения $|\mathbf{M}_l|/|\mathbf{l}|$ и $|\mathbf{M}_s|/|\mathbf{S}|$ не одинаковы, но второе отношение вдвое больше первого:

$$\frac{|\mathbf{M}_l|}{|\mathbf{l}|} = \frac{e}{2\mu c}, \quad \frac{|\mathbf{M}_s|}{|\mathbf{S}|} = 2 \frac{e}{2\mu c}.$$

Так как мы вычисляем среднее значение M_j в отсутствие внешнего поля, а при этом условии направление вектора полного момента импульса \mathbf{j} постоянно, то прецессии \mathbf{l} и \mathbf{S} относительно направления \mathbf{j} увлекают за собой и вектор \mathbf{M}_j , который также должен прецессировать относительно того же направления (точнее — его продолжения). Разложим теперь вектор \mathbf{M}_j на две составляющие: параллельно и перпендикулярно к \mathbf{j} и обо-

значим эти составляющие через M_{\parallel} и M_{\perp} . Вследствие сохранения угла между \mathbf{M}_I и \mathbf{j} среднее значение M_{\parallel} сохраняется равным просто M_{\parallel} , а среднее значение M_{\perp} за промежуток времени, большой по сравнению с периодом быстрой внутренней прецессии, есть нуль, так как вследствие прецессии M_I для каждого значения M_{\perp} в течение этого промежутка времени найдется противоположное ему по знаку. Итак,

$$\bar{M}_I = M_{\parallel},$$

и наша задача свелась к вычислению M_{\parallel} .

Из рис. 43 видно, что

$$M_{\parallel} = M_I \cos(\mathbf{l}, \mathbf{j}) + M_S \cos(\mathbf{S}, \mathbf{j}) = \frac{e\hbar}{2\mu c} \{l^* \cos(\mathbf{l}, \mathbf{j}) + 2s^* \cos(\mathbf{S}, \mathbf{j})\}. \quad (78.1)$$

Величины косинусов вычисляются при помощи той же теоремы элементарной тригонометрии, которой мы пользовались для вычисления $\cos(\mathbf{l}, \mathbf{S})$ (см. рис. 39):

$$\cos(\mathbf{l}, \mathbf{j}) = \frac{l^{*2} + j^{*2} - s^{*2}}{2l^*j^*}, \quad \cos(\mathbf{S}, \mathbf{j}) = \frac{s^{*2} + j^{*2} - l^{*2}}{2s^*j^*}.$$

Подставляя эти значения косинусов в (78.1), получаем

$$M_{\parallel} = \frac{e\hbar}{2\mu c} \frac{3j^{*2} + s^{*2} - l^{*2}}{2j^*} = \frac{e\hbar}{2\mu c} j^* \frac{3j^{*2} + s^{*2} - l^{*2}}{2j^{*2}} = \frac{e\hbar}{2\mu c} g j^*, \quad (78.2)$$

где введено обозначение

$$g = \frac{3j^{*2} + s^{*2} - l^{*2}}{2j^{*2}} = 1 + \frac{j^{*2} + s^{*2} - l^{*2}}{2j^{*2}}$$

или, заменяя l^* , s^* , j^* их значениями,

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (78.3)$$

Итак,

$$\bar{M}_I = M_{\parallel} = g j^* M_B = g \sqrt{j(j+1)} M_B, \quad (78.4)$$

где M_B — магнетон Бора. Мы видим, что в формуле (78.4) появился новый множитель g , выражаемый формулой (78.3). Этот множитель, называемый множителем Ланде, играет в теории сложного эффекта Зеемана решающую роль.

Множитель Ланде может быть заранее вычислен для всех состояний одноэлектронных атомов (s всегда равно $1/2$!). Приводимая ниже таблица значений g (табл. V) понадобится нам в дальнейшем.

Обратимся теперь к вычислению изменения уровней энергии под действием внешнего поля \mathcal{H} . По сказанному

$$\begin{aligned}\Delta E = -(\mathbf{M}, \mathcal{H}) &= -M_{\parallel} \mathcal{H} \cos(j, \mathcal{H}) = g \frac{e\hbar}{2\mu c} \mathcal{H} j^* \cos(j, \mathcal{H}) = \\ &= g M_B \mathcal{H} j^* \cos(j, \mathcal{H}).\end{aligned}\quad (78.5)$$

Это изменение энергии уровней имеет квантованные значения, так как вследствие пространственного квантования произведение $j^* \cos(j, \mathcal{H})$ равно магнитному квантовому числу m , может принимать избранные значения

$$\begin{aligned}m &= j, \\ (j-1), \dots, -(j-1), -j\end{aligned}\quad (78.6)$$

— всего $2j+1$ значений. Итак, изменение уровней энергии во внешнем магнитном поле равно

$$\Delta E = g m M_B \mathcal{H}. \quad (78.7)$$

Принимая во внимание (78.6) мы видим, что в магнитном поле

каждый уровень энергии распадается на $2j+1$ тесно расположенных уровней. Таким образом, уровень ${}^2S_{1/2}$ расщепляется на два подуровня; уровень ${}^2P_{1/2}$ — также на два подуровня; уровень ${}^2P_{3/2}$ — на четыре и т. д.

Вычислим теперь частоты, издаваемые в магнитном поле. По условию частот имеем

$$\hbar(\omega + \Delta\omega) = (E_1 + \Delta E_1) - (E_2 + \Delta E_2).$$

Принимая во внимание, что $E_1 - E_2 = \hbar\omega$, где ω — частота в отсутствие поля, получаем

$$\hbar\Delta\omega = \Delta E_1 - \Delta E_2 = (m_1 g_1 - m_2 g_2) M_B \mathcal{H} = (m_1 g_1 - m_2 g_2) \frac{e\hbar}{2\mu c} \mathcal{H}.$$

Для отыскания $\Delta\nu$ в см^{-1} следует разделить на $\hbar c$:

$$\Delta\nu = (m_1 g_1 - m_2 g_2) \frac{e}{2\mu c^2} \mathcal{H}.$$

Условимся за единицу расщепления брать нормальное лоренцово расщепление

$$\nu_L = \frac{e}{2\mu c^2} \mathcal{H} \text{ см}^{-1};$$

тогда в этих единицах

$$\Delta\nu = m_1 g_1 - m_2 g_2. \quad (78.8)$$

Это и есть формула расщепления в сложном эффекте Зеемана.

Таблица VI

$^2S_{1/2}$	$l=0$		$j=1/2$		$g=2$
m		$+1/2$		$-1/2$	
mg		$+1$		-1	
$^2P_{1/2}$	$l=1$		$j=1/2$		$g=2/3$
m		$+1/2$		$-1/2$	
mg		$+1/3$		$-1/3$	
$^2P_{3/2}$	$l=1$		$j=3/2$		$g=4/3$
m	$+3/2$	$+1/2$		$-1/2$	$-3/2$
mg	$+6/3$	$+2/3$		$-2/3$	$-6/3$

Для вычисления расщеплений по формуле (78.8) необходимо иметь в виду, что не всякие два подуровня могут комбинироваться: возможности переходов ограничены правилом отбора

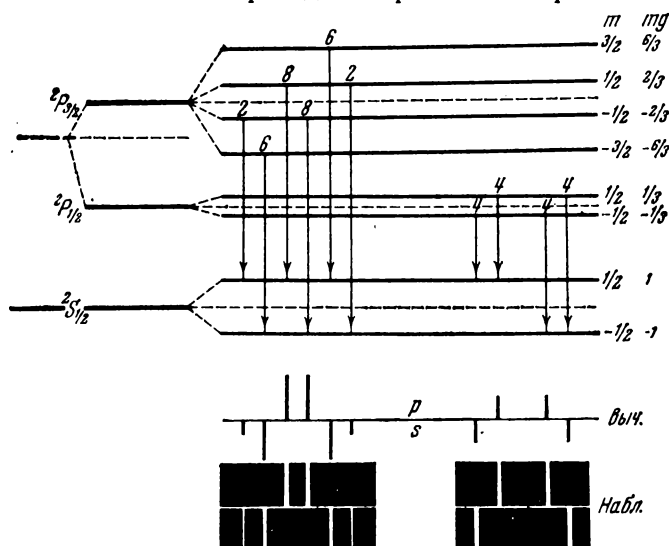


Рис. 44. Расщепление дублета главной серии натрия.

для магнитного квантового числа $\Delta m = 0, \pm 1$ (§ 65). Для иллюстрации вычислим расщепление головного дублета главной серии натрия (D -линии), состоящего из линий

$$\lambda = 5895,930 \text{ \AA}, \quad ^2P_{1/2} - ^2S_{1/2},$$

$$\lambda = 5889,963 \text{ \AA}, \quad ^2P_{3/2} - ^2S_{1/2}.$$

Сначала найдем расщепления отдельных уровней, т. е. значения произведений mg , а затем вычислим разности $m_1g_1 - m_2g_2$ для переходов, удовлетворяющих правилам отбора $\Delta m = 0, \pm 1$. Значения множителей Ланде заимствуем из табл. V. Результаты вычислений mg приведены в табл. VI.

Теперь можно найти расщепление линий *).


1. Линия D_1 : ${}^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$, $\lambda = 5895,930 \text{ \AA}$.

Начальное состояние	$\left\{ \begin{array}{cccc} m = +\frac{1}{2} & & & -\frac{1}{2} \\ mg = +\frac{1}{3} & \swarrow \searrow & & -\frac{1}{3} \end{array} \right.$			
	$\left\{ \begin{array}{cccc} & & & \\ & & & \\ mg = +1 & & & -1 \end{array} \right.$			
Расщепление	$\Delta\nu = +\frac{4}{3}, \quad +\frac{2}{3}, \quad -\frac{2}{3}, \quad -\frac{4}{3}.$			

Часто это записывают сокращенно в виде

$$\Delta\nu = \frac{+4, +2, -2, -4}{3}.$$

2. Линия D_2 : ${}^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$, $\lambda = 5889,963 \text{ \AA}$.

Начальное состояние	$\left\{ \begin{array}{cccc} m = +\frac{3}{2}, & +\frac{1}{2}, & -\frac{1}{2}, & -\frac{3}{2} \\ mg = +\frac{6}{3}, & +\frac{2}{3}, & -\frac{2}{3}, & -\frac{6}{3} \end{array} \right.$			
				
Конечное состояние	$mg = \quad \quad \quad +1 \quad -1$			
Расщепление	$\Delta\nu = \frac{+5, +3, +1, -1, -3, -5}{3}.$			

Как мы видим, обе линии дают $4 + 6 = 10$ компонентов. На рис. 44 приведены схемы уровней и сравнение теории с опытом.

§ 79. Теория сложного эффекта Зеемана. Сильное поле

В 1912 г. Пашен и Бак открыли интересное и важное явление. Оказывается, что в очень сильных полях сложный эффект Зеемана вновь превращается в простой: сложная картина расщепления заменяется простым триплетом Лоренца. Это явление

*) Стрелками показаны переходы, удовлетворяющие правилам отбора.

называется магнито-оптическим превращением или эффектом Пашена — Бака. Векторная модель дает очень простое объяснение и для этого явления.

Сильным мы называем в данном случае такое поле, которое вызывает расщепление, значительно превосходящее естественное мультиплетное расщепление (см. § 74). Легко видеть, что величину расщепления мы можем считать мерой энергии взаимодействия. Поэтому в сильном поле энергия взаимодействия I и S с полем значительно превосходит их энергию взаимодействия между собой. В этом случае не имеет смысла говорить о векторе j , так как каждый из векторов I и S в первом приближении ведет себя независимо от другого. Энергия возмущения стационарного состояния с уровнем E будет теперь просто суммой

$$\Delta E = - [(\overline{M_I \mathcal{H}}) + (\overline{M_S \mathcal{H}})].$$

Согласно теории возмущений усреднение следует производить для невозмущенного состояния. Таковым в данном случае будет состояние, описываемое векторами I и S , связь между которыми отсутствует. В этом случае оба момента I и S являются константами движения, константами являются и их проекции I_z и S_z на ось z . Поэтому углы между I и осью z (направлением поля), между S и осью z остаются постоянными, а потому в результате возмущения, вызываемого внешним полем, каждый из векторов прецессирует относительно направления поля независимо от другого. При этом, однако, угловая частота прецессии S вдвое больше угловой частоты прецессии I . В результате этой прецессии среднее значение $\overline{M_I}$ оказывается равным среднему значению проекции M_I на направление поля, так как среднее значение нормальной составляющей за промежуток времени, достаточно большой по сравнению с периодом прецессии, равно нулю, т. е.

$$\overline{M_I} = M_{Iz} = -m_I \frac{e\hbar}{2\mu c} = -m_I M_B,$$

и аналогично для спинового магнитного момента

$$\overline{M_S} = M_{Sz} = -2m_s \frac{e\hbar}{2\mu c} = -2m_s M_B.$$

Мы находим, таким образом,

$$-(\overline{M_I \mathcal{H}}) = -(\overline{M_I} \mathcal{H}) = m_I M_B \mathcal{H}$$

и

$$-(\overline{M_S \mathcal{H}}) = -(\overline{M_S} \mathcal{H}) = 2m_s M_B \mathcal{H},$$

так что

$$\Delta E = (m_I + 2m_s) M_B \mathcal{H}.$$

Магнитное квантовое число m_l может принимать $2l + 1$ целых значений

$$m_l = l, l-1, \dots, 0, \dots, -(l-1), -l;$$

магнитное квантовое число спина имеет два возможных значения:

$$m_s = +1/2 \text{ или } -1/2.$$

Разность энергий двух уровней в первом приближении равна

$$(E_1 + \Delta E_1) - (E_2 + \Delta E_2) = \hbar(\omega + \Delta\omega),$$

откуда

$$\hbar \Delta\omega = \Delta E_1 - \Delta E_2 = (\Delta m_l + 2\Delta m_s) M_B \mathcal{H}.$$

Расщепление $\Delta\nu$ в см^{-1} будет равно

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{\hbar c} = (\Delta m_l + 2\Delta m_s) \frac{e}{2\mu c^2} \mathcal{H} \text{ см}^{-1}. \quad (79.1)$$

Правило отбора для m_l требует, чтобы

$$\Delta m_l = 0, \pm 1;$$

что же касается m_s , то его изменение ограничивается законом сохранения спина: переходы возможны между состояниями с одинаковыми проекциями спина, т. е.

$$\Delta m_s = 0.$$

Поэтому формула (79.1) дает окончательно

$$\Delta\nu = 0, \pm\Delta\nu_L,$$

т. е. простой триплет Лоренца.

При более точном расчете расщепления следует принять во внимание взаимодействие векторов \mathbf{l} и \mathbf{S} . Энергия этого взаимодействия того же порядка величины, что и энергия взаимодействия, обуславливающая естественное (в данном случае дублетное) расщепление линий (см. § 73). Так как это расщепление мало по сравнению с расщеплением в сильном магнитном поле, то учет взаимодействия векторов \mathbf{l} и \mathbf{S} дает тонкую структуру расщепления в эффекте Пашена — Бака.

АТОМЫ СО МНОГИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

§ 80. Принцип тождественности одинаковых частиц

До сих пор мы имели дело с атомами или ионами, спектр которых обусловлен движениями одного электрона. Это были либо водородоподобные системы, состоящие из ядра и одного-единственного электрона, либо атомы щелочных металлов, спектр которых обусловлен движением также одного электрона — именно валентного, или излучающего электрона. Теперь мы перейдем к рассмотрению многоэлектронных систем и начнем с формулировки и обсуждения особенностей систем, состоящих из некоторого числа абсолютно одинаковых частиц, например электронов. Подобные системы обладают в квантовой механике особыми свойствами, вытекающими из так называемого *принципа тождественности одинаковых частиц*. Чтобы формулировать этот принцип, рассмотрим совокупность любых одинаковых частиц. Хорошим примером таких частиц могут быть системы некоторого числа электронов. Последние, как известно, обладают той удивительной особенностью, что они ничем друг от друга не отличаются. Представим теперь себе, что мы поменяли местами два электрона, переставив один на место другого. Поскольку электроны абсолютно тождественны, такая перестановка не приведет ни к каким изменениям и не сможет быть обнаружена экспериментально: два состояния — до и после перестановки частиц — мы должны считать за одно и то же состояние, так как их никак нельзя друг от друга отличить. В квантовой механике это обстоятельство порождает некоторые явления, не имеющие места в классической механике.

Чтобы понять неизбежность этих специфических явлений, формулируем описанное свойство неразличимости систем одинаковых частиц таким образом: *состояния квантовой системы, получающиеся друг из друга перестановками одинаковых частиц местами, следует рассматривать как одно и то же состояние*. Имея это в виду, мы можем следующим образом описать разницу в свойствах систем одинаковых частиц в макроскопической физике и в квантовой физике. В классической механике (макроскопическая область) частицы, образующие систему, хотя бы совершенно тождественные, можно представить себе

перенумерованными. Это позволяет следить за движением каждой из частиц, имеющей определенный номер и тем самым выделенной среди остальных частиц. Пусть для определенности наша система состоит из двух частиц, например двух электронов. Перенумеруем эти электроны. Одному дадим № 1, а другому № 2. В макроскопической области частицы движутся по определенным траекториям, а поэтому мы можем следить за движением электронов по этим траекториям и установить, например, в каком месте в данный момент времени находится электрон № 1, а в каком месте — электрон № 2. Нумерация имеет в данном случае вполне определенный смысл.

Совсем иначе обстоит дело в квантовой области. Уже из соотношений неопределенности следует, что для микрочастиц понятие траектории теряет смысл. Рассмотрим, например, соударение двух микрочастиц. Если бы даже в некоторый момент перед соударением частицы были локализованы каждая отдельно от другой, в дальнейшем волновые пакеты, представляющие движения этих частиц, будут перекрываться, и различение частиц теряет смысл.

Пусть состояние нашей системы в некоторый момент времени описывается волновой функцией $\psi(x_1, x_2)$, причем через x_1 обозначена совокупность всех координат одной частицы, а через x_2 — совокупность координат другой частицы. Отметим, что имеются в виду декартовы координаты. Введем *оператор перестановки* P , действие которого состоит в том, что он меняет местами частицы. Подействовав этим оператором на функцию $\psi(x_1, x_2)$, мы получим функцию, описывающую состояние с переставленными одна на место другой частицами, т. е. $\psi(x_2, x_1)$. В силу принципа тождественности одинаковых частиц мы не можем отличить получаемое состояние от исходного. Другими словами, волновая функция $P\psi(x_1, x_2)$ может отличаться от функции $\psi(x_1, x_2)$ только постоянным множителем. Итак,

$$P\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1) = a\psi(x_1, x_2). \quad (80.1)$$

Действуя оператором P второй раз, мы, очевидно, придем к исходному состоянию

$$P^2\psi(x_1, x_2) = P\psi(x_2, x_1) = Pa\psi(x_1, x_2) = a^2\psi(x_1, x_2) = \\ = \psi(x_1, x_2), \quad (80.2)$$

откуда собственное значение оператора P^2 суть $a^2 = 1$, а собственные значения оператора P суть $a = \pm 1$. Следовательно,

$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(x_2, x_1); \quad (80.3)$$

мы теперь видим, что принцип тождественности одинаковых частиц ведет к определенному свойству симметрии волновой функ-

ции. Действительно, из (80.3) следует, что при перестановке частиц волновая функция либо не меняется, либо меняет знак. Волновая функция, которая не меняется при перестановке частиц, называется *симметричной* относительно этих частиц, волновая функция, которая при перестановке частиц меняет только свой знак, называется *антисимметричной*. Обе эти функции выражают тот факт, что состояние системы симметрично относительно положения входящих в нее частиц. В случае симметричной волновой функции это очевидно, в случае антисимметричной функции симметрия состояния относительно положения частиц объясняется тем, что физический смысл имеет не сама волновая функция, но квадрат ее модуля.

§ 81. Обменное вырождение

То особое свойство, которым обладают системы из нескольких электронов, мы выясним сначала на сильно схематизированном примере двух электронов, находящихся в простейшем поле. Пусть наши два электрона помещены в потенциальный ящик — совершенно такой же, какой мы рассматривали в гл. I, § 156 (рис. 45). Перенумеруем временно электроны и припишем одному из них номер 1, а другому — номер 2; координаты их будем обозначать соответственно через x_1 и x_2 . Оператор Гамильтона для системы двух частиц в общем виде таков:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + U_1 + U_2 + U_{12},$$

где U_1 и U_2 — потенциальные энергии каждого из электронов в его поле, а U_{12} — потенциальная энергия их взаимодействия, т. е. энергия их кулоновского отталкивания, равная e^2/r . Уравнение Шредингера $H\psi = E\psi$ напишется поэтому так:

$$(\Delta_1 + \Delta_2)\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_1 - U_2 - U_{12})\psi = 0. \quad (81.1)$$

Функция ψ зависит от координат обеих частиц

$$\psi = \psi(x_1, x_2),$$

причем оператор Δ_1 действует только на координату x_1 , а оператор Δ_2 — на координату x_2 . В данном случае

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2}, \quad \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}.$$

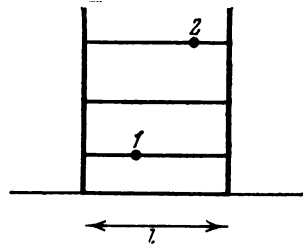


Рис. 45. Два электрона в потенциальном ящике.

Что касается потенциальной энергии, то U_1 есть функция только x_1 , U_2 — только x_2 , а U_{12} зависит и от x_1 и от x_2 . В уравнении (81.1) при учете энергии взаимодействия $U_{12} = e^2/r_{12}$ не разделяются переменные, поэтому для его решения нужно воспользоваться теорией возмущений. В нулевом приближении полагаем $U_{12} = 0$ и получаем

$$\frac{\partial^2 \psi(x_1, x_2)}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi(x_1, x_2)}{\partial x_2^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U_1(x_1) - U_2(x_2)] \psi(x_1, x_2) = 0. \quad (81.2)$$

В этом уравнении переменные легко разделяются. Ищем его решение в виде произведения двух функций

$$\psi(x_1, x_2) = \psi^{(1)}(x_1) \cdot \psi^{(2)}(x_2).$$

Подставляя в (81.2), получаем

$$\begin{aligned} \psi^{(2)}(x_2) \frac{d^2}{dx_1^2} \psi^{(1)}(x_1) + \psi^{(1)}(x_1) \frac{d^2}{dx_2^2} \psi^{(2)}(x_2) + \\ + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U_1(x_1) - U_2(x_2)] \psi^{(1)}(x_1) \cdot \psi^{(2)}(x_2) = 0. \end{aligned}$$

Делим на $\psi^{(1)}(x_1) \cdot \psi^{(2)}(x_2)$ и производим перегруппировку членов

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{\psi^{(1)}(x_1)} \frac{d^2}{dx_1^2} \psi^{(1)}(x_1) - \frac{2m}{\hbar^2} U_1(x_1) \right] + \\ + \left[\frac{1}{\psi^{(2)}(x_2)} \frac{d^2}{dx_2^2} \psi^{(2)}(x_2) - \frac{2m}{\hbar^2} U_2(x_2) \right] = - \frac{2m}{\hbar^2} E. \end{aligned}$$

Первая скобка зависит только от x_1 , вторая — только от x_2 , а сумма их есть постоянная. Поэтому каждая из скобок в отдельности равна постоянной. Обозначая эти постоянные соответственно через $\frac{2m}{\hbar^2} E^{(1)}$ и $\frac{2m}{\hbar^2} E^{(2)}$, получаем, во-первых, два уравнения:

$$\frac{d^2}{dx_1^2} \psi^{(1)}(x_1) + \frac{2m}{\hbar^2} (E^{(1)} - U_1) \psi^{(1)}(x_1) = 0, \quad (81.3)$$

$$\frac{d^2}{dx_2^2} \psi^{(2)}(x_2) + \frac{2m}{\hbar^2} (E^{(2)} - U_2) \psi^{(2)}(x_2) = 0, \quad (81.4)$$

а во-вторых, видим, что

$$E^{(1)} + E^{(2)} = E,$$

т. е. что энергия системы равна сумме энергий ее частей — результат тривиальный; его и нужно было ожидать, так как, по предположению, взаимодействие между электронами отсутствует.

Мы получили два уравнения (81.3) и (81.4), которые совпадают с уравнением (156.1) т. I; очевидно также, что и краевые условия в том и другом случаях одинаковы. Поэтому все результаты, найденные в § 156, применимы и к нашим уравнениям. Следовательно, собственные функции $\psi^{(1)}$ и $\psi^{(2)}$ таковы:

$$\psi_{n_{x_1}}^{(1)} = \sin n_{x_1} \frac{\pi x_1}{l},$$

$$\psi_{n_{x_2}}^{(2)} = \sin n_{x_2} \frac{\pi x_2}{l},$$

где l — линейные размеры ящика. Собственные значения энергии обоих электронов равны соответственно

$$E_{n_{x_1}}^{(1)} = n_{x_1}^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2},$$

$$E_{n_{x_2}}^{(2)} = n_{x_2}^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2},$$

где n_{x_1} и n_{x_2} — целые числа. Собственная функция системы есть

$$\psi = \psi^{(1)}(x_1) \cdot \psi^{(2)}(x_2) = \sin n_{x_1} \frac{\pi x_1}{l} \cdot \sin n_{x_2} \frac{\pi x_2}{l}, \quad (81.5)$$

а соответствующая ей энергия равна

$$E = E^{(1)} + E^{(2)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (n_{x_1}^2 + n_{x_2}^2).$$

Сравнив эти результаты с теми, которые были найдены в т. I, § 162 для случая одного электрона в трехмерном потенциальном ящике, мы без труда поймем, что задача о системе *двух* частиц в одномерном потенциальном ящике эквивалентна задаче об *одной* частице в *двумерном* потенциальном ящике, а именно — в квадратном ящике со стороной l . Аналогично тому, как мы поступали в § 162, т. I, мы теперь можем для наглядного изображения возможных состояний системы представить себе плоскую квадратную сетку с шагом $1/l$ (рис. 46). Очевидно, что каждому узлу этой сетки будет соответствовать одно (и только одно) состояние. Например, состоянию, в котором первый электрон находится на первом уровне ($n_{x_1} = 1$), а второй электрон — на третьем ($n_{x_2} = 3$), соответствует точка P с координатами $1/l$ и $3/l$. Это состояние описывается функцией

$$\psi_1 = \sin \frac{\pi x_1}{l} \sin 3 \frac{\pi x_2}{l},$$

а соответствующая ему энергия будет равна

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (1^2 + 3^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} R^2,$$

где R — радиус-вектор, проведенный в P из начала координат.

До сих пор мы как будто ничего нового не получили, а некоторые наши результаты просто тривиальны. Однако имеется и нечто новое и притом весьма существенное. Представим себе, что мы поменяли местами наши электроны, так что второй электрон находится теперь на первом уровне, а первый — на третьем.

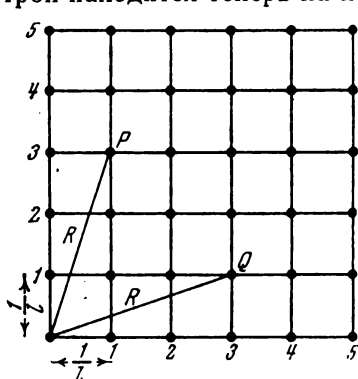


Рис. 46. Иллюстрация возможных состояний системы двух электронов.

Состояние системы представится функцией

$$\psi_2 = \sin 3 \frac{\pi x_1}{l} \sin \frac{\pi x_2}{l}$$

и изобразится на нашей сетке точкой Q . Из того, что оба состояния изображаются разными точками, видно, что это *различные состояния*, но им соответствует одинаковая энергия, так как R^2 в том и другом случаях имеет одну и ту же величину. То же будет иметь место и при других комбинациях квантовых чисел n_{x_1} и n_{x_2} .

Таким образом, мы видим, что состояние с одной и той же энергией может быть осуществлено двумя способами — либо как

$$\psi_1 = \psi^{(1)}(x_1) \psi^{(2)}(x_2),$$

либо как

$$\psi_2 = \psi^{(1)}(x_2) \psi^{(2)}(x_1).$$

Вспомним теперь, что мы лишь предварительно перенумеровали электроны (стр. 320). На самом деле вследствие полной тождественности электронов между обоими рассмотренными состояниями, возникшими друг из друга путем перестановки электронов, нет никакой разницы. Но в предыдущем параграфе было установлено, что волновая функция системы тождественных частиц должна быть либо симметричной, либо антисимметричной относительно перестановки двух частиц. Для двух невзаимодействующих частиц решением уравнения Шредингера являются функции

$$\psi_1 = \psi^{(1)}(x_1) \psi^{(2)}(x_2) \quad (81.6)$$

и

$$\psi_2 = \psi^{(1)}(x_2) \psi^{(2)}(x_1). \quad (81.7)$$

Эти функции в общем случае вообще не обладают свойствами симметрии. Однако в силу того, что они соответствуют одной и той же энергии системы, то тому же значению энергии принадлежит любая линейная комбинация функций (81.6) и (81.7)

$$\psi = \alpha \psi_1 + \beta \psi_2. \quad (81.8)$$

Коэффициенты α и β , кроме случая, когда $n_{x_1} = n_{x_2}$, можно выбрать так, чтобы функция (81.8) была симметрична или антисимметрична относительно перестановки частиц *). Действительно, при $\alpha = \beta$ функция (81.8) симметрична

$$\psi_S = \alpha(\psi_1 + \psi_2) = \alpha\{\psi^{(1)}(x_1)\psi^{(2)}(x_2) + \psi^{(1)}(x_2)\psi^{(2)}(x_1)\}.$$

Если $\alpha = -\beta$, то функция (81.8) антисимметрична:

$$\psi_A = \alpha(\psi_1 - \psi_2) = \alpha\{\psi^{(1)}(x_1)\psi^{(2)}(x_2) - \psi^{(1)}(x_2)\psi^{(2)}(x_1)\}.$$

Множитель α легко найти из требования нормировки функций ψ_S и ψ_A . Поскольку функции ψ_1 и ψ_2 нормированы, то $\alpha = 1/\sqrt{2}$.

До сих пор мы рассматривали функции (81.6) и (81.7) как функции координат частиц, характеризующих их положение в пространстве. Для полного описания состояния частиц необходимо учесть еще один параметр, а именно, проекцию спинового момента S_z . В следующем параграфе будет показано, что учет спина при описании состояния системы одинаковых частиц приводит к формулировке одного из важнейших принципов квантовой механики — так называемому *принципу исключения*, или *принципу Паули*.

§ 82. Принцип Паули

В предыдущем параграфе мы видели, что для удовлетворения принципа тождественности состояние системы двух частиц должно описываться либо симметричной, либо антисимметричной функцией координат. Обозначив совокупность всех координат частицы, как пространственных, так и спиновых, соответственно цифрами 1 и 2, мы можем записать свойства допустимых волновых функций двух частиц в виде равенств

$$\begin{aligned}\psi_S(1, 2) &= \psi_S(2, 1), \\ \psi_A(1, 2) &= -\psi_A(2, 1).\end{aligned}$$

Положим для простоты, что частицы между собой не взаимодействуют и состояние каждой из частиц описывается функциями ψ_1 и ψ_2 . Тогда функции системы частиц имеют вид

$$\begin{aligned}\psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)\}, \\ \psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)\}.\end{aligned}\tag{82.1}$$

*) При $n_{x_1} = n_{x_2}$ антисимметричная волновая функция тождественно равна нулю. (Прим. ред.)

Заметим также, что антисимметричную функцию можно представить в виде определителя

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}. \quad (82.2)$$

Для последующего существенно заметить, что в формулах (82.1) и (82.2) значки 1 и 2 означают номера стационарных состояний, в которых находится каждый из электронов. Как нам уже известно, в случае электрона в центральном поле три величины — энергия, момент импульса и его проекция на ось — в стационарных состояниях имеют определенные значения, характеризующиеся квантовыми числами n, l, m , так что значку 1 соответствует тройка квантовых чисел n_1, l_1, m_1 , значку 2 — тройка чисел n_2, l_2, m_2 .

Соображения, развитые для системы двух частиц, как было указано в § 80, остаются в силе и для системы n тождественных частиц. В этом случае без учета взаимодействия такую систему можно рассматривать как совокупность n индивидуальных систем, причем энергия E всей системы в целом равна сумме энергий индивидуальных систем

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n. \quad (82.3)$$

Состояние системы также описывается произведением функций

$$\psi = \psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_n(n), \quad (82.4)$$

причем имеется обменное вырождение: при перестановке любой пары частиц функция ψ меняется; два состояния, в которых любая пара электронов обменивается местами, изображаются в пространстве конфигурации $3n$ измерений *различными* точками. Энергия же остается одинаковой.

Так как возможно всего $n!$ перестановок, то энергии (82.3) соответствует $n!$ функций вида (82.4). Вследствие этого вырождения состояние системы следует описывать линейной суперпозицией функций ψ

$$\psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \psi_{\alpha}. \quad (82.5)$$

Можно построить $n!$ таких линейных комбинаций, но среди них имеется одна симметричная и одна антисимметричная относительно координат *любой пары частиц*. Симметричная функция получается, когда все c_{α} равны единице:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{n!}} \{ \psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_p(n) + \psi_1(2)\psi_2(1) \dots \psi_p(n) + \dots \}, \quad (82.6)$$

где множитель $1/\sqrt{n!}$ присоединен только для нормирования функции. Легко видеть, что функция (82.6) действительно сим-

метрична; в самом деле, перестановка любых двух частиц меняет только порядок членов этой суммы, но не меняет ее величины. Антисимметричную волновую функцию можно получить, составив определитель из функций отдельных частиц $\psi_1(1)$, $\psi_2(1)$, $\psi_1(2)$, $\psi_2(2)$ и т. д.:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}. \quad (82.7)$$

То, что эта функция антисимметрична по отношению к координатам всех частиц, видно из следующего: перестановка двух частиц (например, 1 и 2) равносильна перестановке двух соответствующих столбцов определителя, а при этом, как известно, сам определитель меняет знак, сохраняя свою величину.

Согласно сказанному в § 80 для удовлетворения принципа тождественности микрочастиц волновая функция системы частиц должна быть либо симметричной, либо антисимметричной*). Оказывается, что в природе существует и два типа частиц. Одни, как, например, фотоны, характеризуются тем, что системы их описываются симметричными функциями; другие, как, например, электроны, протоны, нейтроны, описываются антисимметричными функциями. Частицы первого типа называются частицами Бозе (бозонами), а частицы второго типа — частицами Ферми (фермионами) по той причине, что к совокупностям первых применима статистика Бозе, а к совокупности вторых — статистика Ферми**). Критерием, по которому различаются эти частицы, является их спин: частицы Бозе обладают целым спином (включая спин, равный нулю), частицы Ферми — полуцелым ($1/2$, $3/2$, $5/2$ и т. д.). Это следует из опыта и может быть также обосновано теоретически***).

Если составная частица состоит из нескольких частиц Ферми (каждая из которых обладает полуцелым спином), то она принадлежит к частицам Бозе, когда в ее состав входит четное число частиц (и, следовательно, суммарный спин — целый),

*) Формально волновые функции систем, содержащих более двух частиц, могут обладать и более сложными свойствами симметрии (на чем основано введение так называемых парастатистик). Ограничение только симметричными и антисимметричными волновыми функциями есть дополнительное предположение, диктуемое опытом. (Прим. ред.)

**) См., например: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — 3-е изд. — М.: Наука, 1976.

***) Теорема о связи спина со статистикой доказана (Паули, 1940 г.; Людерс, 1958 г.) на основе самых общих принципов квантовой теории — релятивистской инвариантности, неотрицательности полной энергии, причинности и т. п. (Прим. ред.)

и к частицам Ферми, если она состоит из нечетного числа частиц.

Электроны являются частицами Ферми: их спин равен $1/2$. Поэтому, как обобщение экспериментальных фактов для них формулируется положение: *системы электронов встречаются в природе только в состояниях, описываемых антисимметричными волновыми функциями*. Это положение называют *принципом Паули*, или принципом исключения, так как оно было сформулировано (в другой форме) В. Паули еще до открытия квантовой механики.

Из принципа Паули в указанной квантовомеханической формулировке тотчас же вытекает важнейшее следствие, которое, собственно, и было первоначально открыто: *в определенном квантовом состоянии может находиться не более одного электрона*. В самом деле, если бы в одинаковом квантовом состоянии находилось два электрона, то это означало бы, что $\psi_k(1) = \psi_l(2)$ при $k \neq l$. Но поскольку состояние системы описывается антисимметричной функцией, в этом случае два столбца определителя (82.7) были бы равны между собой, а такой определитель тождественно равен нулю*). Следовательно, $\psi_A \equiv 0$ и, значит, состояние не осуществляется.

Если взаимодействие между орбитальными и спиновыми моментами мало, то полную волновую функцию можно представить в виде произведения функции, зависящей только от координат частиц, на функцию одних только спинов:

$$\Psi(1, 2, \dots, n, s_1, s_2, \dots, s_n) = \psi(q_1, q_2, \dots, q_n) \chi(s_1, s_2, \dots, s_n), \quad (82.8)$$

где q_1, q_2, \dots, q_n — совокупность всех координат положения частиц, а s_1, s_2, \dots, s_n — переменные («координаты») их спинов. Построенная таким образом полная волновая функция будет удовлетворять уравнению Шредингера, если ее координатная часть $\psi(q_1, \dots, q_n)$ удовлетворяет этому уравнению. Это следует из того, что в оператор энергии, применяемый в уравнении Шредингера, не входят операторы, действующие на переменные спина s_i .

Принцип Паули требует, чтобы полная волновая функция (82.8) была антисимметрична как по отношению к координатам положения, так и по отношению к переменным спина. Но обе функции ψ и χ , каждая в отдельности, могут быть как симметричными, так и антисимметричными. Согласно принципу Паули

*) В самом деле, перестановка двух одинаковых столбцов не меняет определителя. Но, с другой стороны, при перестановке столбцов определитель должен изменять свой знак. Оба требования могут быть удовлетворены только в том случае, когда определитель тождественно равен нулю.

только произведение их должно быть антисимметричной функцией. Очевидно, что функция Ψ будет симметрична, если ψ и φ одновременно симметричны или антисимметричны *):

$$\Psi_S^{(1)} = \psi_S \chi_S, \quad \Psi_S^{(2)} = \psi_A \chi_A. \quad (82.9)$$

В самом деле перестановка частиц означает как перестановку координат в функции ψ , так и перестановку переменных спина в χ . Если при этом обе функции либо не меняют свой знак, либо меняют его одновременно, то Ψ_S не меняется, т. е. является симметричной по отношению к перестановке частиц.

Аналогично, если одна из функций, например ψ , антисимметрична, а другая, χ , симметрична, или наоборот, ψ симметрична, а χ антисимметрична, то произведение их будет функцией, антисимметричной относительно перестановки частиц. Следовательно, имеются две возможности для получения полной антисимметричной волновой функции **):

$$\Psi_A^{(1)} = \psi_A \chi_S, \quad \Psi_A^{(2)} = \psi_S \chi_A. \quad (82.10)$$

В следующих параграфах мы разберем подробно на примере системы двух электронов гелия образование таких полных волновых функций и их симметрию. Как бы ни представлялась полная антисимметричная волновая функция, она должна быть равна нулю, если в системе имеется два электрона, находящиеся в одинаковом квантовом состоянии, описываемом полной системой квантовых чисел, т. е. *всеми четырьмя* квантовыми числами n, l, j, m или n, l, m_l, m_s . Итак, *в атоме не может быть больше одного электрона с определенными значениями всех четырех квантовых чисел*. В этом и состоит элементарная формулировка принципа Паули.

§ 83. Спектр гелия. Парагелий и ортогелий

Перейдем теперь к рассмотрению конкретных систем, состоящих из нескольких одинаковых частиц. Простейшим примером таких систем являются атомы или ионы, электронная

*) Эти условия необходимы и достаточны только для двухчастичных систем. В случае многочастичных систем они достаточны, но не являются необходимыми: отдельные сомножители могут обладать и более сложными свойствами симметрии, описываемыми так называемыми схемами Юнга (см., например, Давыдов А. С. Квантовая механика. — 2-е изд. — М.: Наука, 1973): (Прим. ред.)

**) Вторая из них реализуется только в двухчастичных системах. Так как для частиц со спином $1/2$ спиновая координата принимает лишь два значения, $s_i = \pm 1/2$, то в общем случае функция χ может быть антисимметричной только по двум переменным, т. е. при $n > 2$ она или полностью симметрична, или обладает смешанной симметрией (ср. с первой сноской на стр. 321). (Прим. ред.)

оболочка которых состоит из двух электронов. Это — атом гелия и аналогичные ему ионы: $\text{Li}^+(Z=3)$, $\text{Be}^{++}(Z=4)$, $\text{B}^{+++}(Z=5)$ и т. п. Остановимся на описании спектра гелия в качестве характерного примера. Наиболее замечательная особенность спектра гелия заключается в том, что в нем встречаются те же серии, что и у атомов щелочных металлов, но каждая серия представлена в двух экземплярах: имеются две главные серии с различными пределами, две резкие, две диффузные серии и т. д. Эти вторые экземпляры серий отличаются, однако, от первых своей структурой: в то время как линии в одном экземпляре всегда простые (синглеты), во втором — каждая из них расщепляется на три линии; они являются, как говорят в спектроскопии, триплетами.

Наиболее известная из спектральных линий гелия желтая линия D_3 — именно та линия, благодаря которой гелий был открыт впервые в спектре солнечных протуберанцев (18 августа 1868 г.), — на самом деле является триплетом с длинами волн, указанными в следующей таблице:

λ	Относительная интенсивность
5875,989	1
5875,650	3
5875,618	5

Как видно из таблицы, расстояние в шкале длин волн между двумя последними линиями составляет всего 0,032 Å, ввиду чего долгое время эти линии принимались за одну, и характерная линия D_3 считалась дублетом. Триплет D_3 является первым членом первой побочной серии триплетов. Главная серия триплетов гелия лежит в инфракрасной части спектра. Напротив, соответствующие серии синглетов лежат преимущественно в ультрафиолетовой части спектра.

Ввиду такого резкого различия в характере спектральных серий и их дублирования первоначально была высказана гипотеза, что гелий на самом деле является смесью двух элементов, из которых один — именно тот, который дает триплетные серии и, в частности, линию D_3 , — был назван ортогелием, а другой — дающий синглетные серии — парагелием.

Эта гипотеза, как казалось, подтверждалась тем, что не было известно никаких комбинаций между системами синглетных и триплетных уровней энергии, так что каждая система серий (синглеты и триплеты) была замкнутой.

Гипотеза эта оказалась, однако, неправильной. Как мы увидим в дальнейшем, возникновение двух сильно смещенных

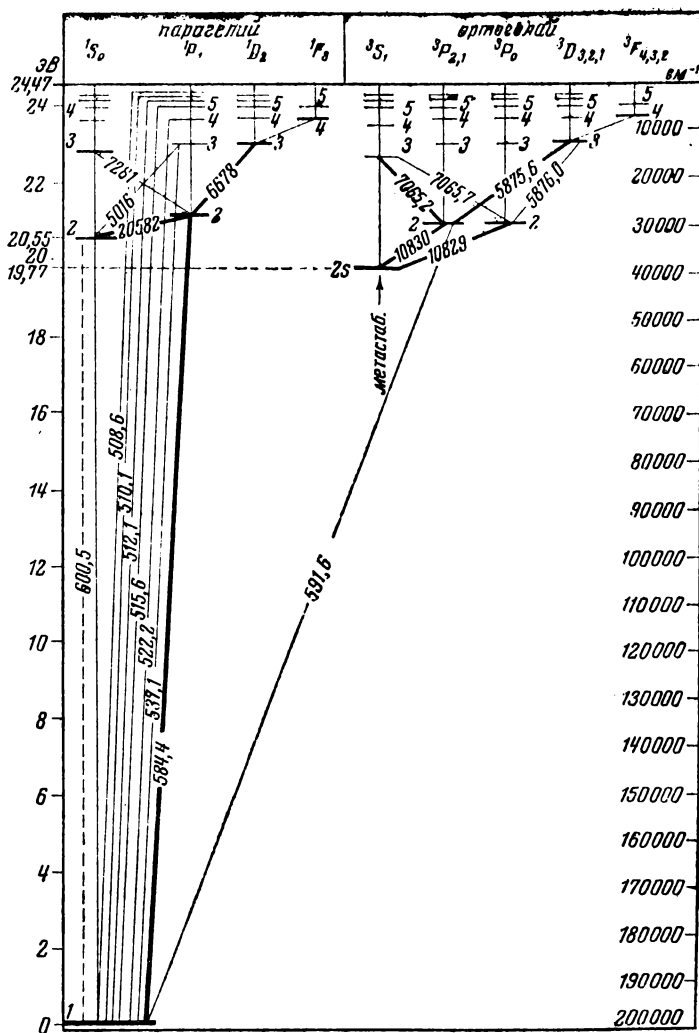


Рис. 47. Схема уровней энергии атомов гелия.

относительно друг друга замкнутых серий термов является следствием свойств симметрии системы двух электронов гелия, связанном с неразличимостью электронов, а причиной замкнутости серий является особое правило отбора — так называемый запрет интеркомбинаций, в силу которого триплетные уровни комбинируются только с триплетными, а синглетные — только с синглетными.

На рис. 47 приведена схема уровней энергии атома гелия и показаны возможные переходы. Здесь видно, в частности, что запрет интеркомбинаций не является абсолютно жестким правилом отбора, так как имеется линия — правда, в виде единственного исключения — с длиной волны 591,6 Å (крайний ультрафиолет), которая возникает в результате комбинации триплетного уровня $^3P_{1,2}$ и синглетного 1S_0 .

Ошибочно было бы думать, что эти особенности спектров являются мелкой деталью, интересной только для узких целей спектроскопии. На самом деле в них проявляются чрезвычайно важные особенности систем из нескольких электронов. Именно поэтому мы и остановились на них подробнее.

§ 84. Уравнение Шредингера для двух электронов в центральном поле

Обратимся теперь к теории атома гелия. Нам необходимо ознакомиться прежде всего с математическим аппаратом, применяемым для решения задач об атомах с двумя или вообще несколькими электронами. Уравнение Шредингера, которым мы пользовались в случае водородоподобных атомов и во всех дальнейших рассуждениях, пригодно для случая одного валентного электрона. Для более сложных систем оно должно быть соответствующим образом обобщено.

Начнем с установления уравнения Шредингера для случая двух электронов в центральном кулоновском поле. Рассмотрим систему из двух электронов, находящихся под действием неподвижного заряда $+Ze$, сосредоточенного в начале координат. Гамильтониан такой системы в классической механике есть

$$H = \frac{1}{2m_1}(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2}(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (84.1)$$

Радиус-векторы \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , проведенные к электронам из центра системы, т. е. из начала координат, определяют положение этих частиц. Потенциальная энергия $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ равна сумме кулоновских потенциальных энергий притяжения электронов к ядру плюс потенциальная энергия отталкивания одноименно заряженных электронов

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (84.2)$$

где r_{12} — расстояние электронов друг от друга. Итак, классический гамильтониан системы равен

$$H = \frac{1}{2m_1}(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2}(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) + \left(-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right). \quad (84.3)$$

От этого классического гамильтониана переходим к квантовому, заменяя составляющие импульсы операторами

$$\begin{aligned} p_{x_1} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_1}, & p_{y_1} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y_1}, & p_{z_1} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z_1}, \\ p_{x_2} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_2}, & p_{y_2} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y_2}, & p_{z_2} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z_2}, \end{aligned} \quad (84.4)$$

где индексы 1 и 2 указывают на то, что дифференцирование надо производить по координатам либо первого, либо второго электрона. Потенциальной энергии сопоставляем оператор умножения на функцию координат (84.2). В результате получаем оператор

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + \\ &+ \left(-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \equiv -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1,2} \frac{1}{m_i} \Delta_i + U(r_1, r_2). \end{aligned} \quad (84.5)$$

Поскольку гамильтониан \hat{H} зависит от шести координат, ψ -функция зависит от тех же шести координат:

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2). \quad (84.6)$$

Уравнение Шредингера с гамильтонианом (84.5) и ψ -функцией (84.6) напишется в виде

$$(\Delta_1 + \Delta_2) \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = 0, \quad (84.7)$$

где Δ_1 и Δ_2 — операторы Лапласа, в которых дифференцирования производятся соответственно по координатам первого и второго электронов.

Введем обозначения:

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1}, \quad (84.8)$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_2}, \quad (84.9)$$

$$\hat{U}_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (84.10)$$

С помощью этих обозначений уравнение Шредингера (84.7)' можно переписать в виде

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + U_{12})\psi = E\psi. \quad (84.11)$$

Если бы член U_{12} , описывающий взаимодействие электронов, отсутствовал, то получающееся уравнение

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi = E\psi \quad (84.12)$$

легко разделялось бы на два уравнения, каждое из которых представляло бы собой уравнение Шредингера для одного электрона в кулоновском поле неподвижного ядра (кеплерова задача). В самом деле, решение уравнения (84.12) будем искать в виде произведения

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2). \quad (84.13)$$

Это решение подставляем в (84.12) и получаем

$$\psi_2 \hat{H}_1 \psi_1 + \psi_1 \hat{H}_2 \psi_2 = E \psi_1 \psi_2$$

или, после деления на $\psi_1 \psi_2$,

$$\frac{1}{\psi_1} \hat{H}_1 \psi_1 + \frac{1}{\psi_2} \hat{H}_2 \psi_2 = E. \quad (84.14)$$

Это уравнение, очевидно, может быть разделено на два

$$\hat{H}_1 \psi_1 = E_1 \psi_1, \quad \hat{H}_2 \psi_2 = E_2 \psi_2, \quad (84.15)$$

где E_1 и E_2 — собственные значения гамильтонианов \hat{H}_1 и \hat{H}_2 соответственно. Далее, из уравнений (84.15) и (84.14) следует

$$E_1 + E_2 = E. \quad (84.16)$$

Но уравнения (84.15), будучи написаны в явном виде

$$\begin{aligned} \Delta_1 \psi_1 + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_1 + \frac{Ze^2}{r_1} \right) \psi_1 &= 0, \\ \Delta_2 \psi_2 + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_2 + \frac{Ze^2}{r_2} \right) \psi_2 &= 0, \end{aligned} \quad (84.17)$$

очевидно, представляют собой уравнения кеплеровой задачи, написанные для каждого электрона в отдельности. Поскольку электроны не взаимодействуют между собой, результат, представляемый равенством (84.16), тривиален: энергия системы, состоящей из двух невзаимодействующих электронов, равна сумме энергий обоих электронов.

Если теперь мы пожелаем учесть взаимодействие электронов между собой, то есть сохраним член U_{12} в уравнении (84.11), то сразу возникают математические затруднения, так как это

уравнение не разделяется подстановкой $\psi = \psi_1 \psi_2$. Поэтому для решения этого уравнения приходится пользоваться приближенными методами, с одним из которых мы познакомимся в следующем параграфе.

§ 85. Теория возмущений для простых (невыврожденных) собственных значений

Интересующая нас задача совершенно аналогична знаменитой задаче трех тел небесной механики: две планеты, притягиваемые Солнцем по ньютонову закону тяготения, взаимодействуют также между собой. Учет этого взаимодействия, равносильный точному решению задачи трех тел, как известно, упирается в непреодолимые математические трудности. Однако в классической механике давно уже разработаны превосходные приближенные методы, которые позволяют получать результаты с точностью, достаточной для практических целей астрономии. Методы эти образуют так называемую теорию возмущений, позволяющую находить решение путем последовательных приближений. В основе теории возмущений лежит тот несомненный факт, что взаимодействие планет между собой мало по сравнению с притяжением каждой из них Солнцем. В так называемом нулевом приближении взаимодействие не учитывается вовсе и для каждой планеты получается своя невозмущенная орбита; в последующих приближениях стараются учесть взаимодействие в качестве малых возмущений этих орбит. Но при движении по своим орбитам обе планеты в разные моменты времени находятся на различном расстоянии r_{12} друг от друга, и потенциальная энергия их взаимодействия U_{12} соответственно меняется. Картина получается, конечно, очень сложная. Теория возмущений классической механики приводит, однако, к следующему замечательному по своей простоте результату. Оказывается, что энергия возмущенного движения в первом приближении равна просто энергии невозмущенного движения плюс средняя энергия взаимодействия, *усредненная по невозмущенному движению*.

В квантовой механике имеется также теория возмущений, которая приводит к результату, аналогичному только что описанному результату классической механики. Условия, существующие в атомных системах, значительно менее благоприятны, нежели в рассмотренном астрономическом случае, так как энергия взаимодействия электронов между собой отнюдь не мала по сравнению с энергией взаимодействия каждого из них с ядром. Замечательно, однако, что, несмотря на это, во многих случаях уже первое приближение дает вполне удовлетворитель-

ные результаты, между прочим, также и в случае гелия, который, как уже было сказано (т. I, § 115), послужил камнем преткновения для теории Бора.

Мы познакоимся в этом параграфе с теорией возмущений Шредингера для случая, когда уровни энергии простые, т. е. когда каждому собственному значению энергии соответствует одна собственная функция, а в следующем параграфе применим полученные здесь результаты к задаче о нормальном состоянии атома гелия.

Пусть оператор энергии интересующей нас задачи (которую мы будем называть «возмущенной задачей») лишь немного отличается от оператора энергии задачи, которая может быть решена точно. Например, пусть потенциальная энергия возмущенной задачи отличается от невозмущенной членом $\epsilon U'$, где ϵ — малый безразмерный параметр:

$$U = U^0 + \epsilon U'.$$

Оператор энергии возмущенной задачи будет

$$H = H^0 + \epsilon U', \quad (85.1)$$

где H^0 — оператор энергии невозмущенной задачи. Мы предполагаем, что невозмущенная задача

$$H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad (85.2)$$

может быть решена точно и что нам известны собственные функции ψ_n^0 и собственные значения E_n^0 (*), причем в этом параграфе мы будем рассматривать только случай, когда каждому собственному значению соответствует только одна собственная функция.

Возмущенная задача

$$H \psi = E \psi \quad (85.3)$$

при $\epsilon = 0$ переходит в невозмущенную. Так как ϵ , по предположению, — малый параметр, то мы должны ожидать, что собственные функции ψ_n и собственные значения E_n возмущенной задачи лишь незначительно отличаются от ψ_n^0 и E_n^0 . Поэтому мы можем их представить в виде

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^0 + \epsilon \psi_n' + \epsilon^2 \psi_n'' + \dots, \\ E_n &= E_n^0 + \epsilon E_n' + \epsilon^2 E_n'' + \dots \end{aligned}$$

*) Мы предполагаем, что оператор H имеет *дискретный* спектр собственных значений. Теория возмущений применима также и к случаю сплошного спектра собственных значений. Так как, однако, в этой книге мы не рассматриваем задачи на сплошной спектр собственных значений, то мы этот случай оставляем в стороне (см. подробнее Фок В. А. Начала квантовой механики. — 2-е изд. — М.: Наука, 1976)

Последовательные члены представляют нулевое, первое, второе и более высокие приближения. Так как, однако, для наших целей достаточно первого приближения, то мы будем представлять ψ_n и E_n в виде

$$\psi_n = \psi_n^0 + \varepsilon \psi_n', \quad (85.4)$$

$$E_n = E_n^0 + \varepsilon E_n'. \quad (85.5)$$

Подставим их в возмущенное уравнение Шредингера (85.3), учитывая вид оператора \hat{H} :

$$(\hat{H}^0 + \varepsilon \hat{U}')(\psi_n^0 + \varepsilon \psi_n') = (E_n^0 + \varepsilon E_n')(\psi_n^0 + \varepsilon \psi_n').$$

Производя указанные действия, получаем

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 + \varepsilon \hat{H}^0 \psi_n' + \varepsilon \hat{U}' \psi_n^0 + \varepsilon^2 \psi_n' \hat{U}' = E_n^0 \psi_n^0 + \varepsilon E_n' \psi_n^0 + \varepsilon E_n' \psi_n' + \varepsilon^2 E_n' \psi_n'.$$

Здесь мы можем прежде всего отбросить члены, содержащие ε^2 , как соответствующие приближению более высокого порядка. Далее, вследствие (85.2) можно зачеркнуть также первый член слева и первый член справа. Остающееся уравнение перепишем в виде

$$(\hat{H}^0 - E_n^0) \psi_n' = (E_n' - \hat{U}') \psi_n^0. \quad (85.6)$$

Мы получили *неоднородное* уравнение, в котором левая часть имеет тот же вид, что и (85.2), но в правой части нам неизвестно значение E_n' . Для отыскания его воспользуемся следующей важной теоремой: чтобы неоднородное уравнение вида (85.6) было вообще разрешимо, т. е. имело непрерывное решение, необходимо, чтобы его правая часть была ортогональна к решению соответствующего однородного уравнения

$$(\hat{H}^0 - E_n^0) \psi = 0,$$

т. е. к ψ_n^0 .

Для доказательства воспользуемся самосопряженностью оператора энергии. Умножаем обе части (85.6) слева на ψ_n^{0*} и интегрируем по всему пространству:

$$\int \psi_n^{0*} (\hat{H}^0 - E_n^0) \psi_n' d\tau = \int \psi_n^{0*} (E_n' - \hat{U}') \psi_n^0 d\tau.$$

Пользуясь самосопряженностью \hat{H}^0 , преобразуем левую часть так:

$$\begin{aligned} \int \psi_n^{0*} (\hat{H}^0 - E_n^0) \psi_n' d\tau &= \int \psi_n^{0*} \hat{H}^0 \psi_n' d\tau - E_n^0 \int \psi_n^{0*} \psi_n' d\tau = \\ &= \int (\hat{H}^0 \psi_n^0)^* \psi_n' d\tau - E_n^0 \int \psi_n^{0*} \psi_n' d\tau = \\ &= E_n^0 \int \psi_n^{0*} \psi_n' d\tau - E_n^0 \int \psi_n^{0*} \psi_n' d\tau = 0. \end{aligned}$$

Итак, мы получили

$$\int \psi_n^{0*} (E'_n - \hat{U}') \psi_n^0 d\tau = 0,$$

что и требовалось доказать. Предполагая, что функция ψ_n^0 нормирована, находим

$$E'_n = \int \psi_n^{0*} \hat{U}' \psi_n^0 d\tau. \quad (85.7)$$

Но правая часть (85.7) есть не что иное, как квантовое среднее значение (см. § 63) возмущающего потенциала, *усредненного по соответствующему невозмущенному состоянию*. Таким образом, зная уровни энергии и собственные функции невозмущенного состояния, можно вычислить в первом приближении возмущенные уровни

$$E_n = E_n^0 + e \int \psi_n^{0*} \hat{U}' \psi_n^0 d\tau. \quad (85.8)$$

Для вычисления первого приближения собственных функций возмущенного состояния поступаем следующим образом. В неоднородном уравнении

$$(\hat{H}^0 - E_n^0) \psi'_n = (E'_n - \hat{U}') \psi_n^0 \quad (85.6)$$

разлагаем функцию ψ'_n по ортогональным функциям $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_l^0, \dots$ невозмущенного состояния

$$\psi'_n = \sum_k a_k \psi_k^0; \quad (85.9)$$

подставляем в (85.6) и, замечая, что вследствие (85.2)

$$\hat{H}^0 \sum_k a_k \psi_k^0 = \sum_k a_k \hat{H}^0 \psi_k^0 = \sum_k a_k E_k^0 \psi_k^0,$$

получаем

$$\sum_k a_k (E_k^0 - E_n^0) \psi_k^0 = (E'_n - \hat{U}') \psi_n^0;$$

умножаем обе части на ψ_m^{0*} , интегрируем и, принимая во внимание, что

$$\int \psi_m^{0*} \psi_k^0 d\tau = \delta_{mk},$$

получаем

$$a_m (E_m^0 - E_n^0) = - \int \psi_m^{0*} \hat{U}' \psi_n^0 d\tau, \quad (85.10)$$

откуда

$$a_m = - \frac{\int \psi_m^{0*} \hat{U}' \psi_n^0 d\tau}{E_m^0 - E_n^0}. \quad (85.11)$$

Эта формула позволяет вычислить все коэффициенты ряда (85.9), за исключением a_n (случай $m = n$). При $m = n$ знаменатель в (85.11) обращается в нуль, но и числитель по (85.10) равен нулю, так что коэффициент a_n неопределенный. Этой неопределенностью можно, однако, воспользоваться для нормирования возмущенной функции *).

§ 86. Нормальное состояние атома гелия

Воспользуемся теперь теорией возмущений для решения задачи о нормальном состоянии атома гелия и подобных ему ионов. В общем виде задача об атоме гелия будет рассмотрена в § 87, так как возбужденные состояния гелия характеризуются обменным вырождением, с которым мы познакомились в § 81. В § 84 мы видели, что при учете взаимодействия электронов потенциальная энергия гелия и подобных ему ионов равна

$$U = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (84.3)$$

Соответствующий этой потенциальной энергии оператор энергии есть

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (86.1)$$

а уравнение Шредингера с этим оператором таково:

$$(\Delta_1 + \Delta_2)\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{e_1} + \frac{Ze^2}{e_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = 0, \quad (86.2)$$

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

(по поводу обозначений см. § 84). Если отбросить здесь член, соответствующий энергии взаимодействия электронов e^2/r_{12} , то остающееся уравнение Шредингера разделяется (см. § 84), и мы получаем для каждого электрона уравнение вида

$$\Delta\psi_k + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_k + \frac{Ze^2}{r_k} \right) \psi_k = 0, \quad k = 1, 2. \quad (86.3)$$

Это рассмотренное в § 59 уравнение Шредингера для кеплеровой задачи. Его собственные значения и собственные функции нам известны. В частности, для нормального состояния ($n = 1$) формула (59.21) дает

$$E_1 = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}. \quad (86.4)$$

*) Нетрудно показать, что для этого следует положить $a_n = 0$. (Прим. ред.)

Нормальное состояние есть состояние $1s$; его собственная функция (§ 59) есть

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} e^{-\sigma}, \quad (86.5)$$

где

$$\sigma = \frac{Z}{a_1} r.$$

Энергия всей системы равна сумме энергий частей

$$E_0 = 2E_1 = -\frac{mZ^2e^4}{\hbar^2}, \quad (86.6)$$

а собственная функция равна произведению функций ψ_{1s} при $r = r_1$ и $r = r_2$

$$\psi = \frac{Z^3}{\pi a_1^3} e^{-\frac{Z}{a_1} r_1} e^{-\frac{Z}{a_1} r_2}. \quad (86.7)$$

Вводя удобное для дальнейших вычислений обозначение

$$\rho = \frac{2Z}{a_1} r, \quad (86.8)$$

представим (86.7) в виде

$$\psi = \frac{Z^3}{\pi a_1^3} e^{-\frac{\rho_1}{2}} e^{-\frac{\rho_2}{2}} \quad (86.9)$$

Итак, в нулевом приближении наша задача полностью решена.

Для решения задачи в первом приближении будем рассматривать потенциальную энергию взаимодействия электронов e^2/r_{12} как возмущение. Мы увидим, что хотя этот возмущающий член в данном случае не может считаться малым, результат в первом приближении получается удовлетворительный. Согласно § 85 [формула (85.7)] поправка к энергии в первом приближении равна среднему значению возмущающего члена, усредненному по невозмущенному состоянию, т. е.

$$E' = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\psi|^2 d\tau,$$

где элемент объема шестимерного пространства $d\tau$ в сферических координатах равен

$$d\tau = r_1^2 \sin \vartheta_1 dr_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 r_2^2 \sin \vartheta_2 dr_2 d\vartheta_2 d\varphi_2. \quad (86.10)$$

Для вычисления будем пользоваться вместо r_k переменными ρ_k , построенными соответственно формуле (86.8):

$$r_{12} = \frac{a_1}{2Z} \rho_{12}, \quad r_1 = \frac{a_1}{2Z} \rho_1, \quad r_2 = \frac{a_1}{2Z} \rho_2,$$

$$d\tau = \left(\frac{a_1}{2Z} \right)^6 \rho_1^2 \sin \vartheta_1 d\rho_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \rho_2^2 \sin \vartheta_2 d\rho_2 d\vartheta_2 d\varphi_2.$$

Мы получим тогда

$$E' = \frac{Ze^2}{2^5\pi^2 a_1} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^{-(\rho_1+\rho_2)}}{\rho_{12}} \rho_1^2 d\rho_1 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \rho_2^2 d\rho_2 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2. \quad (86.11)$$

Входящий в эту формулу шестикратный интеграл равен $20\pi^2$ *). Мы получаем таким образом [значение a_1 см. (58.10)]

$$E' = \frac{Ze^2}{2^5\pi^2 a_1} \cdot 20\pi^2 = \frac{Ze^2}{2a_1} \cdot \frac{5}{4} = \frac{5}{4} \cdot \frac{mZe^4}{2\hbar^2} = \frac{5}{4} ZE_H, \quad (86.12)$$

где E_H — энергия первого водородного уровня [см. (59.21) при $Z=1$ и $n=1$]. Итак, энергия нормального состояния гелия в первом приближении равна

$$E = E_0 + E' = - \left(2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} - \frac{5}{4} Z \frac{me^4}{2\hbar^2} \right) = - \left(2Z^2 - \frac{5}{4} Z \right) E_H. \quad (86.13)$$

Величина E_H известна:

$$E_H = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13,60 \text{ эВ.}$$

Поэтому (86.13) дает возможность вычислить энергию первого уровня гелия ($Z=2$) или подобных ему ионов ($Z=3, 4, \dots$). Эта энергия, взятая со знаком плюс, очевидно, равна энергии полной ионизации атома в нормальном состоянии.

Таблица VII

Наблюдаемые и вычисленные значения энергии ионизации
нейтрального гелия и подобных ему ионов

	$-E_{\text{эксп}}$	$-E_0$	$-(E_0 + E')$	Δ_0	Δ'	Δ'/Δ_0
He	78,62	108,24	74,42	29,62	—4,20	0,142
Li ⁺	197,14	243,54	192,80	46,40	—4,34	0,094
Be ⁺⁺	369,96	432,96	365,31	63,00	—4,65	0,074
B ⁺⁺⁺	596,4	676,50	591,94	80,1	—4,46	0,056
C ⁺⁺⁺⁺	876,2	974,16	872,69	97,96	—3,51	0,036

В табл. VII приведены данные, позволяющие произвести сравнение с результатами эксперимента и вместе с тем оценить роль поправки первого приближения. Все энергии в таблице выражены в электрон-вольтах: $E_{\text{эксп}}$ — экспериментально найденная величина энергии ионизации; E_0 — результат нулевого приближения; $(E_0 + E')$ — результат первого приближения; Δ_0 и

*) См. Приложение II в конце книги.

Δ' — разности между экспериментальными данными и соответственно нулевым и первым приближениями; Δ'/Δ_0 — отношение разностей.

Из таблицы видно, что абсолютная величина Δ' — ошибки первого приближения — остается приблизительно постоянной. Но так как величина ионизационного потенциала возрастает, то относительная ошибка убывает: для He она составляет около 5 %, для Li^+ она падает уже до 2,2 %, а для C^{++++} — доходит до 0,4 %. Замечательно, что такой удовлетворительный результат получается несмотря на то, что возмущение, обусловленное взаимодействием электронов, отнюдь не может считаться малым по сравнению со взаимодействием каждого электрона с ядром. Вопрос об оценке точности, даваемой теорией возмущений, и об условиях ее применимости рассматривается в специальных руководствах по квантовой механике.

Заметим в заключение, что теория возмущений далеко не всегда дает удовлетворительные результаты и не всегда применима. Задача о движении большого числа электронов сложного атома вообще до крайности сложна. В атоме рутидия 37 электронов, в атоме цезия — 55 электронов, взаимодействующих между собой. Если тем не менее оказалось возможным произвести расчеты и таких атомов с точностью, удовлетворяющей высоким требованиям спектроскопии, то потому только, что удалось разработать превосходные приближенные методы вычисления. В этом отношении особенно важными являются работы советского ученого В. А. Фока, однако относящиеся сюда вопросы далеко выходят за рамки данной книги *).

§ 87. Проблема гелия. Общий случай

В § 86 мы уже рассмотрели нормальное состояние гелия в качестве примера применения теории возмущений при отсутствии вырождения. Здесь мы рассмотрим задачу об атоме гелия в общем случае, когда его электроны могут находиться в любых состояниях. Уравнение Шредингера для атома гелия и подобных ему ионов такого (см. § 86, уравнение (86.2)):

$$\Delta_1\psi + \Delta_2\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = 0. \quad (87.1)$$

Здесь Δ_1 и Δ_2 — трехмерные операторы Лапласа, действующие соответственно на координаты первого и второго электронов; заряд ядра мы полагаем равным вообще $+Ze$ для того, чтобы решение было пригодно не только для случая нейтрального

*) См. Фок В. А. Многоэлектронная задача квантовой механики и строение атома. Юбилейный сборник Академии наук СССР, ч. I, стр. 255, АН СССР, 1947.

гелия ($Z=2$), но и подобных ему ионов; e^2/r_{12} есть энергия взаимодействия электронов (электростатическое отталкивание).

Начальные этапы решения задачи нам уже известны. Уравнение (87.1) не разделяется, так как этому препятствует член e^2/r_{12} . Поэтому нужно применить теорию возмущений. В нулевом приближении отбрасываем потенциальную энергию взаимодействия e^2/r_{12} и получаем уравнение, совершенно симметричное относительно координат обоих электронов:

$$\Delta_1\psi + \Delta_2\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E^0 + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} \right) \psi = 0. \quad (87.2)$$

Поэтому здесь, как и следовало ожидать, применимы все результаты предыдущего параграфа. Для разделения уравнения (87.2) ищем решение в виде произведения двух функций

$$u = \psi_i(1)\psi_k(2), \quad (87.3)$$

где цифрами 1 и 2 обозначены совокупности всех координат каждого электрона. Подставив это решение в уравнение (87.2), разделяем его на два уравнения, каждое из которых представляет собой уравнение Шредингера кеплеровой задачи, написанное для двух различных стационарных состояний — 1-го и k -го [разумеется, эти состояния мы выбрали совершенно произвольно]. Поэтому функции $\psi_i(1)$ и $\psi_k(2)$ — уже известные собственные функции кеплеровой задачи (§ 59), так что собственная функция u нулевого приближения известна. То же относится к собственным значениям энергии

$$E^0 = E_i^0 + E_k^0,$$

E_i^0 и E_k^0 — бальмеровы уровни энергии одноэлектронной задачи.

По причинам, подробно выясненным в § 81, уровни энергии E^0 вырождены вследствие тождественности электронов. В нулевом приближении, кроме этого обменного вырождения, имеется еще известное нам из решения кеплеровой задачи вырождение относительно угловых координат (§ 60). Однако это последнее вырождение нас здесь интересовать не будет, и мы его не учитываем.

Ввиду двукратного вырождения собственному значению E^0 соответствует не только собственная функция u , но и функция

$$v = \psi_i(2)\psi_k(1), \quad (87.4)$$

а также любая линейная комбинация (87.3) и (87.4)

$$w = \alpha u + \beta v. \quad (87.5)$$

В качестве упражнения легко показать, что в шестимерном пространстве функции (87.3) и (87.4) ортогональны друг к другу. Мы предположим, кроме того, что они нормированы к 1,

Мы встречаемся здесь, однако, со следующим затруднением. Теория возмущений должна давать в качестве первого приближения такие собственные функции, которые при устремлении к нулю возмущения должны непрерывно переходить в функции нулевого приближения.

Однако одному и тому же собственному значению энергии соответствует бесконечное множество собственных функций до тех пор, пока коэффициенты α и β в (87.5) произвольны. Поэтому сначала остается неизвестным, какие же из функций (87.5) следует взять в качестве нулевого приближения. Мы увидим, однако, что это затруднение в теории возмущений с учетом вырождения преодолевается и автоматически получаются правильные функции нулевого приближения, обладающие также необходимыми свойствами симметрии.

Положим

$$\psi = \omega + \varphi, \quad E = E^0 + \varepsilon \quad (87.6)$$

и введем обозначение

$$\eta = \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (87.7)$$

Подставляя эти выражения в (87.1), учитывая (87.2) и пренебрегая произведениями малых величин ε , η , φ , получим неоднородное уравнение для φ :

$$\Delta_1 \varphi + \Delta_2 \varphi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E^0 + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} \right) \varphi = \frac{2m}{\hbar^2} (\eta - \varepsilon) \omega. \quad (87.8)$$

Соответствующее ему однородное уравнение совпадает с уравнением нулевого приближения (87.2) и удовлетворяется функциями u и v .

Воспользуемся теперь теоремой о неоднородных уравнениях, доказанной в § 85. Применительно к данному случаю она формулируется так: чтобы неоднородное уравнение имело ненулевое решение, его правая часть должна быть ортогональна к обоим вырожденным решениям однородного уравнения. Это дает нам два соотношения:

$$\begin{aligned} \int u^* (\eta - \varepsilon) \omega \, d\tau &= 0, \\ \int v^* (\eta - \varepsilon) \omega \, d\tau &= 0, \end{aligned} \quad (87.9)$$

где $d\tau$ — элемент объема шестимерного конфигурационного пространства:

$$d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2.$$

Подставив в (87.9) выражение $w = \alpha u + \beta v$, получим два соотношения, из которых можно определить α и β :

$$\begin{aligned}\alpha \int u^*(\eta - \varepsilon) u d\tau + \beta \int u^*(\eta - \varepsilon) v d\tau &= 0, \\ \alpha \int v^*(\eta - \varepsilon) u d\tau + \beta \int v^*(\eta - \varepsilon) v d\tau &= 0.\end{aligned}\quad (87.10)$$

Функции u и v , как сказано выше, ортогональны и нормированы. Это дает три условия:

$$\begin{aligned}\int u^* v d\tau &= 0, \\ \int u^* u d\tau &= 1, \\ \int v^* v d\tau &= 1.\end{aligned}\quad (87.11)$$

Пользуясь этим и принимая во внимание, что ε как постоянная может быть вынесена за знак интеграла, можно упростить соотношения (87.10). Имеем, например,

$$\begin{aligned}\alpha \int u^*(\eta - \varepsilon) u d\tau + \beta \int u^*(\eta - \varepsilon) v d\tau &= \\ &= \alpha \left(\int u^* \eta u d\tau - \varepsilon \right) + \beta \int u^* \eta v d\tau.\end{aligned}\quad (87.12)$$

Введем обозначения

$$\begin{aligned}\int u^* \eta u d\tau &= \varepsilon_{11}, \quad \int u^* \eta v d\tau = \varepsilon_{12}, \\ \int v^* \eta v d\tau &= \varepsilon_{22}, \quad \int v^* \eta u d\tau = \varepsilon_{21}.\end{aligned}\quad (87.13)$$

Тогда, принимая во внимание (87.11) и (87.12), мы приведем (87.10) к виду

$$\begin{aligned}\alpha (\varepsilon_{11} - \varepsilon) + \beta \varepsilon_{12} &= 0; \\ \alpha \varepsilon_{21} + \beta (\varepsilon_{22} - \varepsilon) &= 0.\end{aligned}\quad (87.14)$$

Эти уравнения образуют систему линейных однородных уравнений относительно α и β . Для того чтобы они имели решение, отличное от нуля, требуется равенство нулю определителя

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.\quad (87.15)$$

Рассматривая выражения (87.13), нетрудно показать, что имеют место попарные равенства $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$, $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$. Действительно, функции u и v получаются друг из друга путем перестановки положений электронов; они симметричны относительно координат обоих электронов. Также и $\eta = e^2/r_{12}$ симметрична относи-

тельно координат обоих электронов. Поскольку при интегрировании по $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$ оба электрона одинаково принимаются во внимание, и интегрирование выполняется в обоих случаях по всем возможным значениям координат, ϵ_{11} и ϵ_{22} , а также ϵ_{12} и ϵ_{21} отличаются друг от друга только обозначением переменных, а потому и соответственно равны друг другу. Имея это в виду и раскрывая определитель (87.15), получаем

$$(\epsilon_{11} - \epsilon)^2 - \epsilon_{12}^2 = 0,$$

откуда

$$\epsilon_{11} - \epsilon = \pm \epsilon_{12}. \quad (87.16)$$

Подставляя это в первое из уравнений (87.14), находим

$$\alpha \pm \beta = 0$$

и, следовательно,

$$\omega = \alpha(u \pm v) = \alpha\{\psi_i(1)\psi_k(2) \pm \psi_i(2)\psi_k(1)\}.$$

Коэффициент α легко определить теперь из условия нормирования ω

$$1 = \int \omega^* \cdot \omega d\tau = 2\alpha^2,$$

откуда $\alpha = 1/\sqrt{2}$. Итак,

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{2}}(u \pm v),$$

или, выписывая отдельно каждую из двух комбинаций,

$$\omega_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_i(1)\psi_k(2) + \psi_i(2)\psi_k(1)\}, \quad (87.17)$$

$$\omega_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_i(1)\psi_k(2) - \psi_i(2)\psi_k(1)\}. \quad (87.18)$$

Эти две функции и являются правильно выбранными функциями нулевого приближения в том смысле, что функции первого приближения непрерывно примыкают к функциям (87.17) и (87.18).

Мы видим далее, что найденные собственные функции обладают и требуемыми свойствами симметрии. В самом деле, функция ω_S (87.17) при перестановке частиц не меняется — она симметрична, а функция ω_A (87.18) при перестановке частиц меняет свой знак — она антисимметрична. Обе функции удовлетворяют принципу тождественности микрочастиц.

Мы можем найти теперь и собственные значения энергии, соответствующие полученным двум собственным функциям ω_S и ω_A . Так как $E = E^0 + \epsilon$, то, принимая во внимание (87.16), имеем

$$E = E^0 + \epsilon_{11} \mp \epsilon_{12} = (E_1^0 + E_k^0) + \epsilon_{11} \pm \epsilon_{12}$$

или в соответствии с функциями ψ_S и ψ_A

$$E_S = E_i^0 + E_k^0 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{12}, \quad (87.19)$$

$$E_A = E_i^0 + E_k^0 + \varepsilon_{11} - \varepsilon_{12}. \quad (87.20)$$

Подводя итог проделанным вычислениям, мы видим, что при учете взаимодействия электронов e^2/r_{12} теория возмущений автоматически приводит к двум собственным функциям — симметричной и антисимметричной, которым соответствуют два *различных* собственных значения, т. е. вырождение снимается.

§ 88. Энергия в первом приближении

Обратимся теперь к значениям энергии первого приближения E_S и E_A . Формулы (87.19) и (87.20) показывают, что E_S и E_A отличаются от энергии нулевого приближения $E^0 = E_i^0 + E_k^0$ двумя слагаемыми ε_{11} и ε_{12} . Установим их физический смысл. Первое слагаемое ε_{11} можно написать в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \int \psi_i^*(1) \psi_k^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_k(2) d\tau = \\ &= \iint \frac{e \psi_i^*(1) \psi_i(1) \cdot e \psi_k^*(2) \psi_k(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (88.1) \\ d\tau_1 &= dx_1 dy_1 dz_1, \quad d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2. \end{aligned}$$

Но $e \psi_i^*(1) \psi_i(1) = \rho_1$ и $e \psi_k^*(2) \psi_k(2) = \rho_2$ суть плотности зарядов обоих электронов, распределенных по всему пространству (см. § 59). Поэтому выражение ε_{11} , написанное в виде

$$\varepsilon_{11} = \iint \frac{\rho_1 \rho_2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (88.2)$$

можно рассматривать как энергию кулоновского взаимодействия обоих электронов, «размазанных» по всему пространству. Интеграл, получаемый из (88.1), если зачеркнуть в нем e^2 , называется *кулоновским* и обозначается через C :

$$C = \iint \frac{d\tau}{r_{12}} \psi_i^*(1) \psi_i(1) \psi_k^*(2) \psi_k(2). \quad (88.3)$$

Интеграл ε_{12} , однако, своеобразен. Его можно написать в виде

$$\varepsilon_{12} = \iint \frac{e \psi_i^*(1) \psi_k(1) \cdot e \psi_i(2) \psi_k^*(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \iint \frac{\rho_{ik}^{(1)} \rho_{ik}^{*(2)}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (88.4)$$

где $\rho_{ik}^{(1)}$ и $\rho_{ik}^{*(2)}$ равны

$$\rho_{ik}^{(1)} = e \psi_i^*(1) \psi_k(1), \quad \rho_{ik}^{*(2)} = e \psi_i(2) \psi_k^*(2).$$

Здесь $\rho_{1k}^{(1)}$ и $\rho_{1k}^{(2)}$ можно рассматривать так же, как плотности зарядов, вычисленные, однако, для таких состояний, когда каждый электрон как будто находится отчасти на i -м, отчасти на k -м уровне. Энергия ϵ_{12} поэтому не поддается наглядному истолкованию. Интеграл

$$A = \int \frac{d\tau}{r_{12}} \psi_i^*(1) \psi_k(1) \psi_i(2) \psi_k^*(2) \quad (88.5)$$

называется *обменным*. Будучи умножен на e^2 , он приобретает размерность энергии, которая также называется *обменной*. Название это происходит от того, что, желая дать наглядную картину возникновения энергии ϵ_{12} , часто говорят, что электроны, из которых один находится на первом уровне, а другой на k -м (или вообще на разных уровнях), непрерывно обмениваются местами.

На самом деле смысл интеграла A иной. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим подробнее физическое значение члена $e^2 A$, т. е. «обменной» энергии. Согласно теории возмущений поправка к энергии нулевого приближения равна среднему значению возмущающего члена, усредненному по невозмущенному состоянию. Возмущением в данном случае является *кулоновская* потенциальная энергия взаимодействия обоих электронов, но невозмущенное состояние для удовлетворения принципа тождественности электронов должно описываться симметричной или антисимметричной линейной комбинацией

$$\omega_{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_i(1) \psi_k(2) \pm \psi_i(2) \psi_k(1) \}. \quad (87.17-18)$$

Найдем теперь интересующее нас среднее значение кулоновской потенциальной энергии

$$\left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) = \int \omega_{S,A} \frac{e^2}{r_{12}} \omega_{S,A}^* d\tau. \quad (88.6)$$

Вычислим $\omega_{S,A} \cdot \omega_{S,A}^*$:

$$\begin{aligned} \omega_{S,A} \cdot \omega_{S,A}^* &= \frac{1}{2} \{ \psi_i(1) \psi_k(2) \pm \\ &\quad \pm \psi_i(2) \psi_k(1) \} \cdot \{ \psi_i^*(1) \psi_k^*(2) \pm \psi_i^*(2) \psi_k^*(1) \} = \\ &= \frac{1}{2} \{ | \psi_i(1) \psi_k(2) |^2 + | \psi_i(2) \psi_k(1) |^2 \pm \psi_i^*(1) \psi_k(1) \cdot \psi_k^*(2) \psi_i(2) \pm \\ &\quad \pm \psi_i(1) \psi_k^*(1) \cdot \psi_i^*(2) \psi_k(2) \}. \end{aligned} \quad (88.7)$$

Так как в (88.6) интегрирование производится по $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$, то на основании сказанного на стр. 339 по поводу ϵ_{11} и ϵ_{22} при подстановке (88.7) в (88.6) первые два члена равны друг другу; также и последние два члена между собой равны. Поэтому, со-

крашая на 2 и принимая во внимание обозначения (88.3) и (88.5), найдем

$$\left(\overline{\frac{e^2}{r_{12}}}\right) = e^2(C \pm A). \quad (88.8)$$

Это показывает, что обменный член появляется только вследствие того, что мы пользуемся функциями ψ_S и ψ_A для удовлетворения принципа тождественности одинаковых микрочастиц. Поясним это подробнее. Предположим сначала, что состояние нашей системы двух электронов таково, что их волновые функции не перекрываются. Это означает, что ψ_1 имеет максимальное значение там, где ψ_2 практически равна нулю, и наоборот. Легко видеть, что в этом случае

$$\psi_i^*(1) \psi_k(1) \cong \psi_k^*(1) \psi_i(1) \cong 0,$$

$$\psi_i^*(2) \psi_k(2) \cong \psi_k^*(2) \psi_i(2) \cong 0,$$

и в выражении для плотности вероятности (88.7) исчезают последние два члена, т. е. именно те члены, которым соответствует обменная часть добавочной энергии. Таким образом, в результате интегрирования мы получим при этом условии только первый член суммы, т. е. только обычную кулоновскую энергию:

$$\left(\overline{\frac{e^2}{r_{12}}}\right) = e^2 C.$$

Итак, мы убеждаемся вновь, что появление обменного интеграла и соответствующего ему обменного члена в выражении энергии есть прямое следствие принципа тождественности одинаковых частиц.

Подчеркнем поэтому еще раз, что поправка первого приближения к энергии, выражаемая алгебраической суммой

$$e^2(C \pm A),$$

есть среднее значение *кулоновской* энергии взаимодействия, вычисленное по законам квантовой механики. Поэтому утверждение о существовании особой «обменной» энергии неправильно. Никакой специфической обменной энергии не существует: добавочная энергия (88.8), представляемая суммой двух членов, есть энергия электростатического взаимодействия электронов, вычисляемая по законам квантовой (а не классической) механики.

Тем не менее «обменный» член суммы $e^2 A$ характерен потому, что именно в нем проявляются *квантовые* свойства микрочастиц. По этой причине разделение средней кулоновской энергии $\overline{e^2/r_{12}}$ на собственно кулоновскую и обменную части оказалось плодотворным для объяснения ряда физических явлений.

Так, например, оказалось, что обменными взаимодействиями электронов объясняются явления ферромагнетизма *).

Следует, впрочем, иметь в виду, что обменный интеграл по-является не только при усреднении кулоновских взаимодействий, но и любых других взаимодействий. В самом деле, если потенциальная энергия взаимодействия есть U_{12} , то каково бы ни было ее происхождение, усреднение по симметричным и антисимметричным собственным функциям $\int \psi_{S,A}^* U_{12} \psi_{S,A} d\tau$ обязательно приведет к члену, содержащему обменный интеграл. Таким образом, оказывается, например, что, хотя силы, связывающие элементарные частицы в атомном ядре, не являются электрическими, их характерные свойства (так называемое насыщение) могут быть объяснены именно обменным эффектом.

Формулы (87.19) и (87.20) показывают, что в одном из состояний — симметричном — обменный член входит со знаком плюс, а в другом — антисимметричном — со знаком минус. Можно, кроме того, показать, что он всегда (т. е. при любом k) положителен. Из этого следует, что антисимметричное состояние лежит ниже, т. е. является более устойчивым, нежели симметричное. Мерой этой устойчивости как раз является «обменная» часть энергии ε_{12} .

Вернемся, однако, к атому гелия. Мы убедились в том, что в результате взаимодействия его электронов возникают два состояния, заметно различающиеся своей энергией. Нам еще нужно объяснить существование двух различных по своему характеру последовательностей его уровней — синглетных и триплетных. В этом объяснении существенную роль играет учет спинов электронов, что мы до сих пор оставляли без внимания.

У п р а ж н е н и е. Обменная энергия двух электронов, из которых один находится в состоянии $1s$, а другой — $2p$, равна $0,136R$ см⁻¹, где R — постоянная Ридберга. Выразить эту энергию в эргах и электрон-вольтах и сравнить:

а) с энергией магнитных взаимодействий спинов электронов, рассматривая электроны как магнитные диполи, находящиеся на расстоянии 10^{-8} см;

б) с энергией магнитных взаимодействий спин-орбитальный момент, выражаемый формулой (74.5).

Убедиться таким образом в большой величине обменной энергии в сравнении с энергией магнитных взаимодействий.

§ 89. Синглетные и триплетные состояния гелия

Обратимся теперь к подробному рассмотрению атома гелия с точки зрения принципа Паули. Это рассмотрение, с одной стороны, пояснит общие соображения, развитые в предшествующем параграфе, а с другой — позволит понять причину указанного

*) См., например: Давыдов А. С. Теория твердого тела. — М.: Наука, 1976; Свирский М. С. Электронная теория вещества. — М.: Просвещение, 1980.

в § 83 факта существования у гелия двух некомбинирующихся систем термов — синглетных и триплетных.

Как уже было указано, полная собственная функция является произведением координатных (иначе говоря, орбитальных) и спиновых функций. Начнем с отыскания симметричных и антисимметричных *спиновых* функций системы двух электронов. Каждый электрон в отношении спина может находиться в двух состояниях: с проекцией, параллельной полю, $\sigma_z = +\frac{1}{2}\hbar$, и с проекцией, антипараллельной полю, $\sigma_z = -\frac{1}{2}\hbar$. Будем обозначать спиновую функцию в первом случае χ^+ , во втором — через χ^- . В случае двух электронов мы имеем следующие возможности взаимной ориентации проекции спинов:

$$\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow;$$

им соответствуют следующие функции:

$$\chi^+(1)\chi^+(2), \chi^+(1)\chi^-(2), \chi^-(1)\chi^+(2), \chi^-(1)\chi^-(2).$$

Из них можно составить четыре комбинации, удовлетворяющие требованию симметрии (значок S) или антисимметрии (значок A):

$$\left. \begin{aligned} \chi_S^{(1)} &= \chi^+(1)\chi^+(2), \\ \chi_S^{(2)} &= \chi^+(1)\chi^-(2) + \chi^-(1)\chi^+(2), \\ \chi_S^{(3)} &= \chi^-(1)\chi^-(2), \\ \chi_A &= \chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^-(1)\chi^+(2). \end{aligned} \right\} \quad (89.1)$$

Из этих четырех функций три симметричные ($\chi_S^{(1)}$, $\chi_S^{(2)}$, $\chi_S^{(3)}$) и одна антисимметричная (χ_A). Для получения полных функций составим произведения координатных (орбитальных) функций ψ_S и ψ_A на каждую из спиновых функций (89.1). Таких произведений будет, очевидно, восемь:

- | | |
|---|---|
| 1. $\psi_S\chi_S^{(1)}$ — симметричная. | 5. $\psi_A\chi_S^{(1)}$ — антисимметричная. |
| 2. $\psi_S\chi_S^{(2)}$ » | 6. $\psi_A\chi_S^{(2)}$ » |
| 3. $\psi_S\chi_S^{(3)}$ » | 7. $\psi_A\chi_S^{(3)}$ » |
| 4. $\psi_S\chi_A$ — антисимметричная. | 8. $\psi_A\chi_A$ — симметричная. |

Итак, из восьми функций четыре симметричны (1—3 и 8) и соответствующие им состояния не осуществляются; остальные четыре (4—7) антисимметричны, и нам нужно теперь разобрать, какие же состояния описываются этими антисимметричными функциями. Заметим прежде всего, что из четырех антисимметричных функций функция (4) есть произведение симметричной

орбитальной функции ψ_S на антисимметричную спиновую χ_A , функции же (5), (6) и (7) суть произведения антисимметричной орбитальной функции ψ_A на три симметричные спиновые $\chi_S^{(1-3)}$.

Выпишем теперь в явном виде эти четыре антисимметричные функции. Они таковы:

$$4. \psi_S \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_i(1) \psi_k(2) + \psi_i(2) \psi_k(1) \} \{ \chi^+(1) \chi^-(2) - \chi^+(2) \chi^-(1) \}.$$

$$5. \psi_A \chi_S^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_i(1) \psi_k(2) - \psi_i(2) \psi_k(1) \} \chi^+(1) \chi^+(2).$$

$$6. \psi_A \chi_S^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_i(1) \psi_k(2) - \psi_i(2) \psi_k(1) \} \{ \chi^+(1) \chi^-(2) + \chi^+(2) \chi^-(1) \}.$$

$$7. \psi_A \chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_i(1) \psi_k(2) - \psi_i(2) \psi_k(1) \} \chi^-(1) \chi^-(2).$$

Рассмотрим сначала три последние функции. Функции (5) соответствует комбинация спинов $\uparrow\uparrow$; сумма проекций

$$m_{sz}^{(1)} + m_{sz}^{(2)} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1;$$

аналогично для функции (7) сумма проекций равна -1 ; для функции (6) $m_{sz}^{(1)} + m_{sz}^{(2)} = 0$. Очевидно, что в состояниях, описываемых функциями (5) и (7), полное квантовое число спина $S_1 + S_2 = S$ равно единице. Но у нас есть все основания считать, что и в состоянии (6) полное квантовое число S также равно единице. В самом деле, это состояние характеризуется той же симметрией как в отношении орбитальной функции ψ_A , так и в отношении спиновой χ_S , что и состояния (5) и (7). Оно антисимметрично относительно координат положения и симметрично относительно «координат» спина. Поскольку в состоянии (5) проекция полного спина равна 1, в состоянии (7) — равна -1 , а состояние (6) обладает во всех отношениях той же симметрией, что и состояния (5) и (7), естественно считать, что отличие состояния (6) от состояния (5) и (7) состоит только в ориентации полного спина: его проекция на ось в состоянии (6) равна нулю. Итак, три состояния (5), (6) и (7) образуют одну группу, характеризуемую полным спиновым квантовым числом $S = 1$; это — триплетное состояние.

Что касается состояния (4), то для него остается только одна возможность: его полное квантовое число спина $S = S_1 + S_2$ должно равняться нулю; состояние (4) — синглетное.

Пойдем теперь дальше и рассмотрим конкретно различные возможные состояния двух электронов гелия. Пусть оба эти электрона будут электронами $1s$; это значит, что три квантовых

числа n, l, m_l у них одинаковые ($n = 1, l = 0, m_l = 0$). Состояние атома будет принадлежать к типу S , так как

$$L = l_1 + l_2 = 0,$$

но триплетное S -состояние невозможно; наши функции (5)–(7) обнаруживают это автоматически: при $i = k$ множители в первых скобках у функций (5), (6), (7) равны нулю, и сами функции поэтому равны нулю. Причина исключения триплетного состояния здесь легко может быть объяснена и наглядно. Это состояние противоречит принципу Паули: поскольку три квантовых числа у обоих электронов одинаковы, должны различаться четвертые квантовые числа, т. е. если $m_s^{(1)} = +1/2$, то $m_s^{(2)} = -1/2$, или наоборот. В том и другом случаях полное квантовое число спина есть нуль; состояние синглетное (мы можем его обозначить символом $1s1s^1S_0$). Опыт вполне подтверждает это. В самом деле, так как в состоянии 1S_0 полный механический (орбитальный плюс спиновый) момент равен нулю, то равен нулю и магнитный момент: атом гелия в нормальном состоянии должен быть диамагнитным и не обнаруживать зеемановского расщепления. Это подтверждается на опыте.

Пусть теперь один из электронов находится в состоянии $1s$, а другой — в состоянии $2s$. У таких электронов различаются главные квантовые числа, но квантовые числа l и m_l по-прежнему одинаковы и равны нулю. Обратимся к волновым функциям (4) и (7). Так как $i \neq k$, то отличны от нуля все четыре функции, т. е. осуществляется и синглетное состояние, и триплетное. Синглетное состояние есть $1s2s^1S_0$, но в триплетном состоянии полное квантовое число спина равно единице. С точки зрения наглядной формулировки принципа Паули возможность осуществления триплетного состояния, т. е. возможность совпадения квантовых чисел проекции спина, обусловлена тем, что *главные* квантовые числа у электронов различны, так что по одному из четырех квантовых чисел у обоих электронов заведомо различны. Итак, комбинации электронов $1s2s$ соответствуют два состояния $1s2s^1S_0$ и $1s2s^3S_1$. Триплетное состояние 3S_1 существенно отличается от синглетного 1S_0 не только своей энергией, но также и тем, что в триплетном состоянии атом гелия парамагнитен и обнаруживает зеемановское расщепление.

Несколько иначе обстоит дело в случае комбинации $1s2p$. Здесь также $i \neq k$, и потому, как и раньше, все четыре функции отличны от нуля. Кроме того, орбитальный момент не равен нулю, так как электрону $2p$ соответствует $l = 1$. Поэтому атом будет находиться в P -состоянии. Из четырех функций (1)–(4) функция (1) соответствует $S = 0$ и дает начало синглетному состоянию 1P_0 , а для трех остальных $S = 1$ и $m_s = +1, 0, -1$.

Поскольку теперь не равный нулю орбитальный момент выделяет преимущественное направление в пространстве, три состояния 3P_0 , 3P_1 и 3P_2 энергетически различны. Аналогичные рассуждения, очевидно, применимы для любой комбинации состояний электронов $1s3p$, $1s3d$ и т. д. Во всех случаях появляются две группы термов — простой терм и тройной (триплетный). Тем самым существование двух систем термов объяснено.

Состояния, в которых спины параллельны, называются *орто-состояниями*, а состояния с антипараллельными спинами — *пара-состояниями*. Таким образом, триплетное состояние есть ортосостояние (ортогелий), а синглетное — парасостояние (парагелий). Мы видели, однако, что в триплетном состоянии координатная часть собственной функции антисимметрична, а в синглетном — симметрична. Поэтому в выражение энергии взаимодействия

$$\left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) = e^2 (C \pm A) \quad (89.2)$$

обменный член входит со знаком минус в ортосостоянии и со знаком плюс в парасостоянии, откуда следует, что ортосостояния лежат ниже.

Рассмотрим теперь вопрос о вероятности переходов между триплетными и синглетными уровнями. В § 65 мы видели, что вероятность перехода между состояниями ψ_m и ψ_n зависит от матричных элементов x_{mn} , y_{mn} , z_{mn} , имеющих вид

$$x_{mn} = \int x \psi_m^* \psi_n d\tau.$$

Эти матричные элементы представляют собой квантовомеханические аналоги *дипольного момента*.

Для системы двух частиц матричный элемент есть

$$x_{mn} = \int (x_1 + x_2) \psi_m^* \psi_n d\tau, \quad d\tau = d\tau_1 d\tau_2,$$

так как электрический момент системы частиц равен сумме электрических моментов отдельных частиц.

Пусть одно из комбинирующихся состояний — синглетное, а другое — триплетное. Рассматривая формулы (4)–(7), мы убеждаемся в том, что часть собственной функции, зависящая только от координат положения, для синглетного состояния симметрична, а для триплетного — антисимметрична. Поэтому в данном случае

$$x_{mn} = \int (x_1 + x_2) \psi_S \psi_A d\tau.$$

Очевидно, что при перестановке электронов величина интеграла не должна измениться, так как перестановка равносильна про-

стой перемене порядка интегрирования. С другой стороны, при перестановке электронов произведение $\psi_S\psi_A$ меняет знак, так как функция ψ_S симметрична, а ψ_A антисимметрична. Оба требования могут быть удовлетворены только в том случае, когда интеграл равен нулю.

Аналогично можно показать, что и матричные элементы y_{mn} и z_{mn} равны нулю, а следовательно, равна нулю и вероятность перехода между синглетными и триплетными состояниями. Тем самым существование двух замкнутых систем серий объясняется вполне.

В заключение нужно еще указать причину, вследствие которой запрет комбинаций синглет — триплет (так называемый «запрет интеркомбинаций») допускает исключения. В качестве такого исключения можно указать слабую линию гелия 591,6 Å, возникающую при переходе $^3P_1 - ^1S_0$; в спектрах элементов второй группы менделеевской системы также имеются подобные интеркомбинационные линии $^3P_1 - ^1S_0$, причем у этих элементов они уже не слабы, но весьма интенсивны.

Возможность нарушения установленного выше запрета интеркомбинаций может быть объяснена, если при вычислении вероятности переходов учитывать не только координатные собственные функции, как это мы делали выше, но и спиновые. Развитее выше соображения строго применимы (для дипольного излучения) только в том случае, если взаимодействием между орбитальным и спиновым моментами можно пренебречь. Только при этом условии полная собственная функция, зависящая от трех координат положения и «координаты» спина, может быть представлена в виде произведения координатной функции на спиновую, а потому обращение в нуль вероятности перехода, рассчитанной с одними только координатными функциями, ведет к строгому запрету интеркомбинаций.

Но уже у гелия имеется слабое взаимодействие между спиновым и орбитальным моментами. Это взаимодействие возрастает по мере увеличения числа электронов в атоме. Поэтому вычисление вероятностей перехода с одними координатными собственными функциями не дает в этих случаях правил отбора, действующих абсолютно строго.

§ 90. Теория периодической системы Д. И. Менделеева

Обратимся теперь к рассмотрению теории периодической системы и начнем с краткой формулировки тех принципов, на которых эта теория основана.

1) Квантовые числа. Энергетическое состояние электрона в атоме по предыдущему характеризуется четырьмя кван-

товыми числами *). Мы знаем, однако, что в системе, состоящей из ядра и электронов, взаимодействующих по закону Кулона, в отсутствие поля все состояния с одинаковыми квантовыми числами n , l , j и различными m_l между собой совпадают (вырождение). Это вырождение исчезает в магнитном поле, причем в слабом поле каждый уровень с данным значением j распадается на $2j + 1$ подуровней (§ 78). Сильное же поле разрывает связь между векторами \mathbf{l} и \mathbf{S} (§ 79), так что квантовое число j теряет смысл, а состояние характеризуется системой квантовых чисел n , l , m_l , m_s . Для того чтобы учесть все возможные состояния, мы будем предполагать, что атом находится в магнитном поле и притом настолько сильном, что оно способно разорвать не только связи между моментами \mathbf{l}_i и \mathbf{S}_i каждого отдельного электрона, но и связи между векторами \mathbf{l}_i и \mathbf{S}_i различных электронов. Поэтому будем пользоваться системой квантовых чисел n, l, m_l, m_s .

2) Принцип Паули и идеальная система элементов. Этот принцип, теоретические основы которого изложены в § 82, мы формулируем для интересующего нас здесь случая следующим образом: *в атоме может существовать только один электрон в состоянии, характеризуемом данными значениями четырех квантовых чисел*, т. е. два электрона, связанные в одном и том же атоме, должны различаться значениями по крайней мере одного квантового числа.

Мы сейчас увидим, что принцип Паули жестко ограничивает число электронов, связанных в одном и том же атоме и обладающих тремя, двумя одинаковыми квантовыми числами или одним определенным квантовым числом. Установим прежде всего, сколько может быть в атоме электронов с тремя одинаковыми квантовыми числами n , l , m_l . Такие электроны должны иметь различные значения четвертого квантового числа m_s , но m_s может иметь только два значения $+1/2$ и $-1/2$. Итак, в атоме может быть только два электрона с одинаковыми тремя квантовыми числами n , l , m_l . Пусть теперь фиксировано два квантовых числа n и l ; сколько может быть в одном и том же атоме электронов с одинаковыми значениями этих квантовых чисел? При данном значении l квантовое число m_l может иметь $2l + 1$ различных значений (т. I, § 181), а для каждой тройки квантовых чисел n , l , m_l еще m_s может иметь два различных значения. Итак, в атоме может одновременно быть $2(2l + 1)$

*) Строго говоря, можно рассматривать только состояния атома в целом. Стационарные состояния отдельного электрона обретают смысл лишь в том случае, когда можно считать, что он движется в некотором эффективном центральном поле. Это поле создается ядром вместе со всеми остальными электронами и называется самосогласованным. Приближение самосогласованного поля оправдывается для атомов с хорошей точностью. (Прим. ред.)

электронов с одинаковыми двумя квантовыми числами n и l , т. е. s -электронов ($l = 0$) может быть только два, p -электронов ($l = 1$) — шесть, d -электронов ($l = 2$) — десять и т. д.

Посмотрим, наконец, сколько может быть в атоме электронов, имеющих одно и то же главное квантовое число n . При заданном значении n электроны могут прежде всего различаться квантовым числом l , принимающим всего n значений: 0, 1, 2, ..., ..., $n - 1$, а при заданном n и l в атоме может одновременно быть связано $2(2l + 1)$ электронов. Итак максимальное число электронов с одинаковым главным квантовым числом выразится суммой

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2(1 + 3 + 5 + \dots) = 2n^2.$$

Мы видим, таким образом, что несколько таинственная на первый взгляд формула $2n^2$, выражающая число элементов в различных рядах периодической системы, имеет чрезвычайно простое объяснение: это — просто максимальное число электронов, связанных в атоме с одним и тем же главным квантовым числом. Таких электронов может быть в атоме 2 для главного квантового числа $n = 1$, 8 — для $n = 2$, 18 — для $n = 3$ и т. д.

Для того чтобы лучше уяснить себе это, полезно разобрать следующую таблицу:

Т а б л и ц а VIII

n	$l =$ 0 <i>s</i>	1 <i>p</i>	2 <i>d</i>	3 <i>f</i>	4 <i>g</i>	Максимальное число электронов
1	2					2
2	2 + 6					8
3	2 + 6 + 10					18
4	2 + 6 + 10 + 14					32
5	2 + 6 + 10 + 14 + 18					50

Совокупность электронов, обладающих одинаковым главным квантовым числом, образует *слой*. Совокупность электронов, имеющих одинаковые n и l , образует оболочку. Для различных значений n слои имеют названия, связанные с терминологией, принятой в спектроскопии рентгеновских лучей (см. т. I, § 35), а именно:

$$\begin{array}{ccccccccc} n & . & . & . & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{слой} & . & . & . & K & L & M & N & O \end{array}$$

Из сказанного видно, что принцип Паули дает следующую картину построения электронной оболочки атомов, объясняющую

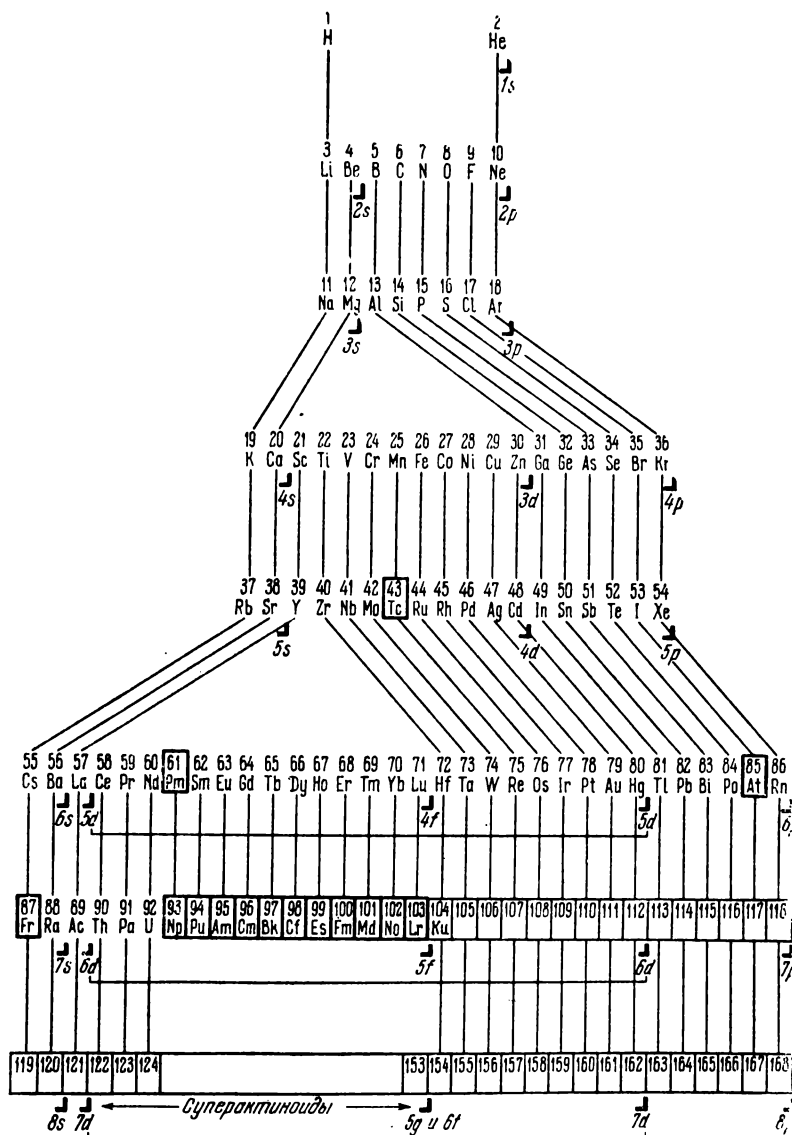


Рис. 48. Периодическая система элементов (по Г. Сиборову).

периодичность системы элементов. Каждый вновь присоединяющийся электрон связывается в состоянии с наименьшими возможными квантовыми числами. Эти электроны постепенно заполняют слой с одним и тем же главным квантовым числом n . Когда число их достигает максимальной для данного n величины, т. е. $2n^2$, построение слоя заканчивается, причем получается устойчивая структура (благородный газ). Следующий электрон начинает заполнение уже нового слоя и т. д. Идеальная периодическая система по принципу Паули должна была бы иметь строение и длины периодов, указанные в табл. VIII.

С этой идеальной структурой системы элементов мы сравним реальную таблицу, представленную на рис. 48 в наиболее удобной для наших целей форме: каждый ряд слева начинается щелочным металлом и заканчивается справа благородным газом; аналогичные элементы соединены черточками. Число элементов в слое: 2, 8, 8, 18, 18, 32 — соответствует формуле $2n^2$, но последовательность этих чисел не согласуется с рассмотренной идеальной таблицей, согласно которой числа элементов в строках должны были бы быть 2, 8, 18, 32 — *без повторений* 8 и 18.

§ 91. Строение отдельных периодов системы элементов Д. И. Менделеева

Причина несоответствия между идеальной и реальной таблицами элементов заключается в том, что в основе первой лежат чрезмерно идеализированные предпосылки. Предполагается, что каждый электрон находится в кулоновском поле ядра и между различными электронами отсутствует взаимодействие, тогда как в действительности это не осуществляется. Мы проследим в этом параграфе, как это было впервые сделано Бором (1921—1922 гг.), построение реальной периодической системы и установим, в каких именно местах нарушается идеальный порядок заполнения слоев и подгрупп и к каким следствиям это ведет.

Начнем с «голого» ядра с зарядом $+e$ и будем мысленно приближать к нему электрон. Он должен занять состояние с наименьшими квантовыми числами, а так как еще все состояния «свободны», то первый электрон будет связан с главным квантовым числом $n = 1$ и азимутальным квантовым числом $l = 0$, т. е. в состоянии $1s$. Увеличим заряд ядра на 1 и бесконечно медленно приблизим к атому второй электрон — мы получим нейтральный атом гелия. Его второй электрон будет также связан в состоянии $1s$, так как по принципу Паули (см. табл. VIII) в этом состоянии может быть связано два электрона. Увеличив заряд еще на 1 и приблизив третий электрон, мы получим атом лития. Этот третий электрон уже не может быть связан в состоянии $1s$, так как слой K ($n = 1$) у гелия уже заполнен.

Ближайшее энергетически возможное состояние есть состояние $2s$ ($n = 2$, $l = 0$) — валентный электрон лития будет связан именно в этом состоянии (рис. 49). Четвертый электрон бериллия будет также связан в состоянии $2s$, но пятый электрон бора не может быть связан в том же состоянии $2s$, так как подгруппа $n = 2$, $l = 0$ у бериллия уже заполнена. Поэтому пятый электрон бора должен быть связан в состоянии с более высокими значениями l , а именно $n = 2$, $l = 1$, т. е. в состоянии $2p$. Следующие электроны вплоть до десятого (у неона) связываются в том же состоянии, так как подгруппа $n = 2$, $l = 1$ имеет шесть

	$2p$				
	$2s$				
	$1s$	↑	↑↓	↑↓	↑↓
элемент	H	He	Li	Be	B
состояние	$2s$	$1s$	$2s$	$1s$	$2p$

мест (см. табл. VIII). Строение атома неона, таким образом, можно представить формулой $1s^2 2s^2 2p^6$, где показатели означают число электронов, связанных в данном состоянии. Все эти предсказания безукоризненно оправдываются спектроскопическими данными.

Рис. 49. Основные состояния атомов.

На рис. 50 и 51 приведены диаграммы Мозли для изоэлектронных рядов Li I, Be II, B III, C IV и B I, C II, N III, O IV; первая диаграмма характеризует связь третьего электрона, вторая — связь пятого электрона. Рис. 50 показывает, что прямая для 2^2S — основного терма систем с тремя электронами (Li I, Be II и т. д.) — идет точно параллельно пунктирной прямой $n = 2$, откуда следует (см. § 91), что главное квантовое число $n = 2$ приписано третьему электрону правильно. Равным образом из рис. 51 видно, что прямая для 2^2P — основного терма пятиэлектронных систем (B I, C II и т. д.) — идет параллельно прямой $n = 2$.

Так как десятый электрон неона завершает слой L ($n = 2$), то одиннадцатый электрон натрия связывается в состоянии $3s$ ($n = 3$, $l = 0$). Это хорошо согласуется как со спектроскопическими, так и с химическими данными: щелочной металл натрий является аналогом лития. Дальше заполнение идет нормально (см. табл. IX) вплоть до аргона ($Z = 18$), у которого завершается заполнение подгруппы $3p$. Девятнадцатый электрон калия, согласно идеальной схеме, должен быть связан в состоянии $3d$. Однако это противоречит и химическим, и спектроскопическим данным. С химической точки зрения калий, как щелочной металл, по аналогии с натрием и литием должен иметь валентный электрон в состоянии $4s$. Спектроскопические данные позволяют понять, почему девятнадцатый электрон калия в действительности присоединяется в состоянии $4s$, а не $3d$. Диаграммы Мозли для изоэлектронного ряда, начинающегося ка-

лием (рис. 59), показывают, что прямая для терма 3^2D пересекает прямую 4^2S между $Z = 20$ и $Z = 21$. Поэтому у калия терм 3^2D лежит ниже терма 4^2S , а так как термы пропорциональны энергии, взятой со знаком минус, то состоянию $3d$ калия отвечает большая энергия, чем состоянию $4s$, так что в невозбужденном состоянии девятнадцатый электрон должен присоединиться именно в состоянии $4s$, а не $3d$. Двадцатый электрон

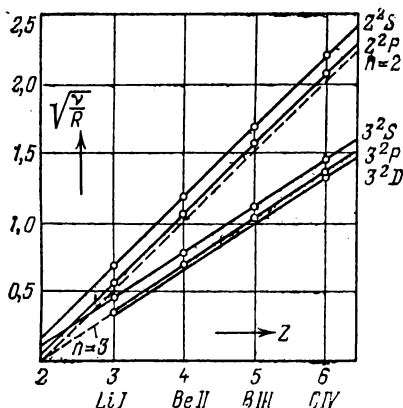


Рис. 50. Связь третьего электрона.

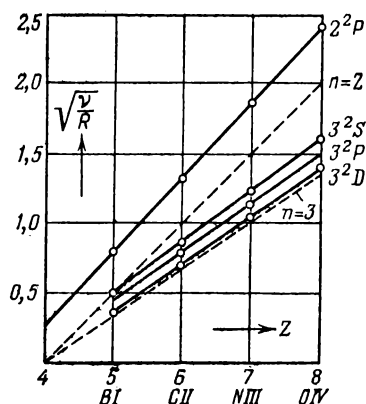


Рис. 51. Связь пятого электрона.

кальция также связывается в состоянии $4s$. Только у скандия ($Z = 21$) возобновляется нормальное заполнение подгруппы $3d$, в полном соответствии с тем фактом, что как раз у скандия прямая 3^2D лежит уже выше прямой 4^2S . Аналогичное нарушение нормального порядка заполнения подгрупп и слоев имеет место у рубидия; его 37-й электрон связывается не в состоянии $4d$ (см. табл. IX), но в состоянии $5s$, что опять-таки оправдывается как химическими, так и спектроскопическими данными. 38-й электрон стронция связан также в состоянии $5s$, но, начиная с 39-го элемента (иттрия) и до 46-го (палладия) включительно, идет заполнение подгруппы $4d$.

Очень интересный и важный случай отступления от нормального порядка заполнения слоев имеет место у так называемых редких земель ($Z = 58-71$). 57-й электрон лантана связан в состоянии $5d$; подгруппа $6s$ у него заполнена, так же как и подгруппы $5s$ и $5p$, но подгруппа $4f$, лежащая глубоко внутри, еще пуста. Начиная с церия ($Z = 58$) и до лютетия ($Z = 71$), идет заполнение этой внутренней подгруппы $4f$, в то время как наружные подгруппы остаются одинаковыми. Этим объясняется хорошо известный факт чрезвычайной близости в химическом отношении всех элементов от церия до лютетия.

Таблица IX

Z	Эле- мент	K	L	M	N	O	P	Q	Иониза- ционный потенциал (в эВ)
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s	
1	H	1							13,598
2	He	2							24,58
3	Li	2	1						5,39
4	Be	2	2						9,32
5	B	2	2 1						8,29
6	C	2	2 2						11,26
7	N	2	2 3						14,53
8	O	2	2 4						13,61
9	F	2	2 5						17,4
10	Ne	2	2 6						21,56
11	Na	2	2 6	1					5,14
12	Mg	2	2 6	2					7,64
13	Al	2	2 6	2 1					5,98
14	Si	2	2 6	2 2					8,15
15	P	2	2 6	2 3					10,49
16	S	2	2 6	2 4					10,36
17	Cl	2	2 6	2 5					13,96
18	Ar	2	2 6	2 6					15,76
19	K	2	2 6	2 6	1				4,34
20	Ca	2	2 6	2 6	2				6,11
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2				6,56
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2				6,82
23	V	2	2 6	2 6 3	2				6,74
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1				6,77
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2				7,43
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2				7,87
27	Co	2	2 6	2 6 7	2				7,86
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2				7,63
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1				7,73
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2				9,39
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1				6,00
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2				7,90
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3				9,82
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4				9,75
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5				11,81
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6				13,99
37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1			4,18
38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2			5,69
39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2			6,21
40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2			6,84
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1			6,88
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1			7,10
43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1			7,28

Таблица IX (продолжение)

Z	Элемент	K	L	M	N	O	P	Q	Ионизационный потенциал (в эВ)
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s	
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1			7,36
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1			7,46
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10				8,34
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1			7,58
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2			8,99
49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1			5,78
50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2			7,34
51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3			8,64
52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4			9,01
53	J	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5			10,45
54	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6			12,13
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4	1		3,89
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5	2		5,21
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2		5,57
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2		5,54
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6 1	2		5,46
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6 1	2		5,52
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6 1	2		5,55
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6 1	2		5,64
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6 1	2		5,67
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2		6,15
65	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 8	2 6 1	2		5,86
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6 1	2		5,94
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6 1	2		6,02
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6 1	2		6,11
69	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6 1	2		6,18
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6 1	2		6,25
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2		5,42
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2		7,5
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2		7,89
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2		7,98
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2		7,88
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2		8,73
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2		9,05
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 8	2		8,96
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1		9,22
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2		10,44
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1		6,11
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2		7,42
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3		7,29
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4		8,42
85	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5		9,0
86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6		10,75
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1		4,0
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1	5,28
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2	5,6

Т а б л и ц а IX (продолжение)

Z	Элемент	K	L	M	N	O	P	Q	Ионизационный потенциал (в эВ)
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s	
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 1	2 6 1	2	6,1
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2	6,0
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2	6,0
93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2	6,2
94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 5	2 6 1	2	6,06
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6 1	2	6,0
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2	6,02

Прекрасным подтверждением правильности теории периодической системы элементов является открытие элемента 72. Этот элемент до 1922 г., не был известен, но место для него оставлялось среди редких земель. Однако Бор указал на то, что по теоретическим соображениям группа редких земель должна заканчиваться 71-м элементом, а элемент 72 должен быть аналогом циркония ($Z = 40$). На основании этого предсказания в циркониевых рудах действительно был открыт новый элемент, который по своему рентгеновскому спектру был отождествлен с элементом 72, а по химическим свойствам оказался аналогичным цирконию.

В последнее время установлено, что вслед за 89-м элементом (актинием) начинается вторая группа редкоземельных элементов, у которой заполнение происходит в подгруппе 5f. К этой второй группе редкоземельных элементов принадлежат, кроме встречающихся в природе тяжелых элементов 90 Th, 91 Pa и 92 U, также искусственно получаемые трансурановые элементы 93 Np, 94 Pu, 95 Am, 96 Cm, 97 Bk, 98 Cf и последующие, до 103 Lr.

Табл. IX дает строение атомов всех элементов.

§ 92. Спектры атомов второй группы периодической системы

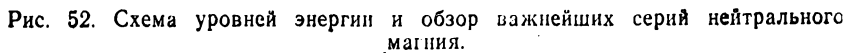
Обратимся теперь к атомам второй группы периодической системы элементов. К их числу относятся щелочноземельные металлы

4Be, 12Mg, 20Ca, 38Sr, 56Ba, 88Ra,

а также

30Zn, 48Cd, 80Hg.

В качестве примера на рис. 52, приведен обзор важнейших серий и схема уровней энергии нейтрального магния. Мы видим здесь ту же картину, что и в случае гелия: имеются две системы



уровней, синглетные и триплетные. Комбинации их дают, во-первых, серии синглетных линий: главную $^1P_1 - ^1S_0$ ($\lambda = 2852 \text{ \AA}$, 2025 \AA и т. д.); вторую побочную (резкую) $^1S_0 - ^1P_1$ ($\lambda = 11828 \text{ \AA}$, 5711 \AA и т. д.); первую побочную (диффузную) $^1D_2 - ^1P_1$ ($\lambda = 8806 \text{ \AA}$, 5528 \AA и т. д.). Аналогичные серии имеются и в системе триплетов: главная $^3P_{2,1,0} - ^3S_1$ ($\lambda = 15023 \text{ \AA}$, 15032 \AA и т. д.); вторая побочная $^3S_1 - ^3P_{2,1,0}$ ($\lambda = 5183 \text{ \AA}$, 5172 \AA и т. д.); первая побочная (диффузная) $^3D_{3,2,1} - ^3P_{2,1,0}$ ($\lambda = 3838 \text{ \AA}$, 3832 \AA и т. д.). В качестве исключения из правила запрета интеркомбинаций имеется синяя линия $\lambda = 4571,15 \text{ \AA}$ возникающая при переходе $^3P_1 - ^1S_0$. Эта линия замечательна тем, что для ее возбуждения требуется наименьшая энергия — 2,7 эВ. При освещении паров магния монохроматическим светом с длиной волны $4571,15 \text{ \AA}$ атом поглощает этот свет, переходя из нормального состояния 1S_0 в возбужденное 3P_1 и при возвращении в нормальное состояние вновь испускает эту же длину волны. Линия $4571,15 \text{ \AA}$ является, таким образом, *резонансной*. В случае магния (и других двухвалентных атомов) имеется, однако, и вторая резонансная линия $2852,11 \text{ \AA}$ (ультрафиолетовая), возникающая в системе синглетов при переходе $^1P_1 - ^1S_0$. Нелишне отметить здесь, что из трех близких интеркомбинационных переходов $^3P_2 - ^1S_0$, $^3P_1 - ^1S_0$, $^3P_0 - ^1S_0$ осуществляется только один — $^3P_1 - ^1S_0$. Равным образом не осуществляются переходы $^3S_1 - ^1S_0$. Причина этого будет объяснена ниже. Аналогичный характер имеют спектры других атомов второй группы. На рис. 53 приведено несколько примеров триплетов их спектров.

Для объяснения спектров атомов с двумя валентными электронами целесообразно пользоваться векторной моделью, аналогичной той, которая была введена для случая одновалентных атомов первой группы (щелочные металлы). В случае атомов второй группы $Z - 2$ электронов образуют оболочку благородного газа [у бериллия ($Z = 4$) это — оболочка гелия, у магния ($Z = 12$) — оболочка неона и т. д.]. Полный момент такой оболочки, как это следует из целого ряда свойств благородных газов, равен нулю*). Поэтому спектральные свойства атомов второй группы обусловлены наличием последних двух *валентных* электронов.

Векторная модель для атомов с двумя валентными электронами состоит из четырех векторов: двух орбитальных моментов l_1 и l_2 и двух моментов спина S_1 и S_2 . В отсутствие внешнего поля или в слабом магнитном поле все эти четыре вектора

*) В случае гелия это непосредственно вытекает из уже известной нам его структуры: в основном состоянии оба электрона находятся в состоянии $1s$, а их проекции спинов антипараллельны.

между собой комбинируются, давая вектор полного момента импульса атома J , постоянный по величине и направлению. Здесь, однако, нужно еще решить вопрос о том, в каком порядке

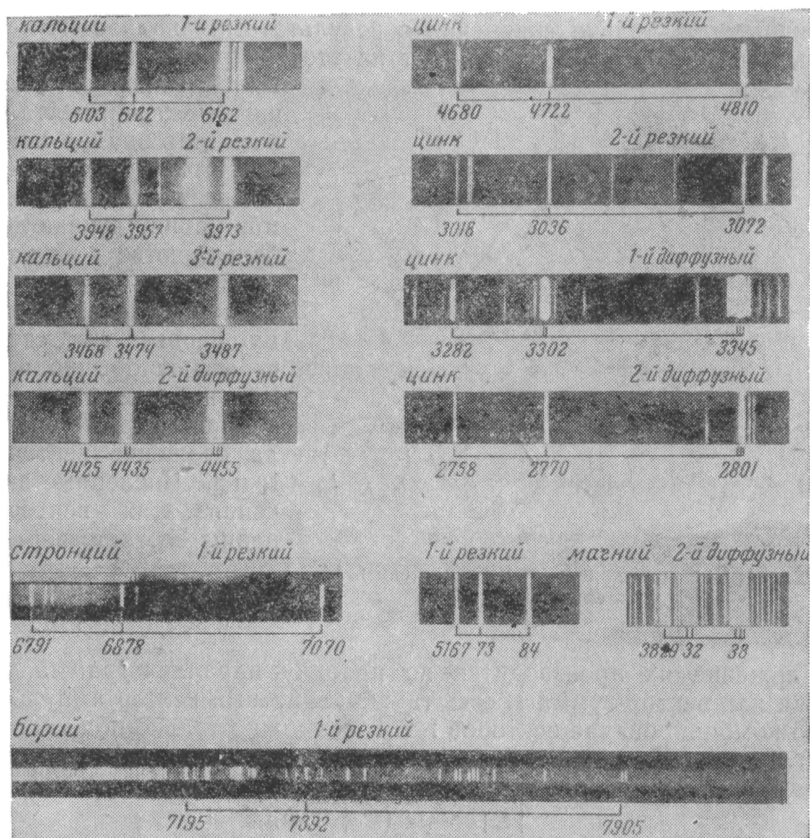


Рис. 53. Примеры триплетов резкой и диффузной серий.

комбинируются между собой векторы орбитального и спинового моментов: складываются ли сначала векторы s_i для различных электронов в вектор полного спина S и векторы l_i в вектор полного орбитального момента L , а затем S и L суммируются в вектор J , или, наоборот, раньше комбинируются векторы s_i и l_i для каждого электрона и уже потом получающиеся векторы j_1 и j_2 складываются, давая вектор J . Очевидно, что порядок суммирования есть вопрос величины энергии связи — вопрос о том, какая связь прочнее: связь спинов разных электронов

между собой и орбитальных моментов между собой или связь спин — орбита для каждого электрона. Оба варианта векторной модели приведены на рис. 54. Оба они дают одинаковое число возможных состояний, но самые состояния будут различными, и только сравнение с результатами анализа изученных спектров может дать ответ на этот вопрос. Такой анализ,

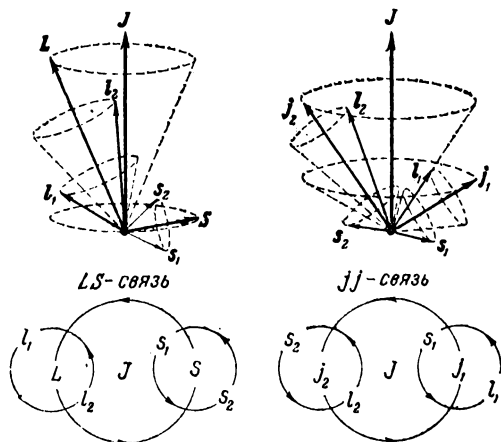


Рис. 54. Два типа связи: нормальная связь LS и связь JJ .

выполненный на большом экспериментальном материале, показал, что вообще спектры всех сложных атомов обнаруживают в большинстве случаев связь спин — спин, а не спин — орбита. Поэтому первый тип связи называют обычно нормальной связью.

Рассмотрим сначала сложение векторов l_1 и l_2 . Численные значения этих векторов равны соответственно

$$\sqrt{l_1(l_1 + 1)} \hbar \quad \text{и} \quad \sqrt{l_2(l_2 + 1)} \hbar.$$

Сложение их производится по правилу параллелограмма, но так как вектор-сумма L есть также квантовый вектор импульса, то комбинирование векторов l_1 и l_2 возможно только под такими углами, чтобы получаемый в результате сложения вектор L был равен

$$|L| = \sqrt{L(L + 1)} \hbar,$$

причем при $l_1 > l_2$

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad \dots, \quad l_1 - l_2. \quad (92.1)$$

Рассмотрим пример. Пусть $l_1 = 3$, $l_2 = 2$, т. е.

$$|l_1| = \sqrt{12} \hbar, \quad |l_2| = \sqrt{6} \hbar.$$

Согласно (92.1) возможные значения L будут

$$L = 5, 4, 3, 2, 1,$$

так что

$$|L| = \sqrt{30} \hbar, \sqrt{20} \hbar, \sqrt{12} \hbar, \sqrt{6} \hbar, \sqrt{2} \hbar.$$

Следующий простой графический прием позволяет сразу получить все эти значения. Отложим на обеих осях координат

возможные значения орбитального импульса в единицах \hbar , т. е. $\sqrt{2}$, $\sqrt{6}$, ..., и проведем из начала координат дуги кругов с этими радиусами (рис. 55). Для того чтобы теперь получить все возможные векторы-суммы l_1 и l_2 в нашем примере, опишем из точки оси ординат $\sqrt{12}$ полуокружность радиусом $\sqrt{6}$. Радиусы-векторы, проведенные из начала координат к точкам пересечения этой полуокружности с заранее проведенной системой дуг, и представляют все возможные в данном случае векторы суммы $l_1 + l_2$.

При сложении векторов спина s_1 и s_2 мы также получаем вектор-сумму S

$$|S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar,$$

причем, однако, для значений S имеется только две возможности

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

и

$$S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0,$$

т. е.

$$|S| = \sqrt{2} \hbar \text{ или } 0.$$

Наконец, сложение L и S дает полный момент импульса атома J , величина которого определяется по формуле

$$|J| = \sqrt{J(J+1)} \hbar,$$

причем, так же как и в случае сложения l_1 и l_2 , квантовое число J принимает следующие значения:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S.$$

Так как в случае двух электронов S имеет только два значения

$$S = 0 \text{ или } 1,$$

то для каждого L возможные значения J будут

$$J = L \text{ или } J = L + 1, L, L - 1.$$

Если оба электрона находятся в s -состоянии ($l_1 = l_2 = 0$) с одним и тем же главным квантовым числом (например, $2s2s$ в случае бериллия, $3s3s$ в случае магния и т. д.), то единственным возможным значением S будет 0, так как вследствие принципа Паули такие электроны должны обязательно иметь антипараллельные проекции спинов. Поэтому единственно возможным

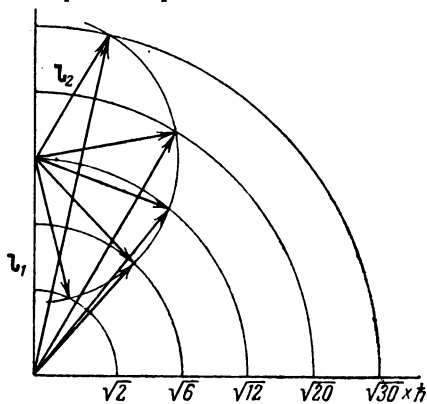


Рис. 55. Сложение орбитальных моментов.

значением J будет также нуль. Мы получаем, таким образом, только один простой (синглетный) терм 1S_0 . Возьмем теперь какую-нибудь другую комбинацию, например $3s3p$ (для магния, см. рис. 52). Здесь $l_1 = 0$, $l_2 = 1$, поэтому L имеет только одно значение $L = 1$, а S по-прежнему — два значения 0 и 1. Поэтому для J возможны значения

$$J = 1, \quad J = 2, 1, 0.$$

Соответствующие термы будут

$$^1P_1; \quad ^3P_2, \quad ^3P_1, \quad ^3P_0.$$

Большее разнообразие термов дает комбинация p ($l_1 = 1$) и d ($l_2 = 2$) электронов. В этом случае возможные значения L и соответствующие термы будут

$$L = 3, \quad 2, \quad 1, \\ \text{терм: } F, \quad D, \quad P.$$

Для каждого из термов возможны две группы значений J : а) $J = L$ ($S = 0$) — синглетные термы; б) $J = L + 1, L, L - 1$ ($S = 1$) — триплетные термы. Все получающиеся термы сведены в табл. X.

Таблица X

Синглеты ($S=0$)				Триплеты ($S=1$)				
J	1	2	3	0	1	2	3	4
$L = 1$	1P_1			3P_0	3P_1	3P_2		
$L = 2$		1D_2			3D_1	3D_2	3D_3	
$L = 3$			1F_3			3F_2	3F_3	3F_4

Векторная модель позволяет обосновать замечательное по своей простоте правило интервалов в триплетных спектрах. В последнем из разобранных примеров мы получили следующие группы термов:

$$^3P_0, \quad ^3P_1, \quad ^3P_2; \quad ^3D_1, \quad ^3D_2, \quad ^3D_3; \quad ^3F_2, \quad ^3F_3, \quad ^3F_4.$$

Если вычислить разности между соседними термами, т. е. интервалы расщепления, то они оказываются такими:

$$\frac{^3P_0 - ^3P_1}{^3P_1 - ^3P_2} = 1 : 2; \quad \frac{^3D_1 - ^3D_2}{^3D_2 - ^3D_3} = 2 : 3; \quad \frac{^3F_2 - ^3F_3}{^3F_3 - ^3F_4} = 3 : 4.$$

В следующей таблице приведено несколько примеров, иллюстрирующих это правило.

Т а б л и ц а X I

Теоретическое отношение интервалов 2 : 1				Теоретическое отношение интервалов 3 : 2			
Элемент, конфигурация	$^3P_0 - ^3P_1$	$^3P_1 - ^3P_2$	Наблю- денное отношение	Элемент, конфигурация	$^3D_1 - ^3D_2$	$^3D_2 - ^3D_3$	Наблю- денное отно- шение
Ca 3d 3d	13,5	26,9	2,0	Ca 3d 4s	13,6	21,7	1,6
Ca 3s 4p	52,3	105,9	2,0	Ca 3d 4p	26,7	40,0	1,5
Sr 5s 5p	187,0	394,6	2,1	Zn 4s 4d	3,4	4,6	1,4
Mg 3s 3p	20,0	40,9	2,0	Cd 5s 5d	11,7	18,2	1,6
Zn 4s 4p	190	389,0	2,0	Cd 4s 4d	3,8	5,6	1,5

По поводу обоснования этого замечательного правила следует обратиться к специальным руководствам по теоретической спектроскопии *).

§ 93. Некоторые закономерности в сложных спектрах

Векторная модель позволяет с поразительной точностью предсказывать тончайшие особенности спектров сложных атомов. Мы здесь не имеем возможности останавливаться на деталях и приведем для иллюстрации только некоторые простые закономерности, наблюдаемые в сложных спектрах.

1. *Правило смещения.* Это правило состоит в следующем: *спектр и уровни энергии атома с атомным номером Z аналогичны спектру и уровням энергии однократно ионизованного атома с атомным номером $Z + 1$.* С примерами этой закономерности мы уже встречались неоднократно. Вспомним, что спектры H и He⁺ и Li⁺ и т. д. совершенно аналогичны. Это правило справедливо и для спектров сложных атомов.

2. *Правило чередования мультиплетностей* формулируется так: *спектральные термы последовательных элементов периодической системы имеют попеременно четную и нечетную мультиплетности.* Мы уже знаем, что щелочные металлы (I группа периодической системы) имеют дублетные термы, а щелочноземельные металлы (II группа периодической системы) — синглетные и триплетные. Это — один из примеров весьма общего правила, которое непосредственно вытекает из векторной схемы.

Векторная модель для нескольких электронов строится следующим образом. Пусть в атоме имеется n электронов. Каждый из них обладает орбитальным моментом l и моментом спина s . В случае нормальной связи орбитальные и спиновые моменты суммируются отдельно

$$L = \sum l_i, \quad S = \sum s_i,$$

*) См. *Фриш С. Э.* Оптические спектры атомов, — М.: Физматгиз, 1963.

и сумма L и S дает полный момент атома J

$$J = L + S.$$

При суммировании l_i и s_i соблюдаются правила квантования, с которыми мы встретились при суммировании двух моментов. В частности, квантовое число полного спина S будет целым или

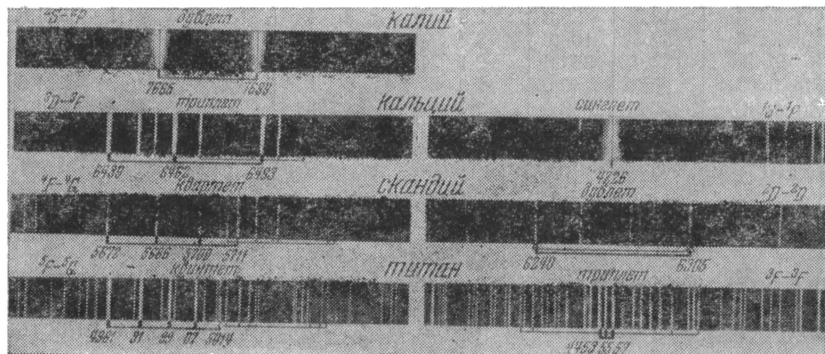


Рис. 56. Примеры к правилу чередования мультиплетности.

полуцелым в зависимости от того, четное или нечетное число электронов: в случае одного электрона $S = \frac{1}{2}$; для двух электронов $S = 0$ или 1 ; для трех $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ или $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$; для четырех $S = 0, 1$ или 2 и т. д. Полный момент J есть

$$|J| = \sqrt{J(J+1)} \hbar,$$

причем

$$J = L + S; \quad L + S - 1, \dots, |L - S|.$$

Очевидно, что если $L > S$, то число возможных значений J равно $2S + 1$. Таким образом, в случае трех электронов получается две системы термов: для $S = \frac{1}{2}$ число возможных значений J , т. е. мультиплетность терма, равно двум; для $S = \frac{3}{2}$ $2S + 1 = 4$, т. е. мультиплетность равна четырем (квартетные термы). В случае четырех электронов $S = 0, 1, 2$; соответственно

$$J = L - \text{синглеты},$$

$$J = L + 1, L, L - 1 - \text{триплеты},$$

$$J = L + 2, L + 1, L, L - 1, L - 2 - \text{квинтеты}.$$

Мы видим, что для последовательно возрастающего числа электронов действительно происходит чередование четных и нечетных мультиплетностей. Опыт совершенно точно подтверждает это предсказание. Так, например, у элементов первого длинного периода периодической системы (18 элементов от 19 К до 36 Кг) наблюдается следующее чередование мультиплетностей:

19 К	20 Са	21 Sc	22 Ti	23 V
Дублеты	• Синглеты Триплеты	Дублеты Квартеты	Синглеты Триплеты Квинтеты	Дублеты Квартеты Секстеты

У следующего за ванадием элемента 24 Сг наблюдаются все нечетные мультиплеты, за исключением синглетов (т. е. наблюдаются триплеты, квинтеты и септеты) и т. д. На рис. 56 приведены примеры указанных в таблице мультиплетов, причем отмечены только наиболее яркие линии каждого мультиплета.

§ 94. Магнитные свойства атомов

Наличие механического и связанного с ним магнитного момента атомов обнаруживается не только спектроскопически, но и в магнитных свойствах атомов. Очевидно, прежде всего, что если $J = 0$, то равен нулю и магнитный момент, и атом является диамагнитным; наоборот, при $J \neq 0$ он обладает парамагнитными свойствами. Классическая теория парамагнетизма была разработана Ланжевеном еще в начале XX столетия. Согласно этой теории атомам парамагнитного вещества приписывался определенный магнитный дипольный момент. Внешнее магнитное поле ориентирует эти элементарные диполи, но тепловое движение расстраивает эту ориентацию. Макроскопические парамагнитные свойства определяются, таким образом, статистическим равновесием между обоими этими факторами. Применяя классическую статистику, Ланжевен вычислил парамагнитные константы вещества; при этом, в соответствии с классическими представлениями, он считал любые углы ориентации магнитных диполей относительно направления внешнего поля равновероятными *).

*) Изложение теории Ланжевена и квантовой теории парамагнетизма можно найти, например, в книге: *Свирский М. С. Электронная теория.* — М.: Просвещение, 1980. См. также живо написанную книгу: *Маттис Д. Теория магнетизма/Пер. с англ.* — М.: Мир, 1967.

Для парамагнитной восприимчивости, отнесенной к одному молю вещества, получается, таким образом,

$$\chi_m = \frac{c}{T}, \quad (94.1)$$

где T — абсолютная температура, а c — так называемая постоянная Кюри, которая выражается, по Ланжевону, следующим образом:

$$c = \frac{1}{3} \frac{\mu^2 N_A^2}{R} \quad (94.2)$$

(R — универсальная газовая постоянная, N_A — постоянная Авогадро, μ — магнитный момент элементарного диполя). Множитель $1/3$ получается в результате усреднения по всем возможным ориентациям диполей в предположении, что все эти ориентации равновероятны. В квантовой теории это допущение не может быть сохранено, так как вследствие пространственного квантования возможны не любые ориентации, но только те, для которых магнитное квантовое число атома принимает дискретные значения

$$m = J, (J-1), \dots, -J.$$

Если произвести усреднение по этим дискретным ориентациям, то вместо $1/3$ получается

$$\frac{J(J+1)}{3J^2} = \frac{J+1}{3J},$$

а потому несколько меняется и выражение постоянной Кюри: вместо (94.2) получается

$$c = \frac{\mu^2 N_A^2}{3R} \frac{(J+1)}{J}. \quad (94.3)$$

Магнитный момент атома, как мы видели в § 78, выражается через магнетон Бора M_B :

$$\mu = \bar{M}_J = g \sqrt{J(J+1)} M_B,$$

или приближенно (для достаточно больших J)*)

$$\mu = g J M_B, \quad (94.4)$$

что дает для постоянной Кюри

$$c = \frac{N_A^2 M_B^2}{3R} g^2 J(J+1). \quad (94.5)$$

*) Излагаемые соображения вообще упрощены и не учитывают квантово-механических особенностей момента импульса. Точная формула сложнее, но не содержит ничего принципиально нового.

Для того чтобы по этой формуле вычислить постоянную Кюри, необходимо, таким образом, знать J . Если J неизвестно, то для проверки формулы (94.5) по известной из опыта постоянной Кюри c вычисляют $g \sqrt{J(J+1)}$, т. е. магнитный момент атома в магнетонах Бора

$$g \sqrt{J(J+1)} = \frac{1}{N_A M_B} \sqrt{3 R c}.$$

Подставляя численные значения, получаем

$$g \sqrt{J(J+1)} = \frac{\sqrt{8,31 \cdot 10^7 \cdot 3}}{5585} \sqrt{c} = 2,83 \sqrt{c}. \quad (94.6)$$

Гунд, которому принадлежит формула (94.6), сравнил ее с опытными данными для трижды ионизованных атомов редких земель

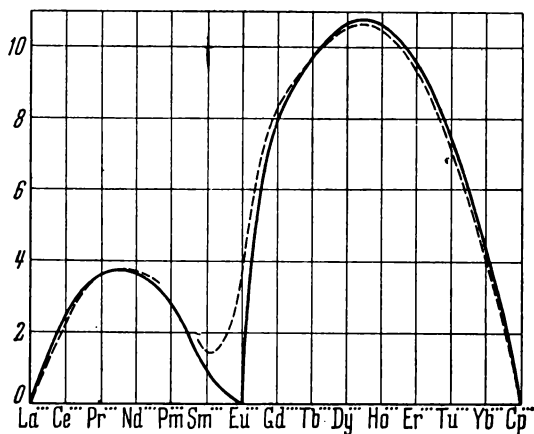


Рис. 57. Парамагнетизм редких земель.

и для ионов группы железа. Причина, вследствие которой удобно было взять именно трижды ионизованные атомы редких земель, ясна из теории периодической системы. У атомов редких земель спектроскопические и магнитные свойства обусловлены внутренними $4f$ -электронами, при этом у трижды ионизованных ионов внешняя оболочка замкнута, и весь магнитный момент обусловлен только $4f$ -электронами.

Совпадение с опытом для ионов редких земель получилось очень хорошее, как видно из рис. 57, где сплошной линией показан ход магнитного момента, вычисленный по формуле (94.6), а штриховой линией — кривая, построенная по экспериментальным данным.

§ 95. Спектры изоэлектронных ионов

Изоэлектронными называются ионы, содержащие в оболочке одинаковое число электронов. Рассмотрим, например, ряд электронов, начинающийся литием: 3Li , 4Be , 5B , 6C , ... Литий имеет 3 электрона, бериллий — 4, бор — 5, углерод — 6. Поэтому,

если мы возьмем ряд, начинающийся нейтральным литием и продолжающийся ионами Be^+ , B^{++} , C^{+++} , ..., то все эти ионы будут иметь то же число электронов, что и литий, т. е. 3. В спектроскопии принято обозначать нейтральные атомы, присоединяя к их символу римскую цифру I, однократно ионизованные — римской цифрой II и т. д. Итак, ряд

LiI , BeII , BIII , CIV , ...

является изоэлектронным. Экспериментальное изучение спектров подобных изоэлектронных рядов осложняется трудностью получения высокоионизованных атомов. Эти затруднения были преодолены Милликеном и Боуэном, которые воспользовались методом «горячих искр», т. е. искр в высоком вакууме.

Наиболее интересная особенность спектров изоэлектронных атомов и ионов заключается в том, что спектры

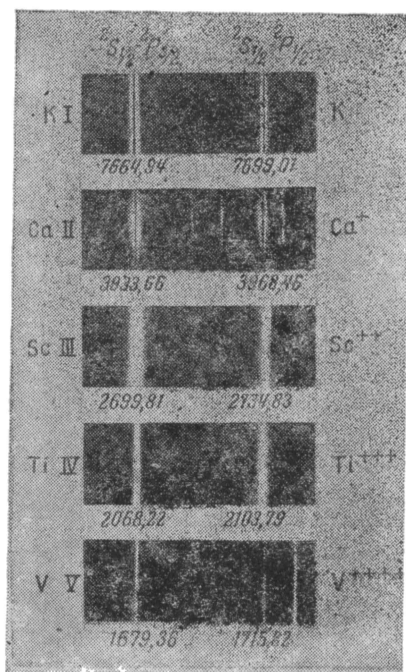


Рис. 58. Дублеты главной серии для изоэлектронного ряда K I , Ca II , Sc III , Ti IV , V V .

эти имеют совершенно аналогичную структуру. На рис. 58 приведены фотографии первых членов главной серии для изоэлектронного ряда с 19 электронами:

K I , Ca II , Sc III , Ti IV , V V .

Как видно, у всех атомов эти линии являются дублетами, тогда как, например, у нейтрального кальция встречаются только синглетные или триплетные линии.

Для нас особенно важны результаты, которые были получены при сравнении одинаковых термов для различных изоэлектронных ионов. Эти термы, вообще говоря, не водородоподобны.

Их можно, конечно, представить формулой Ридберга

$$T = \frac{RZ_{\text{эфф}}^2}{(n + \sigma)^2},$$

где $Z_{\text{эфф}}$ — эффективный заряд остова, т. е. для нейтрального атома $Z_{\text{эфф}} = 1$, для однократно ионизованного иона $Z_{\text{эфф}} = 2$ и т. д.

Но, как уже было указано в § 76, поправку можно вносить не в главное квантовое число n , но в заряд ядра Z .

Так именно мы поступали в § 76 и еще раньше, при описании спектров рентгеновских лучей, в т. I, § 36. Например, частоту *) линии K_{α} для различных элементов мы писали в виде

$$\nu = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right),$$

где Z — истинный заряд ядра. Отсюда следует, что термы K имеют вид

$$T_n = \frac{R(Z - 1)^2}{n^2}.$$

Аналогично термы L представляются формулой

$$T_n = \frac{R(Z - 7,4)^2}{n^2}.$$

Мы видим, что при этом способе представления термов за основу берется формула бальмеровых термов

$$T_n = \frac{RZ^2}{n^2}$$

и вносится поправка в заряд ядра Z , в то время как в формуле Ридберга поправка вносится в главное квантовое число n . Очевидно, что поправка в рентгеновских термах представляет собой «константу экранирования»: она указывает, в какой мере для излучающего электрона заряд ядра компенсируется остальными электронами. Обозначая поправку через δ , напомним формулу рентгеновских термов в виде

$$\sqrt{\frac{T_n}{R}} = \frac{1}{n}(Z - \delta).$$

Но это — хорошо известный закон Мозли (т. I, § 36), согласно которому между \sqrt{T} и Z имеет место линейная связь. Откладывая на оси ординат $\sqrt{T/R}$ вместо \sqrt{T} , а на оси абсцисс Z , мы получим прямую с тангенсом угла наклона к оси x , равным $1/n$.

*) Точнее, волновое число $\nu = 1/\lambda$. (Прим. ред.)

Милликен и Боуэн вычислили термы изоэлектронных рядов по формуле Мозли. На рис. 59 приведены диаграммы Мозли для изоэлектронного ряда, начинающегося с К I. Как видно, во

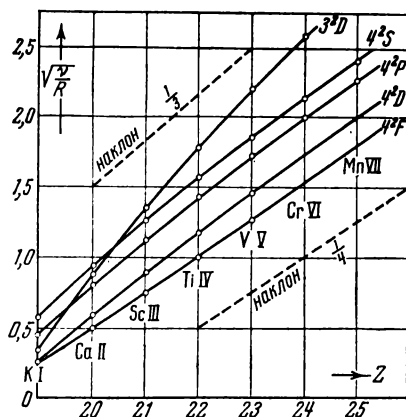


Рис. 59. Диаграммы Мозли для изоэлектронного ряда К I, Са II.

термов D и F экранирующее действие 18 электронов проявляется почти полностью, тогда как для термов S величина δ лежит между 17,7 и 15,6.

в всех случаях для термов с одинаковым главным квантовым числом получаются почти точно прямые, идущие параллельно прямой с угловым коэффициентом $1/n$. Как мы видели в § 91, очень важно, что прямая для терма 3^2D пересекает прямую 4^2S между $Z = 20$ и $Z = 21$, так что у К I терм 3^2D лежит ниже терма 4^2S .

В табл. XII приведены величины постоянной экранирования δ для различных термов, вычисленные из эмпирических данных для ряда К I, Са II, ..., атомы которого имеют по 19 электронов. Как и следовало ожидать, для термов

Таблица XII

Терм	KI	CaII	ScIII	TiIV	VV
3^2D	17,95	17,40	16,95	16,65	16,43
4^2S	16,74	16,26	15,96	15,74	15,58
4^2D	17,95	17,61	17,43	17,29	17,18
4^2F	18,00	17,99	17,97	17,94	17,91

§ 96. Рентгеновские спектры

Как уже было показано в т. I, § 35, характерная черта рентгеновских спектров заключается в их простоте и полном единообразии. В то время как оптические спектры существенно меняются при переходе от одной группы периодической системы к другой, рентгеновские спектры *всех элементов* состоят из небольшого числа линий, сходным образом расположенных друг относительно друга и имеющих одну и ту же тонкую структуру. При увеличении атомного номера Z весь рентгеновский спектр как бы смещается в коротковолновую часть, не меняя своей

структуры. Закономерность этого смещения также удивляет своей простотой; она выражается законом Мозли (см. т. I, § 36), согласно которому квадратный корень из частоты соответственных линий спектра различных атомов просто пропорционален атомному номеру.

Простота и *монотонный характер* (т. е. отсутствие периодичности) изменения рентгеновских спектров с изменением атомного номера указывают на то, что рентгеновские спектры возникают не в периферических, а во внутренних частях атомов. Следующая замечательная особенность рентгеновских спектров поглощения дает ключ к объяснению их происхождения: в рентгеновских спектрах отсутствует *обращение линий*, столь характерное для оптических спектров (достаточно вспомнить школьный пример обращения *D*-линии натрия при пропускании света источника со сплошным спектром через пары натрия). Если пропустить через слой какого-нибудь элемента тормозное рентгеновское излучение, разлагающееся в сплошной спектр (см. т. I, § 35),

то в спектре поглощения не появляются характерных для этого элемента темных *линий*, но появляются сплошные широкие полосы с резкими краями с длинноволновой стороны. Это наглядно можно иллюстрировать на примере серии *K*, где соотношения особенно просты. На рис. 60 внизу схематически изображен линейчатый спектр испускания серии *K*, а сверху — ход поглощения в том же элементе. Как видно, при уменьшении длины волны поглощение падает, но при определенной длине волны, близкой к длине волны линии K_γ , — резко возрастает с тем, чтобы при дальнейшем убывании длины волны вновь плавно убывать. Граница возникающей размытой полосы поглощения на самом деле несколько смещена в коротковолновую сторону относительно линии K_γ и точно совпадает с границей серии *K*.

На рис. 61 приведена фотография, на которой отчетливо видны полосы поглощения *Ag* и *Bg* (фотоэмульсия) с их резкими краями. Сплошной характер рентгеновского спектра поглощения сразу указывает на то, что одно из двух комбинирующихся при абсорбции состояний не квантовано (см. т. I, § 119). Поскольку с длинноволновой стороны полоса поглощения имеет резкий край, совпадающий с границей серии *K*, мы вправе заключить, что процесс, происходящий при поглощении длины волны,

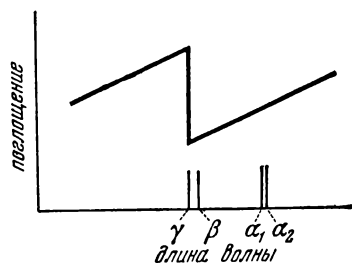


Рис. 60. Соотношение между рентгеновским спектром испускания и поглощения для серии *K*.

соответствующей краю полосы, заключается в освобождении электрона от связи с атомом, т. е. в ионизации атома. При больших длинах волн энергия кванта $\hbar\omega$ еще недостаточна для освобождения электрона, а при меньших — энергии хватает не только на освобождение электрона, но и на сообщение ему кинетической энергии. Так как, далее, рентгеновские лучи возникают

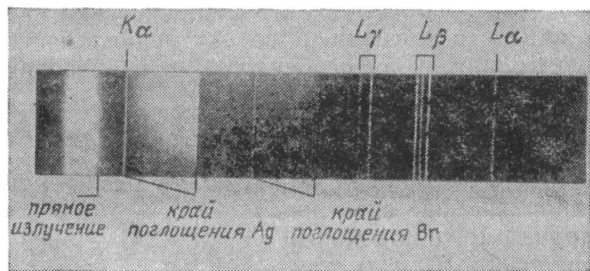


Рис. 61. Полосы поглощения брома и серебра.

во внутренних частях структуры атома, то речь здесь идет об освобождении одного из *внутренних* электронов.

Коссель дал следующую картину возникновения рентгеновских спектров. Для возникновения спектра испускания необходимо, чтобы атом был предварительно переведен в возбужденное состояние. Это возбуждение в случае рентгеновских спектров может состоять только в освобождении одного из внутренних электронов, что и подтверждается характером рентгеновского спектра поглощения. Если под влиянием катодного электрона или рентгеновского излучения, падающего извне, освобождается один из двух электронов самого внутреннего слоя (K -слоя), то освободившееся место может быть занято электроном из какого-нибудь более внешнего слоя (L, M, N). В первом случае испускается линия K_α , во втором — K_β , в третьем — K_γ .

Этой картине возникновения K -спектра соответствует та форма закона Мозли, в какой мы уже излагали его в § 36 т. I. Именно для линии K_α мы писали

$$\nu_{K_\alpha} = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right),$$

т. е. волновое число линии K_α есть результат комбинации двух термов, из которых один соответствует главному квантовому числу $n=1$ (терм K), а другой — $n=2$ (терм L). Эти термы, как видно из формулы, очень близки к водородоподобным; отличие состоит только в том, что вместо атомного номера Z в выражение терма входит $Z-1$. Это обстоятельство в простейшем

случае серии K может быть объяснено «экранированием» полного ядра Z одним электроном, остающимся после ионизации в слое K .

Происхождение дальнейших серий L , M , ... может быть объяснено аналогичным образом. Спектры поглощения, соответствующие этим сериям, имеют, однако, особенность, не встречающуюся в случае серии K : граница сплошного спектра поглощения для этих серий имеет структуру: в случае серии L она тройная, в случае серии M — пятикратная, для серии N — семикратная. Эта важная особенность имеет простое объяснение, которое мы, однако, разберем дальше, в § 97. Здесь мы ограничимся рассмотрением механизма возникновения рентгеновских спектров *лишь в грубых чертах* и не будем учитывать ни структуры края полосы, ни других более тонких особенностей рентгеновских спектров. В этих грубых чертах возникновение серии L объясняется переходом электронов из слоев M , N , ... на освободившееся вследствие предварительной ионизации место в слое L ; возникновение серии M — переходом электронов из слоев N , O , ... на свободное место в слое M и т. д.

§ 97. Схема уровней энергии для рентгеновских спектров

Из сказанного в предыдущем параграфе вытекает следующая схема уровней энергии, комбинации которых дают рентгеновские спектральные линии. При освобождении электрона из слоя K атом переходит из нормального состояния в возбужденное, обозначенное на рис. 62 буквой K . Расстояние между нормальным уровнем и этим уровнем K есть, очевидно, энергия, соответствующая терму K , или энергия ионизации слоя K , выраженная в шкале волновых чисел. При переходах с уровня K на уровни L , M , N возникают линии испускания K_α , K_β , K_γ . Наиболее вероятному переходу $K \rightarrow L$ отвечает и самая интенсивная линия серии K — линия K_α .

Возбуждение из нормального состояния до уровня L , соответствующее ионизации слоя L , дает начало серии L , линии которой возникают при переходах $L \rightarrow M$, $L \rightarrow N$.

Положение уровней K , L , M , ... над нормальным уровнем, очевидно, определяет положение границ поглощения K , L , M , ... (структуру границ мы здесь не учитываем).

Сравним теперь схему оптических уровней энергии со схемой рентгеновских уровней, образцом которой может служить любая из приведенных выше схем. Легко видеть, что между обеими схемами имеется существенное различие: в первом случае (оптические уровни) уровень с наименьшим главным квантовым числом $n=1$ лежит *ниже всех*, тогда как во втором (рентгеновские уровни) уровень K ($n=1$) лежит *выше всех*:

вся схема рентгеновских уровней представляет собой полное обращение оптической. Причина этого лежит в различии механизма возникновения оптических и рентгеновских спектров. Оптические спектры возникают при возбуждении периферического наиболее слабо связанного электрона из состояния с наибольшей энергией связи и наименьшим главным квантовым числом

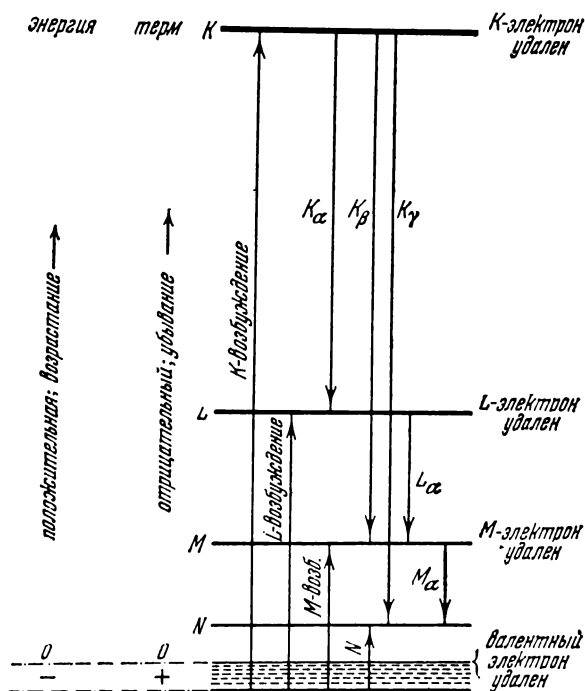


Рис. 62. Грубая схема рентгеновских уровней энергии и ее сравнение со схемой оптических уровней.

в состояния с более высокими квантовыми числами и меньшей энергией связи. Энергия возбуждения, очевидно, будет тем больше, чем меньше энергия связи в возбужденном состоянии и чем больше главное квантовое число, соответствующее возбужденному состоянию. В случае же рентгеновских спектров возбуждение состоит в освобождении электрона, связанного в нормальном состоянии атома в том или ином слое. Энергия возбуждения будет поэтому тем больше, чем прочнее связан электрон; другими словами, наибольшая энергия будет соответствовать освобождению электрона, связанного в самом глубоком, ближайшем к ядру слое, т. е. в слое с наименьшим главным квантовым числом.

Соотношение между оптическими и рентгеновскими уровнями можно наглядно представить еще иначе. Для этого условимся считать энергию ионизации наиболее слабо связанного периферического (валентного) электрона равной нулю (уровень 00 на рис. 62). Тогда энергии ионизации внутренних электронов будут положительны и будут возрастать по мере убывания главного квантового числа того слоя, в котором связан электрон.

K -электрон ($n = 1$) при этом будет обладать наибольшей положительной энергией; L -электрон ($n = 2$) — меньшей и т. д. Рентгеновские линии испускания возникают при переходах между этими положительными уровнями энергии. Наоборот, оптические уровни энергии лежат *ниже* выбранного нами нулевого уровня; их энергии *возрастают* с увеличением главного квантового числа периферического электрона.

Таким образом, оптическая система уровней является как бы зеркальным отражением рентгеновской.

В спектроскопии обычно считается нормальным расположение оптических уровней энергии. Поэтому рентгеновская система уровней называется *обращенной*. Следует заметить, что при некоторых специальных условиях обращенные уровни возникают и в оптической части спектра. Рассмотрение этих деталей, однако, относится к специальным курсам спектроскопии *).

До сих пор мы оставляли в стороне структуру полос поглощения. Возникает вопрос: почему граница K — простая, граница L — тройная, граница M — пятикратная, а граница N — семикратная? Объяснение не представляет никакого труда. Граница K отвечает освобождению электрона из слоя с $n = 1$; оба электрона этого слоя — s -электроны, т. е. для них $l = 0$, а значит, j имеет единственное значение $j = 1/2$. Напротив, восемь электронов слоя L имеют главное квантовое число $n = 2$, а l — либо 0, либо 1; в первом случае $j = 1/2$, во втором $j = 1/2$ или $3/2$. Итак, мы имеем здесь три подуровня в точном соответствии с кратностью границы. После этого табл. XIII, где указаны кратности всех краев полос поглощения, становится понятной без дальнейших пояснений.

Т а б л и ц а XIII

n	1	2		3				4								
l	0	0	1	1	0	1	1	2	2	0	1	1	2	2	3	3
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
	K	L_3	L_2	L_1	M_5	M_4	M_3	M_2	M_1	N_7	N_6	N_5	N_4	N_3	N_2	N_1

*) См. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. — М.: Физматгиз, 1963.

В соответствии с этой классификацией рентгеновских уровней энергии можно построить схему переходов, объясняющую возникновение рентгеновского спектра. На рис. 63 приведена такая схема для вольфрама ($Z = 74$). Рассматривая эту схему,

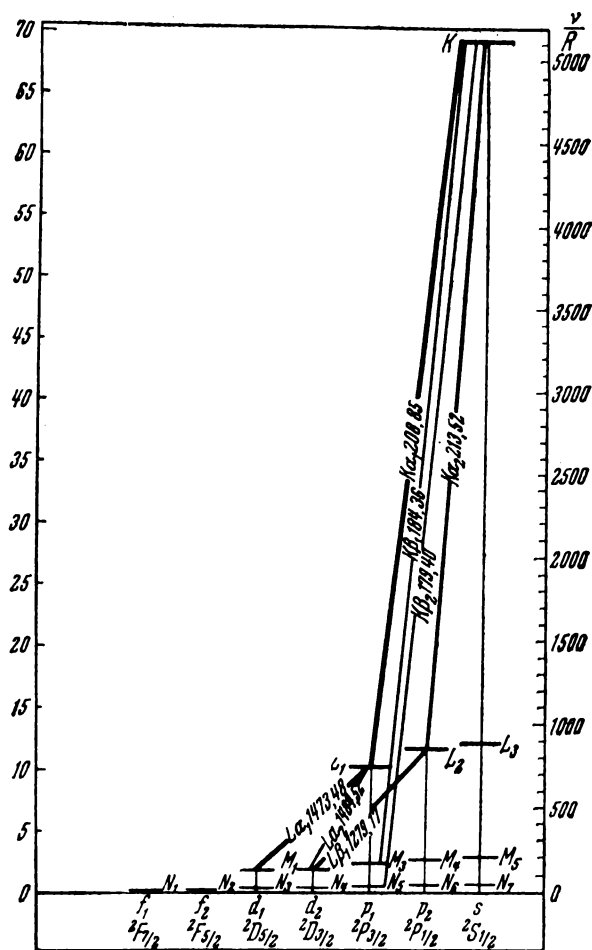


Рис. 63. Полная схема возникновения рентгеновского спектра вольфрама ($Z = 74$).

нетрудно убедиться в том, что она совершенно аналогична схеме щелочных металлов, но только полностью обращена (см., например, рис. 33). Если перевернуть рисунок, то аналогия сразу бросится в глаза: расположенные друг над другом уровни K ,

L_3, M_5, N_7 соответствуют термам $^2S_{1/2}$; уровни L_2, M_4, N_6 — термам $^2P_{1/2}$; уровни L_1, M_3, N_5 — термам $^2P_{3/2}$; уровни M_2, N_4 — термам $^2D_{3/2}$ и т. д. При этом и правила отбора остаются теми же самыми, что в случае щелочных металлов: рентгеновские спектры любых элементов совершенно аналогичны спектрам щелочных металлов. Если мы теперь сравним приведенную классификацию уровней с табл. IX, то увидим, что состояния атома, комбинации которых ведут к возникновению рентгеновских спектров, совпадают с состояниями освобождаемого электрона. Это может быть только в том случае, если полный момент импульса оболочки, из которой удаляется электрон, перед его освобождением был равен нулю: электроны освобождаются из замкнутых оболочек. Но это как раз соответствует теории периодической системы, изложенной в §§ 90 и 91.

В соответствии с полной аналогией между рентгеновскими термами и термами щелочных металлов рентгеновские спектры являются *дублетными*. Простейшим примером этой дублетности является линия K_{α_1, α_2} , состоящая из двух близко расположенных линий. Возникновение этого дублета легко проследить по рис. 63, где видно, что он возникает в результате переходов $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$, т. е. аналогичен дублету D в спектре натрия. В рентгеновской спектроскопии различают, однако, два типа дублетов: так называемые иррегулярные, или дублеты экранирования (возникающие при переходах $\Delta l = 1$, $\Delta j = 0$), и регулярные, или релятивистские, дублеты. Однако на этом различии и соответствующих теоретических вопросах мы здесь останавливаться не будем.

§ 98. Непосредственное определение рентгеновских уровней энергии

Непосредственное, хотя и менее точное, чем спектроскопическое, определение рентгеновских уровней энергии можно осуществить, изучая фотоэлектроны, которые освобождаются рентгеновскими лучами. В уравнении Эйнштейна

$$\hbar\omega = eV + P_1 + P_2$$

P_2 — работа выхода электрона, играющая важную роль в фотоэффекте с поверхности металлов, P_1 — работа освобождения электрона от связи с атомом. Так как энергия фотона рентгеновских лучей $\hbar\omega$ измеряется десятками или сотнями тысяч электрон-вольт, а работа выхода P_2 порядка нескольких электрон-вольт, то последняя ничтожно мала по сравнению с $\hbar\omega$. Напротив, энергия связи *внутренних* электронов P_1 того же порядка, что и $\hbar\omega$, особенно в случае тяжелых элементов. Оказывается, далее, что при фотоэффекте (фотоионизации)

наблюдается своего рода резонанс: с наибольшей вероятностью освобождаются те электроны, энергия связи которых близка к энергии падающего фотона. Поэтому фотоэлектроны, наблюдаемые при действии рентгеновских лучей, освобождаются из внутренних оболочек атома. Зная энергию падающего фотона $\hbar\omega$ и определяя на опыте с возможной точностью кинетическую

энергию фотоэлектронов eV , можно, таким образом, по уравнению Эйнштейна находить энергию связи внутренних электронов

$$P_1 = \hbar\omega - eV,$$

т. е. рентгеновские уровни атома. Ввиду того, что $\hbar\omega$ и P_1 значительно превосходят также и энергию связи атома в молекуле, а тем более ван-дер-ваальсовы силы сцепления, фотоэффект в рентгеновских лучах в первом приближении не зависит и

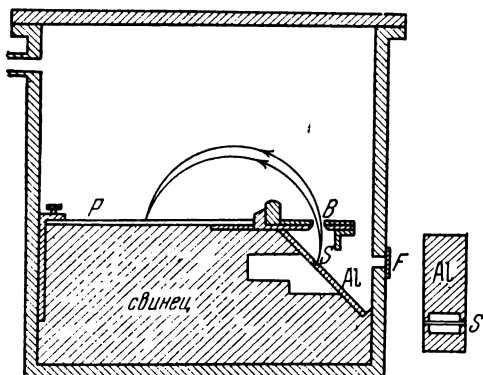


Рис. 64. Магнитный спектрограф для изучения энергетического спектра рентгеновских фотоэлектронов.

от того, подвергаются ли действию рентгеновских лучей свободные атомы или химические соединения в газообразном состоянии или твердые тела: поскольку влияние химической связи на внутренние уровни энергии мало, фотоэффект под действием рентгеновских лучей происходит так, как если бы мы имели дело со свободными атомами.

Точное определение скоростей рентгеновских фотоэлектронов было впервые осуществлено с помощью магнитного спектрографа. Схема этого спектрографа изображена на рис. 64. Источник электронов S , подвергавшийся действию рентгеновских лучей, помещался в виде узкой полоски в легкой алюминиевой рамке (вид рамки сверху дан на рис. 64 отдельно). Фотоэлектроны, пройдя через щель B , фокусировались на фотопластинке P при помощи однородного поперечного магнитного поля (см. т. I, § 9).

Для электронов, обладающих одной и той же скоростью v , радиус кривизны траектории определяется из известного соотношения

$$\mathcal{H}r = \frac{pc}{e} \quad (98.1)$$

(e — в электростатических единицах). Так как в случае рентгеновских лучей скорости электронов достаточно велики, то для

импульса следует брать релятивистское выражение

$$p = \frac{mv}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c},$$

вследствие чего (98.1) принимает вид

$$\mathcal{H}p = \frac{mc^2}{e} \cdot \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (98.2)$$

Искомая кинетическая энергия электронов есть

$$E_{\text{кин}} = mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right). \quad (98.3)$$

Вследствие фокусировки однородным поперечным магнитным полем электроны, обладающие одной и той же скоростью v , да-

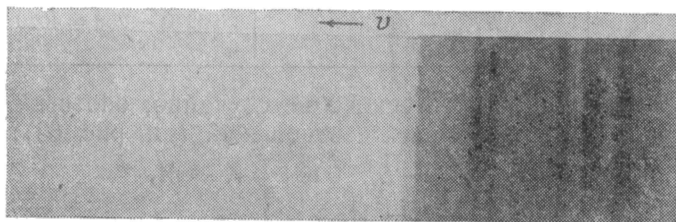


Рис. 65. Спектр фотоэлектронов серебра, образованных излучением вольфрама.

дут на фотопластинке линию; различным скоростям соответствуют различные линии. Измеряя их положение, легко определить из геометрии прибора для каждой линии величину p , а зная напряженность поля \mathcal{H} , можно вычислить отсюда по (98.2) β и затем $E_{\text{кин}}$.

На рис. 65 приведена фотография энергетического спектра фотоэлектронов, возникающих в серебре под действием рентгеновского излучения K_{α_1} вольфрама. При истолковании этого спектра необходимо иметь в виду, что, как показал опыт, в этом энергетическом спектре всегда появляются линии двоякого происхождения: 1) линии, вызываемые падающим излучением в излучателе (в данном случае Ag); 2) линии, вызываемые характеристическим излучением самого излучателя, возникающим под действием падающего излучения. Интерпретация линий рис. 65 приведена в табл. XIV. Обозначения в столбце «Происхождение» имеют следующий смысл: $\text{Ag } K_{\alpha_1, \alpha_2}$ — $\text{Ag } L$ означает линию, соответствующую фотоэлектронам, которые освобождаются характеристическим излучением серебра $\text{Ag } K_{\alpha_1, \alpha_2}$ из слоя L самого же серебра. Разрешающая способность прибора была недостаточна для разделения линий, возникающих из уровней L_I, L_{II}, L_{III} , а тем более — из уровней M_I, \dots, M_V .

Т а б л и ц а XIV

Линия	Происхождение	ν/R
1	$AgK_{\alpha_1\alpha_2} - AgL$	$1620 - 250 = 1370$
2	$AgK_{\alpha_1\alpha_2} - AgM$	$1620 - 50 = 1570$
3	$AgK_{\beta_1} - AgL$	$1820 - 250 = 1570$
4	$AgK_{\beta_1} - AgM$	$1820 - 50 = 1770$
5	$WK_{\alpha_2} - AgK$	$4270 - 1880 = 2390$
6	$WK_{\alpha_1} - AgK$	$4370 - 1880 = 2490$
7	$WK_{\beta_1} - AgK$	$4950 - 1880 = 3070$
8	$WK_{\beta_2} - AgK$	$5090 - 1880 = 3210$
	$WK_{\alpha_2} - AgL$	$4270 - 250 = 4020$

Совпадение ν/R для линий 2 не случайно; оно вытекает из следующих комбинационных соотношений (см. рис. 63):

$$\begin{aligned}
 K_{\alpha} &= K - L, & K_{\beta_1} &= K - M, \\
 K_{\beta_1} - L &= K - L - M, & & \\
 K_{\alpha} - M &= K - L - M, & & K_{\beta_1} - L = K_{\alpha} - M.
 \end{aligned}$$

П. И. Лукирский непосредственно определил рентгеновские уровни энергии для легких элементов (6C, 13Al), пользуясь весьма удобными свойствами разработанного им метода сферического конденсатора (см. т. I, § 118). В этом методе торможение электронов определенной скорости происходит настолько резко, что энергии их можно с достаточной точностью определить методом задерживающего потенциала без помощи спектрографа. Таким путем Лукирский получил, например, следующие значения для уровней энергии:

Элемент	Уровень	Энергия в эВ
6C	K	259
13Al	L	80

В настоящее время спектры фотоэлектронов, вылетающих под действием рентгеновских лучей, с успехом применяются для целей спектрального анализа *).

*) См. Зигбан К., Нордлинг К. и др. Электронная спектроскопия/Пер. с англ. — М.: Мир, 1971.

ВОЗБУЖДЕННЫЕ АТОМЫ

§ 99. Оптическое возбуждение и резонансная флуоресценция

В разных местах этой книги нам уже приходилось встречаться с контролируемым возбуждением спектральных линий. В § 93, т. I мы видели, например, что при бомбардировке атомов ртути электронами в 4,9 эв излучаемый спектр состоит всего из одной линии 2537 Å (точнее 2536,52 Å), которая, как мы теперь знаем, возникает при переходе атома из возбужденного состояния 3P_1 в нормальное 1S_0 . Получение спектра путем возбуждения атомов электронами строго определенной энергии является одним из наиболее удобных методов изучения возбужденных состояний и имеет большое практическое значение, так как в газоразрядных лампах, широко применяющихся в осветительной технике, свечение возбуждается именно ударами электронов.

Другим и еще более тонким методом исследования возбужденных состояний служит возбуждение под действием света — оптическое возбуждение. Мы уже видели, что в тех случаях, когда длина волны падающего света такова, что энергия фотона равна разности между энергией нормального уровня и ближайшего к нему возбужденного, свет этой длины волны интенсивно поглощается атомами, которые при возвращении в нормальное состояние испускают ту же длину волны (резонансное излучение или резонансная флуоресценция). Так, например, при освещении паров натрия желтой натриевой линией испускается та же желтая линия. Однако такое описание явления достаточно грубо. Хорошо известно, что желтая натриевая линия есть дублет, и возникает вопрос: испускаются ли обе линии дублета, когда возбуждение вызывается одной из них? Опыты Вуда дали на этот вопрос определенный ответ. Оказывается, что когда возбуждение производится линией D_2 , то испускается только эта линия D_2 и (в чистых парах натрия при низком давлении) никаких следов линии D_1 не наблюдается, несмотря на то, что уровень $3^2P_{1/2}$, с которого испускается эта линия, лежит ниже уровня $3^2P_{3/2}$, служащего исходным для линии D_2 (рис. 66). Причина этого состоит в том, что переход с уровня $2^2P_{1/2}$ на уровень $2^2P_{3/2}$ запрещается правилом отбора $\Delta l = \pm 1$. Поэтому воз-

возможный в этом случае переход есть $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$. Из этого следует, что в случае натрия мы имеем дело собственно не с одной резонансной линией, но с двумя D_1 и D_2 : первая возникает при возбуждении до уровня $3^2P_{1/2}$, вторая — при возбуждении до уровня $3^2P_{3/2}$.

Еще отчетливее существование двух резонансных линий обнаруживается у ртути (рис. 67). Здесь основной уровень есть 6^1S_0 (главное квантовое число 6 относится к последнему, т. е. к излучающему, электрону). При сообщении атому ртути энергии в 4,9 эВ атом переходит в состояние 6^3P_1 и при возвращении на основной уровень испускает резонансную линию

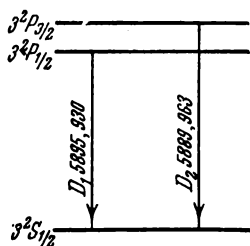


Рис. 63. Схема уровней для изучения резонансных линий натрия.

2536,52 Å. То же может быть осуществлено путем освещения паров ртути линией 2536,52 Å. Переход $6^3P_1 - 6^1S_0$ при отсутствии возмущений запрещается правилом запрета интеркомбинаций; но в случае сложных атомов, как уже было указано, это правило нарушается вследствие взаимных возмущений спиновых и орбитальных моментов. Резонансное испускание в случае ртути может быть осуществлено также и при освещении линией 1849,57 Å. Поглощение этой линии обусловлено переходом $6^1S_0 - 6^1P_1$ (см. рис. 67), и так как из состояния 6^1P_1 атом может вернуться только

в исходное состояние 6^1S_0 , то линия 1849,57 Å является также резонансной. Наблюдение этой линии, однако, сильно затрудняется тем, что она лежит в области сильного поглощения кислородом, ввиду чего для получения линии 1849,57 Å приходится удалять воздух из приборов и пользоваться особыми вакуумными спектрографами. Две резонансные линии наблюдаются также у кадмия (3267 Å и 2889 Å), у цинка (3076 Å и 2139 Å) и вообще во всех случаях, когда это требуется схемой уровней энергии.

А. Н. Теренин произвел многочисленные наблюдения оптического возбуждения и дал очень ясные их истолкования. В качестве интересного примера рассмотрим возбуждение паров следующего элемента — таллия ($Z = 81$). Излучающий электрон таллия нормально находится в состоянии 6р. Основной терм — дублетный $6^2P_{1/2}$, $6^2P_{3/2}$, расстояние между подуровнями дублета относительно очень велико (0,96 эВ). В результате при освещении паров таллия ультрафиолетовой линией 3776 Å обратно излучается не только эта линия, но и видимая (зеленая) линия 5350 Å. Объяснение видно из рис. 68: поглощение линии 3776 Å возбуждает атом с основного уровня $6^1P_{1/2}$ на возбужденный $7^2S_{1/2}$; при возвращении к уровням

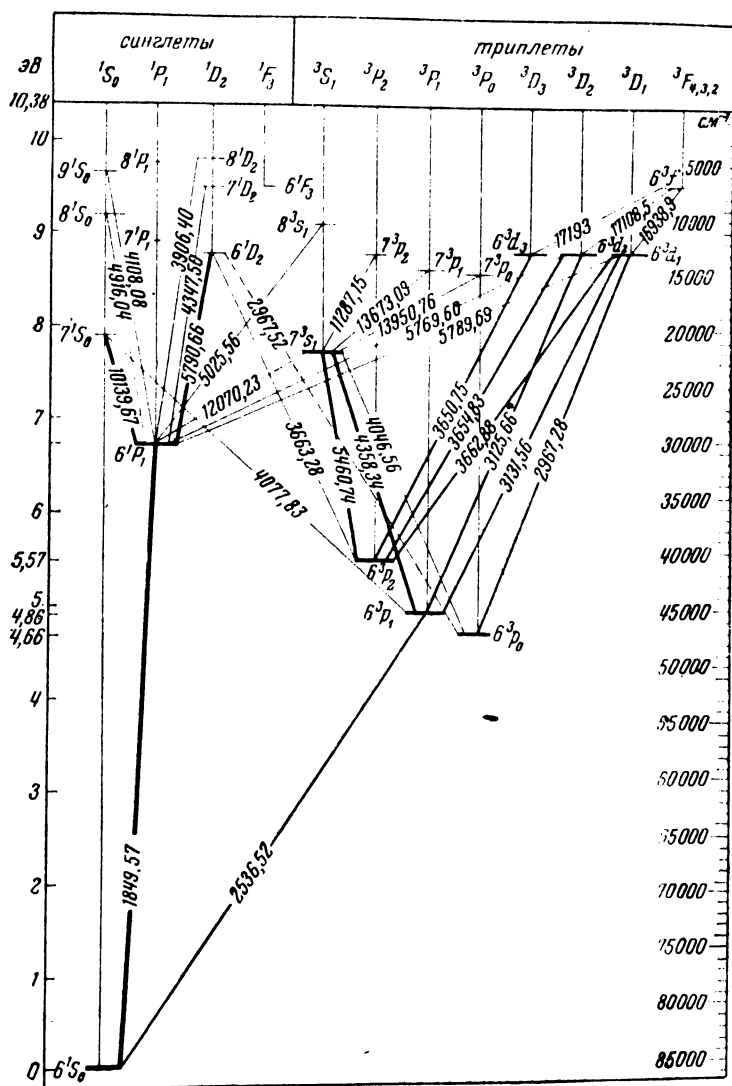


Рис. 67. Схема уровней энергии для ртути.

$6^2P_{1/2}$ и $6^2P_{3/2}$ испускаются обе указанные линии. Равным образом при поглощении линии 2768 Å одновременно с этой линией испускается линия 3529 Å. Объяснение дано в левой половине

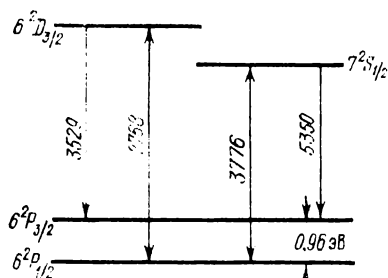


Рис. 68. Схема уровней для оптического возбуждения паров тал-
ля.

рис. 68, которая после сказанного будет понятна сразу.

Аналогичные результаты были получены Терениным при изучении оптического возбуждения паров свинца, висмута и сурьмы.

§ 100. Ступенчатое возбуждение

Очень интересные и наглядные результаты были получены при исследовании оптического возбуждения паров ртути, которые изучены особенно детально.

Нормальное состояние атома ртути есть 6^1S_0 (рис. 67); система уровней, так же как у гелия, распадается на синглеты и триплеты (§ 89). Ближайшие возбужденные уровни, к которым возможны переходы из нормального состояния: в системе синглетов — 6^1P_1 , в системе триплетов — 6^3P_1 ; переход к уровню 6^3P_0 , лежащему несколько ниже, запрещен правилом отбора, которое будет рассмотрено в § 108. Отсюда следует, что минимальная энергия, которую может воспринять атом ртути, отвечает переходу $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$; именно этот переход и получается в опыте Франка и Герца, так как необходимая для него энергия равна как раз 4,9 эВ. Следующий возможный переход есть $6^1S_0 \rightarrow 6^1P_1$; ему отвечает энергия 6,7 эВ. Если атом возбужден до одного из этих двух уровней 6^3P_1 или 6^1P_1 , то единственная возможность для обратного перехода заключается в возвращении к нормальному состоянию 6^1S_0 . При этом в первом случае излучается линия 2536,52 Å, во втором — 1849,57 Å — две упомянутые в предыдущем параграфе резонансные линии.

Возбуждение до более высоких уровней требует еще большей энергии, и потому линии, появляющиеся при непосредственном переходе с этих уровней в нормальное состояние, заведомо должны лежать в ультрафиолетовой части спектра. Между тем хорошо известно, что при электрическом возбуждении, осуществляемом, например, в широко распространенных в лабораторной практике и в технике ртутных ламп, возникает также видимое свечение. Это свечение обусловлено переходами между возбужденными состояниями; например, атом, возбужденный до уровня 7^3S_1 , может перейти сначала в состояние 6^3P_1 , испуская интенсивную синюю линию 4358,34 Å, а из состояния 6^3P_1 —

в нормальное состояние 6^1S_0 с испусканием резонансной линии 2536,52 А.

При оптическом возбуждении атомов ртути наблюдаются аналогичные процессы. Так как средняя продолжительность жизни атомов в возбужденном состоянии очень мала ($10^{-7} - 10^{-8}$ с), то соответственно мала концентрация возбужденных атомов, и при обычных условиях имеется лишь ничтожная вероятность того, что атом, поглотивший квант света и перешедший вследствие этого на какой-нибудь возбужденный уровень, успеет поглотить второй квант и перейти на более высокий уровень. Однако при помощи специальных установок Вуду удалось осуществить подобное «ступенчатое возбуждение» и таким путем детально проконтролировать всю схему уровней энергии ртути.

На рис. 69 приведена схема опытов Вуда. Кварцевый сосуд R с парами ртути при низком давлении освещался одной или двумя близко расположенными ртутными лампами I и II , причем лампа I охлаждалась проточной водой. Это охлаждение имеет следующее значение: при горении дуги в парах ртути лампа сильно разогревается и плотность пара в ней становится очень большой. Вследствие этого центральная часть резонансной линии сильно поглощается внутри самой лампы (так называемое «самообращение»). С такой горячей лампой в сосуде R получить резонансную флуоресценцию, т. е. возбуждение до уровня 6^3P_1 , не удастся. Напротив, в охлаждаемой лампе плотность пара достаточно низка, и самообращения не получается. Кварцевая призма K , примазанная к верхней части сосуда R , проецирует свет флуоресценции на щель спектрографа S , анализирующего его спектральный состав.

С этой установкой Вуд проделал большое количество опытов, из которых мы приведем только немногие. При освещении резонансного сосуда R нефiltroванным светом охлаждаемой ртутной лампы в спектре флуоресценции появляются все линии ртутного спектра, в том числе и видимые. Стоит, однако, поместить между R и лампой I стекло F_1 , поглощающее резонансную линию 2536,52 А, как всякая флуоресценция исчезает. Это показывает, что для получения флуоресценции необходимо прежде

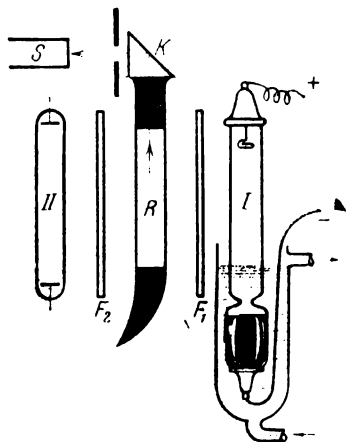


Рис. 69. Схема опытов Вуда со ступенчатым возбуждением ртути.

всего возбуждение до резонансного уровня 6^3P_1 . Если теперь вместо стекла поместить в F_1 фильтр из паров брома в кварцевом сосуде, поглощающий всю видимую часть и пропускающий только ультрафиолетовые линии 2536,52 Å; 2967,28 Å; 3125,66 Å и 3131,56 Å, то появляется флуоресценция, в спектре которой, кроме возбуждающих линий, обнаруживаются еще линии 3654,83 Å и 3662,88 Å.

Этот результат сразу становится понятным, если обратиться к рис. 67: при поглощении резонансной линии атомы ртути возбуждаются до уровня 6^3P_1 ; вследствие близости ртутной лампы концентрация возбужденных атомов оказывается столь значительной, что становится заметным маловероятный процесс повторного возбуждения атомов, находящихся в состоянии 6^3P_1 , путем поглощения линий 3125,66 Å ($6^3P_1 - 6^3D_2$) и 3131,56 Å ($6^3P_1 - 6^3D_1$) до более высоких уровней 6^3D_1 и 6^3D_2 . При возвращении с этих уровней на уровень 6^3P_2 излучаются линии 3654,83 Å и 3662,88 Å.

Дальнейший вариант описанных выше опытов состоит в следующем. Если осветить трубку R второй неохлаждаемой ртутной лампой (сохраняя лампу I и фильтр из паров брома) без светофильтра, то, кроме указанных ультрафиолетовых линий, появляются три видимые: фиолетовая (4046,56 Å), синяя (4358,34 Å) и зеленая (5460,74 Å); светофильтр из кобальтового стекла, поставленный в F_2 и пропускающий только одну синюю линию 4358,34 Å, не изменяет спектра флуоресценции, т. е. наряду с синей линией в спектре флуоресценции наблюдается также и зеленая. Объяснение этого опыта таково: лампа I создает достаточную концентрацию атомов в состоянии 6^3P_1 . Эти атомы, поглощая из света лампы II синюю линию 4358,34 Å, переходят в состояние 7^3S_1 , при возвращении из которого к уровням $6^3P_{2,1,0}$ испускаются, кроме синей линии, также фиолетовая и зеленая. Так как для испускания всех этих трех линий достаточно поднять атом от уровня 6^3P_1 до уровня 7^3S_1 , что происходит при поглощении синей линии, то понятно, что введение фильтра, пропускающего только эту линию, не изменяет спектра флуоресценции.

§ 101. Термическое возбуждение

Хорошо известно, что испускание линейчатого спектра можно вызвать не только ударами электронов или освещением, но и повышением температуры. Крупинка поваренной соли, внесенная в пламя газовой или даже спиртовой горелки, окрашивает пламя в желтый цвет, а спектроскоп показывает присутствие D -линий натрия. Очевидно, что энергия возбуждения от нормального до возбужденного уровня (равная для натрия $2 \text{ эВ} = 3,2 \cdot 10^{-12}$ эргов на атом) берется в этом случае за счет энер-

гии тепловых движений. Средняя кинетическая энергия атомов при комнатной температуре составляет около $5 \cdot 10^{-14}$ эрг, т. е. приблизительно в 100 раз меньше энергии возбуждения атомов. Однако скорости газовых молекул распределены по закону Максвелла, а потому при любой температуре имеется известная доля молекул, обладающих большими скоростями. Эта доля при комнатной температуре ничтожно мала, но она быстро (приблизительно экспоненциально) возрастает с повышением температуры, как это показывает табл. XV (числа последней графы означают отношение числа соударений N' с энергией, большей 3 эВ, к полному числу соударений).

Таблица XV

Температура. °C	Средняя кинетическая энергия поступательного движения в эВ	N'/N
15	0,03	$5 \cdot 10^{-61}$
1000	0,14	$1,3 \cdot 10^{-13}$
2000	0,24	$7,4 \cdot 10^{-6}$
3000	0,35	$1,5 \cdot 10^{-4}$
4000	0,45	$2 \cdot 10^{-3}$

Поэтому, если повышать температуру газа, то сначала в спектре должна появиться одна резонансная линия, а по мере возрастания температуры будет появляться все большее число линий в соответствии с появлением атомов, возбужденных до все более высоких уровней энергии. Наоборот, если выбрать определенный участок пламени с одной и той же (достаточно высокой) температурой и вносить в него различные атомы, то они будут давать тем большее число линий, чем ниже потенциал возбуждения. В опыте, выполненном в лаборатории Франка, был взят участок пламени бунзеновской горелки с температурой 1530 °C. При этом оказалось, что литий, внесенный в это место, дает одну линию, натрий — две, калий — три, рубидий — четыре и цезий — шесть линий. Рассмотрение рис. 31—33, где имеются шкалы энергий уровней, вполне объясняет это поведение различных атомов.

Исследование температурного свечения в строго определенных условиях производится в так называемой печи Кинга, которая представляет собой угольную или графитовую трубу, накаливаемую электрическим током. Для создания наиболее чистых условий опыта вся печь помещается в вакуум, и наблюдение ведется через два кварцевых окна.

При таких условиях можно проследить постепенное развитие спектра легко возбуждаемых атомов (щелочноземельные металлы) вплоть до ионизации атомов.

§ 102. Удары второго рода

При термическом возбуждении один из соударяющихся атомов переходит из нормального состояния в возбужденное за счет относительной кинетической энергии партнеров соударения. Соударения этого типа могут происходить также между атомами и электронами.

Представим себе, что мы имеем смесь нейтральных атомов и свободных электронов. Может случиться, что быстрый электрон, соударяющийся с невозбужденным атомом, будет обладать энергией, достаточной для перевода атома из нормального состояния в возбужденное. В таком случае соударение будет неупругим, электрон потеряет свою энергию, атом же перейдет из нормального состояния в возбужденное. Такого рода соударение в точности аналогично неупругим ударам, которые испытывают электроны в опыте Франка и Герца; оно называется *ударом первого рода*. Однако из термодинамики следует, что наряду с ударами первого

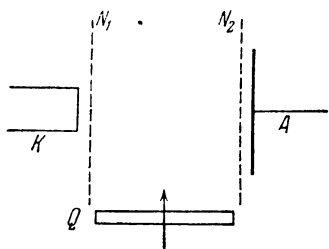


Рис. 70. Схема опыта Лейпунского и Латышева.

рода должны существовать также и удары противоположного характера, при которых *возбужденный атом*, соударяясь с *медленным* электроном, возвращается в нормальное состояние *без излучения*, отдавая избыток энергии электрону. Такие соударения получили название *ударов второго рода*. Термодинамика требует, чтобы при равновесии в системе из атомов и электронов в единицу времени число ударов первого рода равнялось числу ударов второго рода. Этот принцип, называемый обычно *принципом микроскопической обратимости* или *принципом детального равновесия*, оказывает неоценимые услуги при обсуждении процессов обмена энергией в атомных системах.

Существование ударов второго рода между возбужденными атомами и электронами было с большой убедительностью показано следующим опытом А. И. Лейпунского и Г. Д. Латышева. Электроны, испускаемые горячим катодом K (рис. 70) и ускоряемые электрическим полем между K и N_1 , попадают в пространство между сетками N_1 и N_2 . Между второй сеткой N_2 и анодом A электроны подвергаются действию тормозящего поля. Очевидно, что для полного прекращения тока на анод A тормозящее поле не должно быть больше ускоряющего поля, так как электроны приобретают свою энергию только за счет ускоряющего поля. Однако внутри откачанного сосуда, в который за-

ключены описанные части прибора, имеются следы паров ртути. Если освещать эти пары через кварцевое окно Q светом резонансной ртутной линии 2536,52 Å, то при поглощении этой линии часть атомов ртути перейдет в возбужденное состояние. При соударениях второго рода этих возбужденных атомов со свободными электронами кинетическая энергия последних должна увеличиваться за счет энергии возбуждения атомов, которые перейдут в нормальное состояние без излучения. Опыт показал, что при освещении максимальный тормозящий потенциал между N_2 и A действительно возрастает на 4,7 эВ по сравнению с ускоряющим потенциалом между K и Ni . Эти 4,7 эВ и есть энергия возбуждения атомов Hg, передаваемая электронам при ударе второго рода. Причина, вследствие которой электроны приобретают 4,7, а не 4,9 эВ, как можно было ожидать, состоит в том, что возбужденные атомы Hg, соударяющиеся с электронами, находятся в состоянии 3P_0 с энергией возбуждения 4,7 эВ, а не в состоянии 3P_1 (энергия возбуждения 4,9 эВ). Состояние 3P_0 , как мы увидим в § 108, характеризуется длительностью, во много раз превосходящей длительность состояния 3P_1 . Ввиду этого концентрация возбужденных атомов Hg в состоянии 3P_0 особенно велика, и вероятность соударения электронов с такими атомами соответственно больше вероятности соударения с атомами в состоянии 3P_1 .

§ 103. Сенсибилизированная флуоресценция

Франк обобщил соображения об ударах второго рода между атомами и электронами на случай соударений между возбужденными и невозбужденными атомами. В самом деле, возможность создавать возбужденные атомы термическим путем указывает на существование ударов первого рода, при которых один из атомов приобретает энергию возбуждения за счет относительной кинетической энергии соударяющихся партнеров. Но в таком случае, согласно принципу микроскопической обратимости, в нагретом газе должны происходить также и соударения второго рода, при которых возбужденный атом переходит в нормальное состояние без излучения, а избыток энергии передается соударяющемуся партнеру. Возникает вопрос: как проявляется этот избыток энергии? Разумеется, возможно, что соударяющийся партнер получит соответствующее приращение кинетической энергии. Однако опыт и теория согласно показывают, что такой случай мало вероятен. Гораздо вероятнее следующий случай. Положим, что газ состоит из смеси атомов двух сортов A и B и что атомы A имеют энергию возбуждения, близкую к энергии возбуждения атомов B , но несколько большую ее (рис. 71, где $\hbar\omega > \hbar\omega'$). Если возбужденный атом A

испытывает соударение второго рода с невозбужденным атомом B , то почти вся энергия атома A может быть затрачена на возбуждение атома B и только небольшой избыток $\hbar\omega - \hbar\omega'$ перейдет в относительную кинетическую энергию обоих атомов. Таким образом, в результате соударения атом B должен будет дать свечение, а избыток скорости над нормальной тепловой скоростью при данной температуре обнаружится в виде расширения линий вследствие эффекта Доплера.

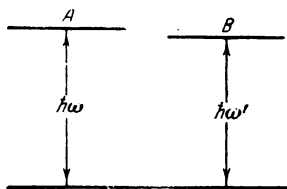


Рис. 71.

Опыт, впервые подтвердивший этот вывод, был (в 1922 г.) поставлен Карно и Франком следующим образом. Кварцевый сосуд Q (рис. 72) с двумя отростками помещался внутри печи O_1 . Оба отростка, в одном из которых была ртуть, а в другом — таллий, помещались раздельно в печи O_2 и O_3 , вследствие чего можно было регулировать упругость паров Hg и Tl независимо друг от друга. Сосуд Q освещался охлаждаемой кварцевой ртутной лампой так, чтобы резонансная линия $2536,52 \text{ \AA}$ не самообращалась. Оказалось, что при достаточной упругости паров таллия получается интенсивная флуоресценция, в которой обнаруживается ряд линий таллия, в том числе и видимая зеленая

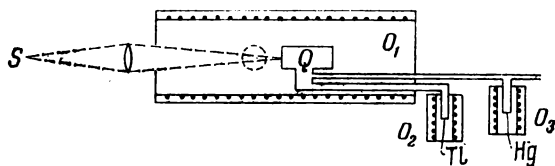


Рис. 72. Опыт Карно и Франка.

линия 5350 \AA . Если убрать печь O_3 и погрузить отросток со ртутью в жидкий воздух так, чтобы выморозить пары ртути, то никакой флуоресценции не наблюдается. Флуоресценция исчезает также и в том случае, если не охлаждать ртутную лампу, а отросток с ртутью подогревать печью O_3 . Эти контрольные опыты показывают: 1) что таллий сам не поглощает излучения ртутной лампы, а поглощают его только пары ртути: при вымораживании их флуоресценция исчезает; 2) что существенно поглощение атомами ртути именно резонансной линии $2536,52 \text{ \AA}$: при ее самообращении эффект исчезает.

На рис. 73 приведена схема, поясняющая механизм возникновения флуоресценции таллия. Резонансная линия $2536,52 \text{ \AA}$ (на рис. 73— 2537 \AA) поглощается атомами ртути, которые приобретают избыток энергии в $4,9 \text{ эВ}$. Атом таллия имеет уровень

$^2D_{3/2}$ с энергией возбуждения 4,5 эВ, близкой к 4,9 эВ. При соударении второго рода между возбужденным атомом Hg(6^3P_1) и нормальным атомом Tl($6^2P_{1/2}$) первый переходит в нормальное состояние без излучения, а последний приобретает избыток энергии в 4,9 эВ, часть которой, равная 4,5 эВ, идет на возбуждение в состояние $6^2D_{3/2}$, а остаток — на увеличение кинетической

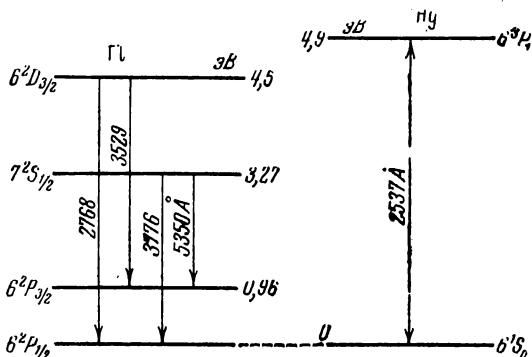


Рис. 73.

энергии атома таллия. На схеме слева показаны переходы из этого состояния в нижние, обуславливающие наблюдаемые в действительности линии флуоресценции таллия. Специальные опыты, на которых мы не останавливаемся, показали, кроме того, что эти линии ненормально расширены вследствие эффекта Доплера. Все явление было названо сенсibilизированной флуоресценцией.

§ 104. Резонанс при передаче энергии ударами второго рода

Удары второго рода играют большую роль во всех процессах обмена энергией при соударениях между атомами и молекулами. Ограничимся немногими характерными примерами. Если подмешать в небольшом количестве к парам ртути или натрия какой-нибудь посторонний газ и затем вызывать оптическое возбуждение основного газа (Hg, Na), то интенсивность резонансной флуоресценции, вообще говоря, уменьшается. Это явление называется тушением флуоресценции. Объяснение его состоит в том, что при ударе второго рода между атомом или молекулой постороннего газа возбужденный атом натрия или ртути передает свою энергию и возвращается в нормальное состояние без излучения. Оказывается, что эффективность различных газов в отношении тушения флуоресценции весьма различна. На рис. 74 приведены результаты исследования тушения флуорес-

ценции паров ртути; по оси абсцисс отложены давления подмешанных газов в мм рт. ст., по оси ординат — интенсивность флуоресценции паров Hg. Видно, что благородные газы — He, Ar — почти не вызывают тушения; малое тушение вызывает молекулярный азот, но большой эффективностью тушения обладают воздух, CO, O₂ и H₂.

Детальное теоретическое и экспериментальное изучение этого и аналогичных явлений привело к следующему важному

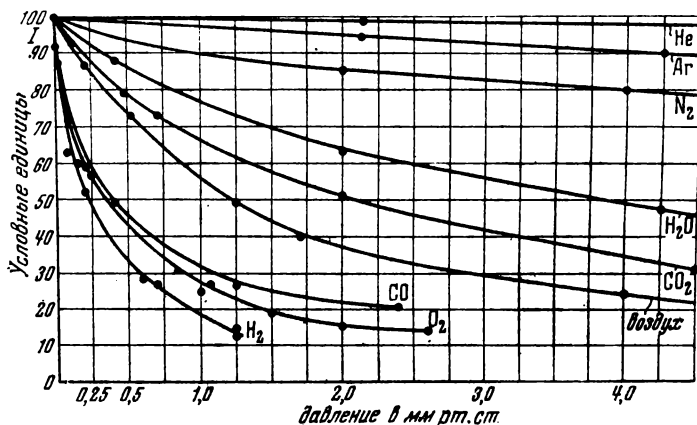


Рис. 74. Тушение резонансной флуоресценции ртути посторонними газами.

результату: вероятность превращения энергии возбуждения в кинетическую энергию соударяющихся партнеров всегда мала; вероятность передачи энергии ударом второго рода оказывается наибольшей в тех случаях, когда соударяющийся атом или молекула имеет уровень энергии, близкий к энергии возбужденного атома. Именно по этой причине благородные газы так мало эффективны в тушении резонансной флуоресценции ртути; энергия возбуждения состояния 6^3P_1 ртути, как мы знаем, 4,9 эВ, тогда как низший возбужденный уровень энергии гелия лежит у 20 эВ. По той же причине молекулы всегда более эффективны в отношении тушения, нежели атомы: единственная возможность возбуждения атомов состоит в возбуждении электронных переходов, и сравнительно редко электронные уровни различных атомов оказываются близкими друг к другу; напротив, в случае молекул, кроме электронных уровней, имеются еще колебательные и вращательные уровни, и разнообразие энергетических состояний поэтому значительно больше. Особая эффективность молекулярного водорода объясняется следующим замечательным фактом: энергия диссоциации молекулы H₂ равна 4,34 эВ и, таким образом, близка к энергии возбуж-

дения атома $\text{Hg}(6^3P_1)$, равной 4,9 эВ. Поэтому при соударении второго рода атома $\text{Hg}(6^3P_1)$ с молекулой H_2 последняя с большой вероятностью воспринимает энергию, превосходящую ее энергию диссоциации. Франку удалось на самом деле показать, что при освещении смеси паров ртути и водорода резонансной линией Hg в смеси появляются свободные атомы водорода, т. е. происходит диссоциация молекул H_2 .

Если найти экспериментально давление постороннего газа, уменьшающее интенсивность флуоресценции вдвое, то можно вычислить радиус эффективного сечения атома для передачи энергии при ударе второго рода. Эти вычисления привели к следующему замечательному результату: оказывается, что радиус эффективного сечения для ударов второго рода, вообще говоря, и несколько раз превосходит радиус атома, определяемый из кинетической теории газов (из таких явлений, как внутреннее трение или диффузия); он особенно резко возрастает при наличии резонанса между энергией возбужденного атома и энергией возбуждения (в предельном случае — энергией диссоциации или ионизации) соударяющегося с ним атома или молекулы. В рассмотренном примере тушения флуоресценции паров ртути радиус эффективного сечения для воздуха оказался в 1,8 раза, а для молекулы H_2 в 5,5 раза больше радиуса, определяемого из кинетической теории газов.

Особенно чувствительным индикатором взаимодействия между атомами является состояние поляризации флуоресценции. Если возбуждать атомную флуоресценцию линейно поляризованным светом, то свет флуоресценции оказывается частично деполаризованным. Замечательно, что эта деполаризация резко возрастает при подмешивании постороннего газа и в сильнейшей степени зависит от давления самого светящегося газа (резко возрастая при повышении давления). Радиус эффективного сечения для деполаризации посторонними газами в некоторых случаях в сотни раз превосходит газ-кинетический радиус. Особенно замечательный результат был получен при изучении деполаризации флуоресценции чистых паров натрия с увеличением его давления. В этом случае, очевидно, имеется точный резонанс между соударяющимися партнерами, и радиус эффективного сечения оказался в 10 000 раз превосходящим газ-кинетический радиус.

Наглядное доказательство роли резонанса при соударениях второго рода было получено при изучении флуоресценции паров натрия, сенсibilизированной парами ртути.

Если освещать смесь паров Na и Hg резонансной линией ртути 2536,52 Å, то возникает сенсibilизированная флуоресценция натрия. Измеряя интенсивность спектральных линий этой флуоресценции, можно установить, какие уровни натрия

возбуждаются с наибольшей вероятностью. Запас энергии атома Hg, поглотившего свет $\lambda = 2536,52 \text{ \AA}$, равен 4,9 эВ, чему соответствует 112,04 кг·кал/моль; у натрия имеется несколько термов, энергия возбуждения которых лежит между 103 и 113 кг·кал/моль: это термы $^2D_{3/2, 1/2}$ с главными квантовыми числами от 6 до 9 и термы $^2S_{1/2}$ с главными квантовыми числами от 5 до 8. Оказалось, что при сенсibilизированной флуоресценции Na с наибольшей вероятностью возбуждается терм $8^2S_{1/2}$, которому соответствует энергия возбуждения 112,49 кг·кал/моль, почти точно совпадающая с запасом энергии атомов Hg (112,04 кг·кал/моль). Это видно из того, что интенсивность линии второй побочной (резкой, см. § 186) серии Na $8^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ при сенсibilизированной флуоресценции наибольшая, тогда как при возбуждении спектра Na в дуге интенсивность этой линии наименьшая. Следующая по интенсивности линия при сенсibilизированной флуоресценции соответствует возбуждению уровня $8^2D_{5/2, 3/2}$ с энергией 111,42 кг·кал/моль; наконец, уровень $5^2D_{3/2, 1/2}$ с энергией 98,21 кг·кал/моль, возбуждаемый в дуге с наибольшей вероятностью, при сенсibilизированной флуоресценции возбуждается с наименьшей вероятностью.

При добавлении к смеси Na + Hg постороннего газа наблюдается новое явление: усиливается линия резкой серии Na $6^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2, 3/2}$, для возбуждения которой требуется энергия 108,05 кг·кал/моль. Объяснение этого эффекта чрезвычайно просто. Немного ниже возбужденного уровня Hg 6^3P_1 , дающего начало линии 2536,52 Å, лежит уровень 6^3P_0 с энергией возбуждения 107,02 кг·кал/моль. Спонтанный переход $6^3P_1 - 6^3P_0$ запрещен правилом отбора $\Delta l = \pm 1$, но в присутствии постороннего газа он оказывается возможным (обычное явление) с передачей разности энергии $112,04 - 107,02 = 5,02 \text{ кг·кал/моль}$ атому постороннего газа. Поэтому в присутствии постороннего газа часть возбужденных атомов ртути переходит в состояние 6^3P_0 ; при соударении этих атомов с атомами натрия с наибольшей вероятностью возбуждается уровень Na $6^2S_{1/2}$. Мы видим, что при обмене энергией путем ударов второго рода действительно наблюдается отчетливый резонанс. О резкости этого резонанса можно судить по рис. 75, где на оси абсцисс нанесены энергии и отмечены термы ртути 6^3P_1 и 6^3P_0 , а на оси ординат — вероятность возбуждения термов Na при соударениях с возбужденными атомами Hg, находящимися в состояниях 6^3P_1 и 6^3P_0 .

Аналогичный резонанс наблюдается при простейшей реакции обмена электроном между ионизованным и неионизованным атомами. Если имеется смесь двух сортов атомов ионизованных (X^+) и неионизованных (Y) и если потенциал ионизации у ионизованных атомов выше, чем у неионизованных, то происхо-

дит реакция



Например, у гелия потенциал ионизации равен 24,5 эВ, у неона он равен 21,5 эВ. В смеси $\text{He}^+ + \text{Ne}$ происходит реакция



Избыток энергии (24,5 — 21,5) эВ = 3,0 эВ превращается в относительную кинетическую энергию соударяющихся атомов. Оказывается, что реакция описанного типа происходит с наибольшей вероятностью тогда, когда разность потенциалов ионизации имеет наименьшую величину, т. е. когда минимальная часть энергии ионизованного атома превращается в кинетическую энергию. Так, например, в следующем ряде реакций:

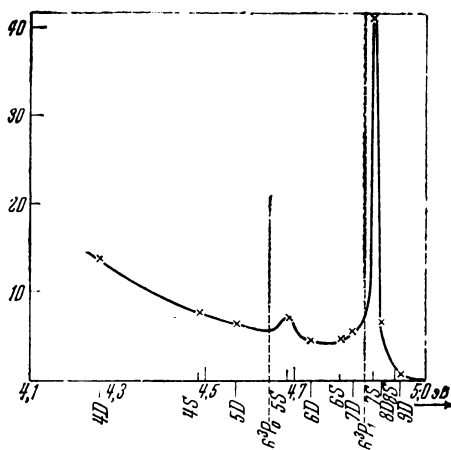
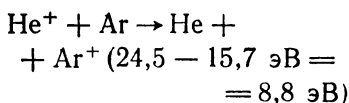
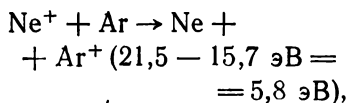
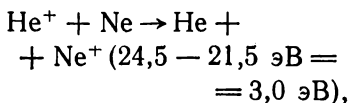
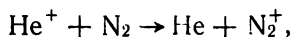


Рис. 75. Резонанс при передаче энергии ударами второго рода. (Числа, указанные на оси ординат, пропорциональны интенсивности.)

вероятность передачи электрона убывает сверху вниз. Весьма высока вероятность обмена электроном в реакции



так как потенциал ионизации молекулы N_2 лежит между 23 и 25 эВ.

Мы описали так подробно эти процессы потому, что подобного рода резонанс представляет собой чрезвычайно общее явление и, в частности, играет большую роль при ядерных взаимодействиях.

§ 105. Время жизни возбужденных состояний

В т. I, § 98 мы уже рассматривали вопрос о затухании свечения с точки зрения квантовых представлений. Мы видели там, что зависимость интенсивности от времени может быть

представлена формулой вида

$$J = J_0 e^{-t/\tau},$$

где τ — среднее время пребывания в возбужденном состоянии. Поскольку речь идет о спонтанных переходах, эта величина характеризует устойчивость возбужденного состояния. Существует ряд прямых и косвенных методов определения τ . К числу прямых методов относится метод каналовых лучей, описанный

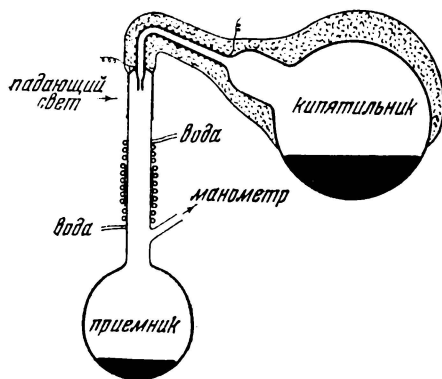


Рис. 76. К определению τ по методу флуоресценции.

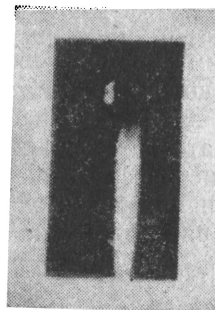


Рис. 77. Флуоресцирующая струя паров ртути.

в т. I, § 98. Другой прямой метод, впервые осуществленный Вудом, а затем Рэлеем (младшим), состоит в следующем. Струя паров, получаемая при дистилляции ртути (рис. 76), в определенном месте освещается узким пучком света, под действием которого возникает флуоресценция. Вследствие конечной длительности возбужденных состояний и большой скорости атомов в потоке, флуоресценция имеет вид светящейся узкой длинной полосы (рис. 77), интенсивность которой убывает с увеличением расстояния от места, где падает возбуждающий пучок света. Измеряя это затухание и зная скорость атомов в потоке, можно определить τ . Таким путем были определены длительности некоторых возбужденных состояний атомов ртути и других веществ. Например, для состояния 5^3P_1 кадмия (резонансный уровень, соответствующий линии 3261 Å) было найдено $\tau = 2,5 \cdot 10^{-6}$ с. Этот метод пригоден только для длительно живущих состояний вследствие того, что скорость атомов в потоке не превосходит 10^5 см/с.

Существует довольно много косвенных методов определения τ . К числу их относится, например, метод, основанный на изучении линий поглощения. Параллельный монохроматический пучок света частоты ω , пройдя через слой вещества толщиной dx , ослабляется вследствие поглощения. Уменьшение интенсив-

ности dI_ω в слое dx пропорционально интенсивности I_ω пучка, входящего в слой, и толщине слоя dx

$$-dI_\omega = k_\omega I_\omega dx,$$

откуда для конечного слоя толщины x получаем

$$I_\omega = I_{0\omega} e^{-k_\omega x},$$

где $I_{0\omega}$ — интенсивность света, входящего в слой; k_ω называется коэффициентом поглощения. Если построить кривую, изображающую зависимость k_ω от ω , то в области линии поглощения получается кривая, изображенная на рис. 78. Площадь, ограниченная осью абсцисс и контуром линии поглощения, выражается следующим образом:

$$\int k_\omega d\omega = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{N}{\tau}. \quad (105.1)$$

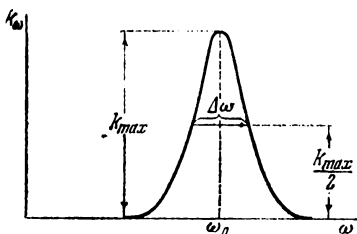


Рис. 78. Контур линии поглощения.

где λ_0 — длина волны, соответствующая максимуму поглощения, g_2 и g_1 — статистические веса состояний, переход между которыми ведет к поглощению данной длины волны (см. т. I, § 100); N — число атомов в 1 см^3 . Таким образом, при помощи формулы (105.1) можно определить τ по площади, ограничиваемой линией поглощения. Определение атомных констант по площади поглощения было впервые предложено Т. П. Кравцом.

Для косвенного определения τ может быть использован и ряд других оптических явлений. Таковы, например, магнитное вращение плоскости поляризации света, дисперсия — нормальная и аномальная (особенно изящным и точным методом

Таблица XVI

Средние времена длительности возбужденных состояний τ для различных атомов

Атом	Серийный символ линии	Длина волны в Å	τ в с
H	$1^2S_{1/2} - 2^2P$	1216	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Na	$3^2S_{1/2} - 3^2P$	5896,59	$1,6 \cdot 10^{-8}$
K	$4^2S_{1/2} - 4^2P$	7699,76	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Cd	$5^1S_0 - 5^3P_1$	3261	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Hg	$6^1S_0 - 6^3P_1$	2537	$1 \cdot 10^{-7}$

изучения последней является интерференционный метод — так называемый «метод крюков», предложенный и развитый Д. С. Рождественским), деполяризация резонансной флуоресценции. Рассмотрение этих методов завело бы нас, однако, очень далеко, и поэтому мы ограничимся приведением некоторых численных результатов (табл. XVI).

§ 106. Ширина уровней. Автоионизация

Мы видим, таким образом, что среднее время жизни τ имеет, вообще говоря, порядок величины $10^{-7} - 10^{-8}$ с и в отдельных случаях возрастает до 10^{-6} с. С этой нормальной продолжительностью жизни связана определенная естественная ширина спектральных линий. Необходимость существования конечной естественной ширины спектральной линии вытекает уже из классических соображений (см. т. I, §§ 70—73), связывающих время релаксации осциллятора (§ 70) с шириной спектральной линии.

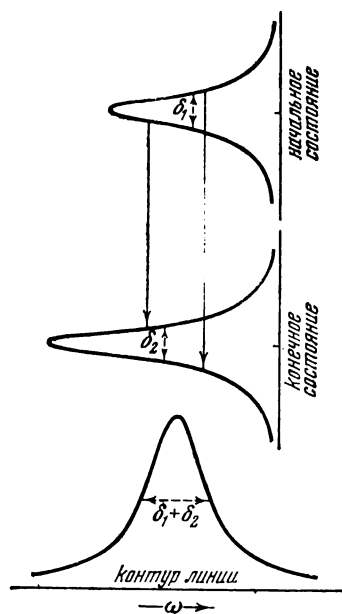


Рис. 79. Соотношение между естественной шириной спектральной линии и естественными расширениями уровней энергии.

Квантовая теория приводит к аналогичному заключению на основании следующих соображений. Поскольку спонтанный переход есть явление случайное, не существует определенного, одинакового для всех возбужденных атомов времени жизни, но можно говорить только о средней продолжительности жизни. Можно показать, что величине τ , рассматриваемой как неопределенность момента перехода, $\tau = \Delta t$, обязательно соответствует неопределенность ΔE энергии уровня, причем между ΔE и Δt имеет место соотношение

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar,$$

аналогичное соотношениям неопределенностей между координатами и соответствующими импульсами. Поэтому только для бесконечной длительности жизни $\Delta t \rightarrow \infty$ неопределенность $\Delta E \rightarrow 0$, и уровню соответствует строго определенная энергия E . При конечной величине Δt и ΔE имеет конечную величину, т. е. существует конечная ширина уровня, вследствие чего и

частота спектральной линии неопределенна в пределах $\frac{\Delta E}{h} = \Delta\omega$; при этом, так как $\frac{h}{\Delta t} = \frac{h}{\tau} \sim \Delta E$, то ширина $\Delta\omega = \frac{\Delta E}{h} \sim \frac{1}{\tau}$. Соотношение между расширениями начального и конечного

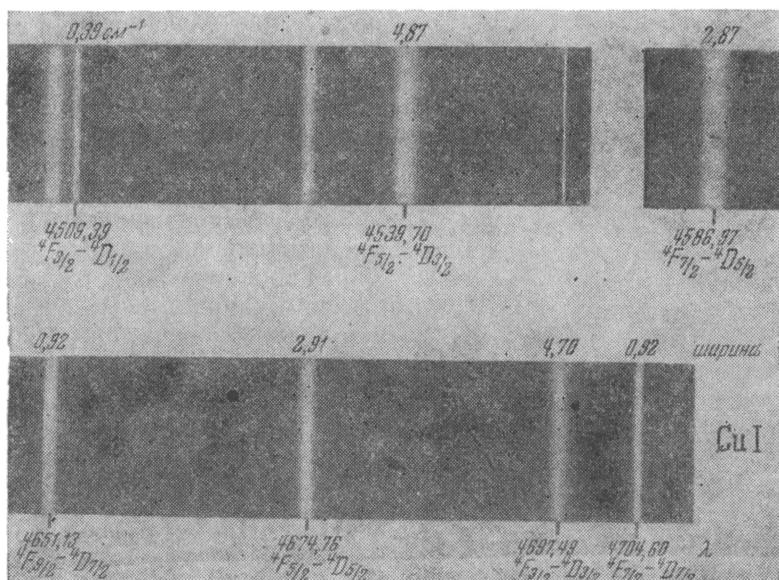


Рис. 80. Узкие и широкие линии в одном и том же мультиплете в спектре меди (на рисунке приведен спектр Cu I, для удобства размещения часть спектра изъята).

уровней и шириной линии наглядно показано на рис. 79. Ширина спектральной линии δ , соответствующая нормальной продолжительности жизни возбужденного состояния, и есть естественная ширина спектральной линии. Для длин волн, соответствующих видимой части спектра, она имеет порядок величины тысячных долей единицы Ангстрема и обычно с избытком перекрывается расширением вследствие эффекта Доплера и междуатомных взаимодействий, обуславливающих влияние давления газа на ширину спектральной линии.

Сокращение длительности жизни τ против нормальной нередко вызывает соответствующее расширение спектральной линии. Такие ненормально расширенные линии встречаются иногда в атомных спектрах и гораздо чаще — в молекулярных. Пример сильного расширения линий приведен на рис. 80, изображающем часть спектра меди (CuI), где особенной шириной отличается

линия 4539,70 Å ($\Delta\nu = 4,87 \text{ см}^{-1}$, тогда как ширина соседней линии 4509,39 Å равна $0,39 \text{ см}^{-1}$). Подобного рода эффекты обычно связаны с сокращением жизни вследствие каких-либо процессов распада. В случае атомных спектров этим процессом служит так называемая автоионизация. Механизм этого явления удобно разъяснить на простейшем примере атома гелия. На рис. 81 левая колонка представляет собой последовательность уровней энергии в том случае, когда один

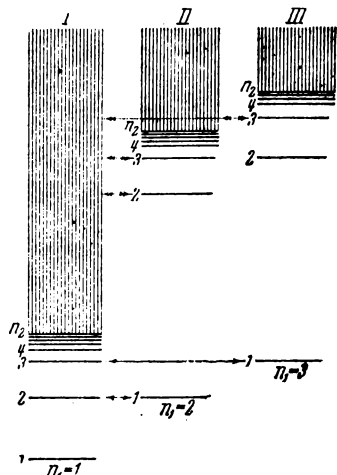


Рис. 81. Схема термов гелия при возбуждении одного или обоих электронов.

из электронов находится в «одно-квантовом» состоянии, т. е. имеет главное квантовое число $n_1 = 1$, а другой — может быть либо также на нормальном уровне $n_2 = 1$, либо на одном из возбужденных ($n_2 = 2, 3, \dots$). Уровни энергии, как обычно, постепенно сближаются и в конце концов сливаются. Выше этого места слияния лежит область некантованных значений энергии. Это означает, что электрон, получивший избыток энергии, достаточный для перехода в эту область сплошного спектра термов, отделяется от атома, т. е. происходит ионизация (см. т. I, § 97). Можно рассчитать, однако, схему уровней в предположении, что оба электрона возбуждены, например, что один электрон находится на уровне

$n_1 = 2$, а другой — либо на том же, либо на более высоком уровне, или что один находится на уровне $n_1 = 3$ и т. д. Такие схемы также приведены на рис. 81. Обратим теперь внимание на следующее обстоятельство. В том случае, когда один из электронов находится на уровне $n_1 = 2$, а другой — на более высоком возбужденном уровне, энергия атома в этом дискретном состоянии приходится на сплошную область первой последовательности термов (см. стрелки на рис. 81). В результате между дискретным состоянием II (или III) и сплошным I возникает резонанс, при котором система с большой вероятностью переходит в состояние I с последующим распадом, ионизацией.

Обозначим через β вероятность возвращения электрона в низшее состояние в дискретной последовательности, т. е. с излучением; через γ — вероятность перехода в сплошную область последовательности I, т. е. вероятность ионизации. В таком случае выход излучения будет, очевидно, $\beta/(\beta + \gamma)$, а выход ионизации $\gamma/(\beta + \gamma)$. Так как среднее время жизни τ равно обрат-

ной величине вероятности перехода [см. т. I, формулу (98.7)], то $\beta + \gamma = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau}$, где τ_s — среднее время жизни для перехода с излучением, а τ_i — для перехода с ионизацией. Ширина уровня $\Delta\nu$ по предыдущему равна $1/\tau$, а потому

$$\Delta\omega = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_i} = \beta + \gamma.$$

Мы видим, что ширина уровня в этом случае существенно зависит от соотношения вероятностей β и γ . Если γ имеет тот же порядок величины, что и β , то уровень сохраняет ширину, соответствующую естественной ширине спектральной линии. Нередко, однако, вероятность перехода с ионизацией γ оказывается значительно больше β . В таких случаях $1/\tau_i \gg 1/\tau_s$, вследствие чего ширина уровня $1/\tau_s + 1/\tau_i$ целиком определяется величиной $1/\tau_i$, т. е. оказывается значительно больше нормальной, и спектральная линия при этом будет также соответственно расширена. Ионизация атома, которая ведет к подобному расширению, называется автоионизацией в знак того, что освобождение электрона происходит здесь не под действием внешних причин, но вследствие перераспределения энергии внутри самого атома. Экспериментально подобные эффекты были обнаружены в ряде сложных спектров, в так называемых штрихованных гермах, возникающих при возбуждении двух электронов. Так, например, в случае меди Cu I линии, происходящие от термов 4D , 2D (при $J = 3/2$ и $5/2$), в источниках низкого давления отсутствуют или чрезвычайно слабы, а в источниках высокого давления — наблюдаются, но сильно расширены (см. рис. 80).

Непосредственное обнаружение автоионизации в случае оптических спектров затруднительно, но она легко обнаруживается в рентгеновской области. Фотографируя при помощи камеры Вильсона фотоэлектроны, освобождаемые рентгеновскими лучами в тяжелых благородных газах (например, в криптоне), Оже нашел, что в некоторых случаях в одной точке берут начало два следа (рис. 82). Это явление, названное эффектом Оже, представляет собой типичный случай автоионизации. При освещении криптона рентгеновскими лучами достаточно короткой длины волны (так, чтобы энергия фотона $\hbar\omega$, например, превосходила энергию ионизации электрона K -слоя криптона), во-первых, освобождается фотоэлектрон из K -слоя. Освободившееся место может быть заполнено путем перехода электрона из слоя L , т. е. с излучением линии K_α . Но так как энергия возбуждения атома при этом оказывается больше энергии ионизации L -электрона, то возможен описанный выше резонансный

переход атома без излучения с освобождением второго электрона. Кинетическая энергия, которую при этом приобретает освобождаемый электрон, очевидно, равна энергии возбуждения атома минус энергия ионизации L -электрона, т. е.

$$eV = E_K - 2E_L.$$

Но так как $E_K - E_L = \hbar\omega_{K\alpha}$, то

$$eV = \hbar\omega_{K\alpha} - E_L.$$

Это значит, что фотоэлектрон приобретает такую кинетическую энергию, как если бы он освобождался при фотоэффекте под

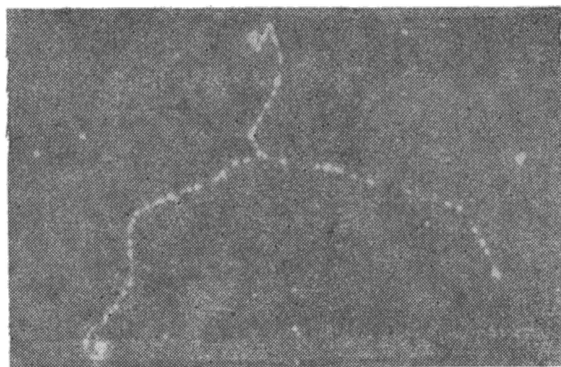


Рис. 82. Эффект Оже в криптоне.

действием $K\alpha$ -излучения, возникающего внутри того же атома. Подобный способ наглядного описания эффекта возможен, однако он не передает сущности явления, которое состоит как раз во внутренних переходах *без промежуточного излучения*. Его можно правильнее описать как своего рода «внутренний удар второго рода». Подобного рода эффекты внутреннего перераспределения энергии, называемые внутренней конверсией, — частое явление. Различного рода количественные испытания, предпринятые для проверки данного выше объяснения эффекта Оже, полностью подтвердили это объяснение.

Эффект Оже не сопровождается расширением линий, так как в этом случае вероятность перехода без излучения γ того же порядка величины, что и β , что подтверждается измерениями выхода излучения $K\alpha$ по сравнению с выходом автоионизации.

§ 107. Интенсивность спектральных линий

Интенсивность спектральных линий обусловлена, с одной стороны, вероятностью квантового перехода, ведущего к излучению данной частоты (§ 63), а с другой — числом атомов, находящихся в соответствующем возбужденном состоянии. Как уже было показано (§ 64), вероятности перехода могут быть вычислены при помощи квантовой механики, причем получается следующая формула:

$$A_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} |er_{mn}|^2, \quad (107.1)$$

где er_{mn} — матричный элемент дипольного перехода $m \rightarrow n$. Что же касается числа атомов в верхнем (возбужденном) состоянии, то зависимость от него при прочих равных условиях приводит к некоторым простым арифметическим соотношениям для интенсивностей линий в мультиплетах.

Рассмотрим сначала случай температурного свечения. Здесь возбуждение получается за счет соударений между атомами. Согласно статистической формуле Больцмана при термодинамическом равновесии отношение чисел атомов, обладающих энергиями E_m и E_n , будет

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{e^{-E_m/kT}}{e^{-E_n/kT}}$$

при условии, если *статистический вес обоих состояний одинаков*. Так как этого, вообще говоря, не бывает, то правую часть написанного равенства нужно еще умножить на отношение статистических весов g_m/g_n ; в результате получаем

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m e^{-E_m/kT}}{g_n e^{-E_n/kT}}. \quad (107.2)$$

Если мы имеем дело с узким мультиплетом (например, с дублетом с очень малым расстоянием между компонентами), то $E_m \approx E_n$, и мы получаем

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n}. \quad (107.3)$$

Для узкого мультиплета также и зависимость вероятности перехода от частоты, требуемая формулой (107.1), становится мало ощутимой, и отношение интенсивностей практически полностью определяется отношением статистических весов.

В случае возбуждения свечения в газовом разряде, т. е. под действием удара электронов, больцмановский фактор $e^{-E/kT}$ делается вообще несущественным, потому что скоростям электронов

в разряде соответствует столь высокая температура, что фактор $e^{-E/kT}$ можно положить равным единице. Таким образом, и в этом случае отношение интенсивностей практически определяется отношением статистических весов. За меру же статистического веса естественно принять степень вырождения данного уровня, т. е. число подуровней, на которое он распадается в магнитном поле. Для уровня, характеризуемого данным значением j , это число, как известно, равно $2j + 1$ (§ 78):

$$g = 2j + 1.$$

Рассмотрим, например, головной дублет главной серии

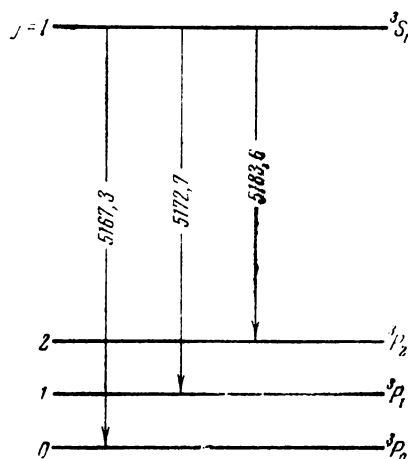


Рис. 83. Возникновение триплета магния.

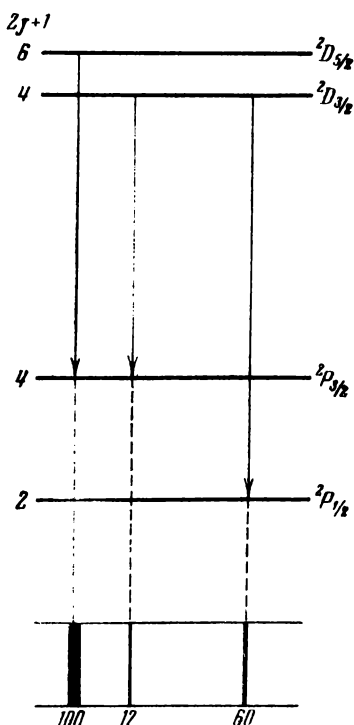


Рис. 84.

щелочных металлов (для натрия — дублет D). Нижнее состояние для обеих линий этого дублета ${}^2S_{1/2}$ простое; верхние же состояния суть ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$. Статистические веса обоих P -состояний будут $2\frac{3}{2} + 1 = 4$ и $2\frac{1}{2} + 1 = 2$. Итак, интенсивности обоих компонентов дублета должны относиться как $4:2 = 2:1$, что и наблюдается на самом деле. Возьмем триплет магния $\lambda = 5183,6; 5172,7; 5167,3$ А. Он обусловлен переходом с простого верхнего уровня 4^3S_1 на три нижних уровня 3^2P_0 , 3^3P_1 , 3^3P_2 (рис. 83). Отношение статистических весов здесь $1:3:5$. Таково же и отношение интенсивностей линий триплета.

В рассмотренных двух примерах один из уровней — верхний или нижний — был простым. Нередки, однако, случаи, когда и верхние, и нижние уровни кратные. В этих случаях имеет место следующее *правило сумм*, открытое эмпирически: *представим себе, что либо верхние, либо нижние уровни слились в один; тогда суммы интенсивностей линий, обусловленные этим сливанием, относятся, как статистические веса неслившихся уровней.*

Рассмотрим в качестве примера так называемый сложный дублет первой побочной серии щелочных металлов (см. § 84), получающийся в результате комбинации дублетных термов P и D . На рис. 84 приведена схема переходов, при которых возникает этот дублет. Внизу показаны его три линии (две основные и слабый «спутник») и приведены измеренные у такого сложного дублета цезия интенсивности (100, 12, 60). Если представить себе, что слились верхние уровни, то сумма интенсивностей слившихся линий будет $100 + 12 = 112$; отношение интенсивностей $112 : 60 = 1,87 : 1$ приблизительно равно отношению статистических весов неслившихся нижних уровней: $4 : 2 = 2 : 1$. Если же представить себе, что слились нижние уровни, то сумма интенсивностей будет $60 + 12 = 72$; отношение $100 : 72 = 1,39 : 1$ приблизительно равно отношению статистических весов верхних уровней $6 : 4 = 1,5 : 1$.

Отметим в заключение, что, как видно из сказанного, отношение интенсивностей внутри мультиплета совершенно не зависит от главных квантовых чисел и в первую очередь обусловлено статистическим весом, зависящим только от квантового числа j .

§ 108. Метастабильные состояния

Наряду с короткоживущими состояниями существуют и состояния ненормально длительные. Для рассмотрения их необходимо напомнить прежде всего уже неоднократно встречавшиеся нам правила отбора. Согласно комбинационному принципу (т. I, § 107) каждая линия, наблюдаемая в спектре, есть результат комбинации двух термов; однако обратное может и не иметь места: не всякая комбинация термов дает начало спектральной линии. Эмпирически уже задолго до возникновения квантовой механики были найдены условия, которым должны удовлетворять термы, чтобы их комбинация была возможна.

Как мы видели в § 65, квантовая механика дала теоретическое обоснование этим правилам отбора. Первое правило, с которым мы встретились уже в § 61, состоит в том, что осуществляются переходы, при которых азимутальное квантовое число излучающего электрона изменяется на ± 1 :

$$\Delta l = \pm 1. \quad (108\ 1)$$

В подавляющем большинстве случаев возбуждение атома связано с изменением состояния *одного*, а именно — излучающего электрона. Поэтому правило (108.1) молчаливо предполагает, что квантовые числа остальных электронов остаются без изменения. Однако в редких случаях наблюдаются переходы с изменением квантовых чисел двух электронов. В таких случаях квантовое число второго электрона должно изменяться на ± 2 .

Теоретическое обоснование правила отбора (108.1), как мы видели в § 65, состоит в том, что матричный элемент дипольного момента

$$D_{mn} = \int \psi_m^*(ex) \psi_n d\tau,$$

от которого зависит вероятность перехода, отличен от нуля только тогда, когда для излучающего электрона выполняется условие (108.1). В § 65 указано, что все термы атома следует разделить на четные и нечетные, т. е. те, у которых арифметическая сумма азимутальных квантовых чисел четна или нечетна. Тогда правило отбора можно формулировать так: переходы могут происходить только между термами различного класса четности, т. е. четным и нечетным, но не могут происходить между термами одинакового класса четности (правило Лапорта). Легко видеть, что в эту общую формулировку включаются как случаи изменения квантового числа одного электрона, так и редкие случаи изменения квантовых чисел двух электронов.

Следующее общее правило отбора состоит в том, что при переходах квантовое число полного момента импульса J должно изменяться на ± 1 или оставаться без изменения (§ 72):

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad (108.2)$$

при этом, однако, переходы $0 \rightarrow 0$, хотя и удовлетворяют правилу $\Delta J = 0$, не осуществляются.

Кроме этих общих правил, существуют так называемые специальные правила отбора, которые должны удовлетворяться только в тех случаях, когда строго осуществляется *нормальная связь* векторов \mathbf{L} и \mathbf{S} (§ 92). Эти правила состоят в том, что геометрическая сумма \mathbf{L} векторов орбитального момента \mathbf{l}_i отдельных электронов должна оставаться постоянной или меняться на ± 1 , а геометрическая сумма \mathbf{S} векторов спина \mathbf{S}_i отдельных электронов не должна меняться. Так как от геометрической суммы \mathbf{S} зависит мультиплетность терма (§ 92), то последнее правило устанавливает, что переходы должны происходить между термами одинаковой мультиплетности (синглет — синглет, дублет — дублет и т. д.). Переходы же между термами различной мультиплетности (например, синглет — триплет) — так называемые *интеркомбинации* — запрещаются.

Хотя эти правила имеют теоретическое обоснование, мы постоянно встречаемся с тем фактом, что они не являются абсолютно жесткими и в отдельных случаях нарушаются. Это относится как к специальным правилам отбора, так и к общим.

Что касается специальных правил, то уже было указано, что условием их применимости является строгое выполнение нормальной связи. Но поскольку реально она выполняется лишь более или менее приближенно, то и специальные правила отбора допускают исключения, которые на самом деле наблюдаются, особенно в случае тяжелых атомов. Типичным примером нарушения специальных правил являются так называемые интеркомбинационные линии, возникающие при переходах между триплетными и синглетными уровнями. Хорошо известная резонансная линия паров ртути 2536,52 Å, обладающая исключительно высокой интенсивностью, как раз является линией интеркомбинационной $6^3P_1 - 6^1S_0$. Аналогичные интеркомбинационные линии наблюдаются и в спектрах других атомов с двумя валентными электронами (Be, а также Zn и Cd). Интересно, однако, отметить, что соответствующая им вероятность перехода (от которой зависит интенсивность линии) оказывается тем меньшей, чем точнее выполняется нормальная связь. Так, например, в случае бериллия (Be I), где нормальная связь выполняется хорошо, вероятность перехода $2^3P_1 - 2^1S_0$ составляет всего $0,2 \text{ с}^{-1}$ *), тогда как у ртути нормальная связь нарушается и вместе с тем вероятность интеркомбинационного перехода $6^3P_1 - 6^1S_0$ возрастает до 10^7 с^{-1} .

Отметим далее, что правила отбора применимы, вообще говоря, только для переходов под действием излучения в случае абсорбции или к спонтанным переходам в случае эмиссии. Они заведомо нарушаются при возбуждении соударением, а также в присутствии сильных электрических или магнитных полей.

До сих пор мы говорили о нарушениях специальных правил отбора или о нарушениях под влиянием возмущений. В некоторых случаях, однако, нарушаются и общие правила отбора и притом в отсутствие возмущений. Так, например, согласно правилу, сформулированному в начале этого параграфа, переходы между термами 2S и 2D запрещены, так как при этих переходах квантовое число l изменяется на две единицы. Между тем у всех щелочных металлов наблюдаются слабые линии, соответствующие переходам $^2D - ^2S$. Вероятности переходов, соответствующие этим линиям, были определены В. К. Прокофьевым. Хотя эти вероятности оказались в 10^6 раз меньше вероятностей

*) Вероятность перехода есть обратная величина времени жизни $A_{mn} = 1/\tau_{mn}$ (см. т. I, § 98), ввиду чего вероятность перехода измеряется в обратных секундах.

«разрешенных» переходов $^2P - ^2S$, тем не менее линии вполне доступны наблюдению.

Противоречие между осуществимостью подобных переходов с $\Delta l = \pm 2$ и правилом отбора $\Delta l = \pm 1$, однако, кажущееся. Не следует забывать, что правила отбора $\Delta l = \pm 1$ должно иметь место строго только для чисто дипольных переходов (см. § 65). Но вероятность перехода зависит от матричного элемента, который только в первом приближении соответствует излучению электрического диполя, так как дипольный момент является только первым членом ряда, представляющего вероятность перехода. Не менее важен и второй член, соответствующий излучению электрического квадрупольного (и магнитного диполя). Как мы видели в § 65, при обычных условиях вероятность перехода, соответствующая дипольному переходу, во много раз превосходит вероятность квадрупольного, а тем более — переходов, соответствующих более высоким мультипольностям. Если поэтому с одного и того же возбужденного уровня возможен как дипольный, так и квадрупольный переход, то линия, соответствующая дипольному переходу, будет во столько раз интенсивнее, что квадрупольную линию можно будет наблюдать только при особенно благоприятных условиях.

Из сказанного следует, что переходы с $\Delta l = \pm 2$ по существу не являются «запрещенными». Поскольку, однако, в большинстве случаев им соответствуют линии, во много раз менее интенсивные, чем «дипольные», название «правило отбора» для условия $\Delta l = \pm 1$ с практической точки зрения является оправданным, хотя не следует забывать, что переходы, не удовлетворяющие этому правилу отбора, являются запрещенными для *дипольного* излучения.

Если дипольный переход будет запрещен каким-нибудь правилом отбора (например, запретом интеркомбинаций), то атом будет длительно пребывать в возбужденном состоянии, нередко обладая большим избытком энергии. Средняя продолжительность жизни атома в таком возбужденном состоянии, равная обратной величине вероятности перехода, может достигать огромной длительности, порядка $10^{-3} - 1$ с, т. е. в $10^5 - 10^8$ раз большей нормальной продолжительности жизни для дипольного перехода. Подобные относительно устойчивые состояния называются *метастабильными*.

Примером метастабильного состояния может служить состояние $1s2s^3S_1$ ортогелия (рис. 47). Энергия возбуждения этого состояния очень велика (19,77 эВ). Тем не менее переходы из него с излучением в обычных условиях не наблюдаются, так как переход к единственному нижележащему состоянию $1s^21S_0$ запрещен двумя правилами отбора: правилом $\Delta l = \pm 1$ (в данном случае $\Delta l = 0$) и запретом интеркомбинаций триплет — синглет.

Именно вследствие своей устойчивости состояние это является основным в системе ортогелия. Состояние $1s2s^1S_0$ у гелия также является метастабильным, так как его переход в нормальное состояние запрещен правилом отбора $\Delta l = \pm 1$.

В случае ртути переход $6^3P_0 - 6^1S_0$ запрещен правилом отбора для j (переходы $0 \rightarrow 0$ не осуществляются). Состояние 6^3P_0 поэтому является метастабильным. Этим объясняется целый ряд фактов, из которых мы приведем два следующих: 1) прибавление к смеси паров ртути и таллия постороннего газа (например, аргона или азота) ослабляет испускание резонансной линии ртути, но усиливает сенсibilизированную флуоресценцию таллия; 2) в опытах со ступенчатым возбуждением ртути прибавление к парам ртути азота при давлении в несколько миллиметров весьма значительно усиливает интенсивность видимых линий 5460,74 Å, 4358,34 Å и 4046,56 Å. В первом случае возбужденные атомы ртути при соударении с атомами постороннего газа отдают небольшую часть своей энергии (около 0,2 эВ) и переходят в метастабильное состояние 6^3P_0 . Спонтанное возвращение из этого состояния на нормальный уровень 6^1S_0 невозможно, вследствие чего флуоресценция паров ртути ослабляется, но значительное увеличение продолжительности жизни в метастабильном состоянии повышает вероятность удара второго рода с атомами таллия, и яркость сенсibilизированной флуоресценции таллия возрастает. В опытах со ступенчатым возбуждением ртути в присутствии азота происходит аналогичное явление: при соударении возбужденного атома ртути с молекулой азота атом Hg передает 0,2 эВ молекуле N_2 , причем передаваемая энергия идет на повышение колебательной энергии атомов N относительно друг друга. Связанный с этим переход атомов Hg в метастабильное состояние 6^3P_0 ведет к увеличению вероятности поглощения фиолетовой линии 4046,56 Å вследствие большой продолжительности жизни метастабильного состояния. Этим и объясняется увеличение интенсивности видимых линий (см. диаграмму рис. 67).

Так как атомы в метастабильных состояниях обладают большим запасом энергии и существуют в течение длительных промежутков времени, то эти состояния играют важную роль в элементарных процессах газового разряда и при фотохимических реакциях.

§ 109. Запрещенные переходы

Выше мы видели, что переходы из метастабильных состояний, в частности квадрупольные переходы, не являются абсолютно «запрещенными», но характеризуются только малой вероятностью. Более того, оказывается, что при некоторых

условиях спектральные линии, происходящие от переходов с метастабильных состояний, могут достигать очень большой интенсивности и даже превосходить по интенсивности «разрешенные» переходы. В природе такие условия осуществляются в некоторых астрономических объектах. Так, например, долгое время оставалось непонятным происхождение зеленой линии $\lambda = 5577,3 \text{ \AA}$, наблюдаемой в полярных сияниях; не могли быть расшифрованы также линии испускания $5006,8 \text{ \AA}$ и $4958,9 \text{ \AA}$ в спектрах туманностей. Неудачи в отождествлении этих линий привели к тому, что были высказаны гипотезы о существовании особых «внеземных» элементов: «геокорония», дающего линию полярных сияний, и «небулия», светящегося в туманностях.

Однако развитие теоретической спектроскопии позволило путем детального анализа схем уровней энергии и переходов показать, что упомянутые и многие другие нерасшифрованные линии астрономических объектов принадлежат атомам и ионам таких вполне «земных» элементов, как кислород, азот и некоторые другие. Трудность же их отождествления была связана с тем, что эти линии, несмотря на их большую интенсивность, обусловлены как раз «запрещенными» переходами. Так, например, линия «геокорония» 5577 \AA оказалась принадлежащей нейтральному кислороду ($O I$) и происходящей от квадрупольного перехода $^1S - ^1D$; оба состояния, между которыми происходит переход, метастабильны, причем нижнее 1D имеет грандиозную длительность 100 с , а верхнее 1S — длительность $0,5 \text{ с}$. Линии «небулия» 5007 \AA и 4959 \AA оказались принадлежащими двукратно ионизованному кислороду ($O III$); обе они возникают при интеркомбинационных переходах $^1D_2 - ^3P_1$ и $^1D_2 - ^3P_2$, причем среднее время жизни состояния 1D_2 и здесь оказалось очень большим (42 с). После того как удалось полностью расшифровать происхождение этих линий и выяснить условия, способствующие их появлению, несмотря на малую вероятность перехода, большинство «астрономических» запрещенных линий (в частности, линии геокорония и небулия) было получено также и в лаборатории.

Чтобы понять причины появления «запрещенных» линий, выясним сначала условия, от которых зависит интенсивность спектральной линии. Интенсивность линии данной частоты есть не что иное, как произведение энергии фотона $h\nu$ на число фотонов этой частоты, испускаемых в единицу времени. Задача, таким образом, состоит, прежде всего, в учете факторов, от которых зависит число испускаемых фотонов. Легко видеть, что важнейшими из этих факторов являются число атомов N , возбуждаемых в единицу времени до уровня, являющегося исходным для испускания данной линии, и доля числа этих атомов, совершающих переход с испусканием этой линии. Первый из

факторов, именно число N , зависит от потенциала возбуждения верхнего состояния и физических условий, имеющих место в источнике.

Чтобы разобраться в причинах, влияющих на величину второго фактора, рассмотрим судьбу возбужденного атома. Он может совершить переход вниз с испусканием интересующей нас линии; вероятность этого перехода обозначим через A_1 . Возбужденный атом может, однако, совершить с того же верхнего уровня также и переходы вниз, ведущие к возникновению других линий; вероятности этих переходов обозначим через A_2, A_3, \dots . Далее возбужденный атом (особенно если он находится в метастабильном состоянии) за время возбужденного состояния может испытать соударение первого или второго рода. В обоих этих случаях он будет переведен в другие состояния: в случае соударения первого рода он будет переведен на более высокий уровень, в случае соударения второго рода он перейдет в более низкое состояние, отдав часть своей энергии без излучения. Вероятность атому испытать соударение того и другого рода и быть удаленным поэтому из своего первоначального возбужденного состояния обозначим через B . Наконец, атом может совершать вынужденные переходы вверх или вниз под действием поля излучения, в котором он находится; вероятность таких переходов обозначим через C .

Если учесть все указанные факторы, то интенсивность линии, очевидно, выразится так:

$$I = A_1 \hbar \omega \frac{N}{A_1 + A_2 + \dots + B + C} \quad (109.1)$$

Формула (109.1) показывает сразу, что если наряду с «запрещенным», например квадрупольным, переходом (вероятности A_1) с того же верхнего уровня возможен «разрешенный», т. е. дипольный, переход (вероятности A_2), то $I \approx 0$. Действительно, в конкретном случае квадрупольных и дипольных переходов A_2 больше A_1 в 10^6 раз, т. е. $\frac{A_1}{A_1 + A_2 + \dots} \approx 0$. Итак, необходимое условие для появления «запрещенной» линии состоит в том, что верхний уровень должен быть метастабильным, так что вероятности A_2, A_3, \dots должны быть по крайней мере того же порядка величины, что и A_1 , или меньше A_1 . Далее, чтобы вероятности B и C были достаточно малы, нужно, чтобы плотность вещества и плотность излучения в объекте, испускающем свет, были достаточно малы.

В природе подходящие для этого условия осуществляются в туманностях: плотность вещества в них оценивается обычно в 10^{-18} г/см³. Если допустить, что температура равна 10 000 К и что на каждый атом приходится по одному свободному электрону, то время между двумя соударениями оказывается

порядка *десяти минут*, в то время как промежуток между двумя соударениями в газе при нормальных условиях — порядка 10^{-10} с. Плотность излучения в туманностях также мала: даже в наиболее плотных планетарных туманностях излучение составляет 10^{-6} — 10^{-8} излучения поверхности Солнца.

Если все указанные условия соблюдены, т. е. если верхнее состояние метастабильно, а вероятности B и C пренебрежимо малы, то практически все атомы, достигающие данного метастабильного состояния, будут пребывать в нем без возмущений до тех пор, пока они не совершат «запрещенный переход». Интенсивность «запрещенных» линий при этом будет очень велика. В самом деле, из формулы (109.1) прямо следует, что если из метастабильного состояния возможен только один переход ($A_1 \neq 0$, $A_2 = A_3 = \dots = 0$), то $I = N\hbar\omega$ и вообще не будет зависеть от вероятности перехода; если же возможно несколько (разумеется, «запрещенных») переходов, то полная интенсивность $N\hbar\omega$ распределится между немногими членами одинакового порядка величины.

До сих пор мы оставляли без внимания N — число атомов, достигающих данного метастабильного состояния. Обсуждение условий свечения туманностей показывает, что эти условия благоприятствуют возбуждению атомов именно до низких метастабильных состояний. Рассмотрим эти условия.

Очевидно, что при указанной выше ничтожной плотности вещества (10^{-18} г/см³) туманности не могут содержать внутри себя источник свечения, но должны возбуждаться извне. Источником может быть какая-нибудь близкая звезда. Оказывается, что туманности, расположенные вблизи звезд холоднее типа В I, имеют спектр поглощения, совпадающий со спектром близкой звезды. Это показывает, что свечение в таких случаях является результатом отражения и рассеяния веществом туманности света звезды. Туманности же, расположенные вблизи звезд горячее типа В I, испускают эмиссионный спектр. Звезды, связанные с такими туманностями, испускают при этом большое количество энергии в крайнем ультрафиолете. Отсюда — следующий возможный механизм свечения туманностей. Поглощение крайнего ультрафиолета, поскольку он лежит за пределами границ серий даже таких атомов, как Н и He, влечет за собой фотоионизацию атомов. При обратном процессе рекомбинации освобожденного электрона с ионом будет испускаться весь спектр данного атома.

Подобный прямой механизм, однако, не играет главной роли в свечении туманностей. Это следует из того, что, кроме линий водорода и гелия, в спектрах туманностей не встречается ярких линий, происхождение которых можно было бы приписать этому простому механизму. Большую роль играет механизм косвен-

ного возбуждения атомов. Этот механизм состоит в том, что освобожденные в процессе фотоионизации электроны создают свечение не путем рекомбинации с ионами, но в результате соударений первого рода с атомами и ионами возбуждают последние до уровней, соответствующих запасу кинетической энергии этих электронов. Далее, рассмотрение распределения энергии между фотоэлектронами показывает, что большинство из них должно обладать энергией, меньшей 10 эВ. Таким образом, большая часть энергии ультрафиолетового света звезд, поглощаемого туманностями, должна превращаться в кинетическую энергию электронов, меньшую 10 эВ. Эти электроны будут поэтому возбуждать атомы до уровней, также лежащих ниже 10 эВ. Этому требованию как раз удовлетворяют метастабильные уровни атомов и ионов таких распространенных во Вселенной элементов, как кислород. Так, например, в случае ионов $O\text{ III}$ энергии возбуждения метастабильных состояний 1D и 1S равны соответственно 2,5 и 5,3 эВ, тогда как низший потенциал возбуждения до состояния, с которого возможны разрешенные переходы, равен 36 эВ. Аналогичные условия имеют место также и в случае атомов $O\text{ I}$, $N\text{ I}$ и др. Отсюда видно, что возбуждение будет происходить с наибольшей вероятностью именно до низких метастабильных уровней, ввиду чего числа N будут велики. Тем самым вполне объясняется большая интенсивность запрещенных линий в туманностях и новых звездах и малая интенсивность разрешенных линий.

§ 110. Квантовая теория простейших молекул

До сих пор наше изложение было, естественно, посвящено главному предмету книги — основам квантовой механики и ее применению к объяснению строения атомов. Известно, однако, что за этими границами существует огромное количество проблем, на которые смогла дать ответ только квантовая теория. Сюда относятся проблемы химии, физики твердого тела, физики атомного ядра. Чтобы дать в этом заключительном параграфе только один пример решения при помощи квантовой механики, казалось бы, самой простой проблемы, однако же не поддававшейся решению на основе классической физики, рассмотрим возникновения химической связи, удерживающей атомы в простейших молекулах.

Напомним прежде всего, что в отношении природы химической связи различают два типа молекул. Одна — характеризуется тем, что при растворении в полярных растворителях (например, в воде) эти молекулы распадаются на образующие их ионы. Такие молекулы называются ионными или гетерополярными. Простейшим примером может служить молекула NaCl .

В грубых чертах схема образования этой молекулы состоит в следующем: в атоме Na имеется один слабо связанный валентный электрон, в атоме Cl не хватает одного электрона для образования устойчивой электронной оболочки аргона. При сближении обоих атомов электрон Na захватывается атомом Cl, и образующиеся ионы Na^+ и Cl^- удерживаются кулоновскими электростатическими силами, если расстояние между атомами достаточно мало. Простой расчет подтверждает эту схему. Энергия ионизации Na равна 5,14 эВ, сродство к электрону Cl равно 3,8 эВ. Для образования ионов Na^+ и Cl^- требуется, таким образом, энергия $5,14 - 3,65 \approx 1,5$ эВ. Эта недостающая энергия берется за счет кулоновского взаимодействия. Она равна в данном случае $-e^2/r = -1,5$ эВ, или, если перейти к абсолютным единицам,

$$1,5e \cdot \frac{1}{300} = \frac{e^2}{r},$$

откуда $r \approx 10$ Å. Следовательно, переход электрона от Na к Cl возможен тогда, когда расстояние между атомами равно или меньше 10 Å. В действительности размеры молекулы NaCl, находящейся в равновесии, значительно меньше 10 Å. По точным измерениям, сделанным независимым методом (электронографический анализ), они составляют 2,5 Å. Пользуясь тем же методом подсчета, найдем, что при таком расстоянии кулоновская энергия равна 4,5 эВ, в то время как экспериментально измеренная энергия диссоциации молекулы NaCl равна 5,3 эВ, т. е. она всего на 15 % отличается от величины, полученной в результате грубого подсчета *).

Другой основной тип молекул — молекулы гомеополярные, или ковалентные. Простейшим примером может служить молекула водорода H_2 . Она состоит из двух одинаковых атомов (откуда название гомеополярная («гомео» по-гречески — подобный)) и на противоположно заряженные атомы не распадается: опыт показывает, что молекула H_2 вообще не имеет дипольного момента. Происхождение гомеополярной химической связи долгое время было большой загадкой. На примере молекулы H_2 мы покажем, как эта загадка была разрешена квантовой механикой.

С самого начала мы сделаем одну важную оговорку. Она состоит в том, что хотя связь в молекуле H_2 обусловлена элек-

*) Вопросы, относящиеся к природе химической связи, хорошо рассмотрены в книгах: Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. 2-е изд. — М.: Физматгиз, 1959; Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул/Пер. с англ. — М.: Мир, 1972. На более популярном уровне эти вопросы изложены в книгах: Ферми Э. Молекулы и кристаллы/Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1947; Волькенштейн М. В. Молекулы и их строение. — М.—Л.: АН СССР, 1955.

тронами, полная система состоит из четырех частиц, т. е. из двух протонов, и двух электронов. Однако уже интуитивно мы чувствуем, что, поскольку масса протона почти в 2000 раз больше массы электрона, движения протонов относительно центра инерции значительно медленнее движения электронов. Поэтому мы можем рассматривать протоны как неподвижные и исследовать движение одних электронов. Такое приближение называется адиабатическим; оно детально исследовано М. Борном и Р. Оппенгеймером, и мы на относящихся сюда вопросах дольше останавливаться не будем.

Пусть имеется система частиц, состоящая из Q ядер и N электронов. Обозначим массы, заряды и координаты частиц следующим образом:

Частица	Масса	Заряд	Координаты
Ядро a	M_a	$Z_a e$	$R_a(X_a, Y_a, Z_a)$ $a = 1, 2, \dots, Q$
Электрон k	m	$-e$	$r_k(x_k, y_k, z_k)$, $k = 1, 2, \dots, N$

Уравнение Шредингера в этих обозначениях имеет вид

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^Q \frac{\Delta_a}{M_a} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^N \Delta_k + V \right\} \psi = E \psi, \quad (110.1)$$

$$V = \sum_{i < k} \frac{e^2}{|r_i - r_k|} - \sum_{k, a} \frac{Z_a e^2}{|r_k - R_a|} + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{a, b}}.$$

Примем теперь во внимание, что, согласно уже упоминавшейся теории Борна и Оппенгеймера, мы можем изучать движение электронов, пренебрегая движением ядер и рассматривая координаты последних как параметры. В соответствии с этим мы имеем право в уравнении (110.1) зачеркнуть член, описывающий кинетическую энергию ядер. Уравнение (110.1) тогда примет вид

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \Delta_k + V \right\} \psi_e = E(R) \psi_e. \quad (110.2)$$

Собственные значения этого уравнения называются «электронной энергией»; они являются функцией межъядерного расстояния R :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \Delta_k + \sum_{i < k} \frac{e^2}{|r_i - r_k|} - \sum_{k, a} \frac{Z_a e^2}{|r_k - R_a|} - \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{a, b}} \right\} \psi = E(R) \psi. \quad (110.3)$$

Обратимся теперь от этого общего для случая ковалентной связи уравнения Шредингера специально к квантовомеханической теории молекулы водорода H_2 . Эта теория была разработана и опубликована в 1927 г. В. Гайтлером и Ф. Лондоном*). Качественная сторона объяснения не вызывает сомнений. Количественное согласие имеет место в пределах 10 %. В последующих многочисленных работах задача решалась при помощи разнообразных улучшенных математических методов. Для наших целей изложение простой теории Гайтлера — Лондона вполне достаточно.

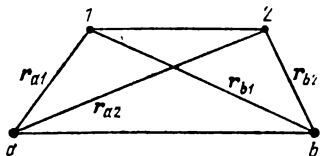


Рис. 85.

В своей теории Гайтлер и Лондон пользовались методом возмущений.

Рассмотрим волновую функцию и гамильтониан молекулы водорода.

Предположим, что два атома водорода a и b (рис. 85) находятся на большом расстоянии друг от друга. С классической точки зрения для расчета такой системы достаточно учесть, что каждый из электронов этих атомов связан со «своим» протоном: электрон 1, положение которого характеризуется радиусом-вектором r_1 , связан с ядром a , а электрон 2 (радиус-вектор r_2) — с ядром b . Волновая функция такой системы может быть представлена произведением

$$\psi_1(r_1, r_2) = \psi_a(r_1) \psi_b(r_2). \quad (110.4)$$

Волновые функции электронов известны: это функции 1s нормального состояния атома водорода:

$$\begin{aligned} \psi_a(r) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_a/a_0}, \\ \psi_b(r) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_b/a_0}, \end{aligned} \quad (110.5)$$

причем

$$r_a = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|, \quad r_b = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (110.6)$$

В формуле (110.5) $\sqrt{1/\pi a_0^3}$ — нормирующий множитель:

$$\int \psi_a(r)^2 d\tau = \int \psi_b(r)^2 d\tau = 1.$$

*) Превосходное популярное изложение теории Гайтлера — Лондона дано в книге: Гайтлер В. Элементарная квантовая механика/Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1948. Очень детальное изложение квантовой химии, предназначенное для лиц, имеющих слабую подготовку в математике и в атомной физике, дано в книге: Козман У. Введение в квантовую химию/Пер. с англ. — М.: Мир, 1960.

Мы предположили, что электрон 1 относится к атому a , а электрон 2 — к атому b . Поскольку, однако, электроны неразличимы, мы можем представить себе, что они могут быть переставлены один на место другого *без изменения общей энергии молекулы*. Это значит, что электрон 1 может относиться к протону b , а электрон 2 — к протону a . Волновая функция системы будет теперь

$$\psi_2(r_1, r_2) = \psi_b(r_1) \psi_a(r_2). \quad (110.7)$$

Функции $\psi_1(r_1, r_2)$ и $\psi_2(r_1, r_2)$ являются электронными функциями молекулы водорода в нулевом приближении. Мы должны, следовательно, рассматривать *оба случая* (110.6) и (110.7), а поскольку энергия в обоих случаях *из-за неразличимости электронов* остается одной и той же, перед нами случай двукратного обменного вырождения. Путь решения задачи аналогичен решению задачи об атоме гелия с одной существенной оговоркой, как увидим ниже, в данном случае играющей решающую роль. В случае гелия мы имеем *одно* ядро с зарядом $+2e$, около которого обращаются два электрона; в случае молекулы водорода мы имеем *два* ядра с общим зарядом также $2e$ и два электрона. В последнем случае волновые функции электрона 1 [$\psi_a(r_1)$ и $\psi_b(r_1)$] и электрона 2 [$\psi_b(r_2)$ и $\psi_a(r_2)$] *неортогональны*, так как волновые функции ψ_a и ψ_b одного и того же электрона соответствуют случаям, когда этот электрон «принадлежит» разным ядрам, а не одному, как у гелия. Интеграл

$$S = \int \psi_a(r) \psi_b(r) d\tau, \quad (110.8)$$

называемый интегралом перекрывания, *не равен нулю*.

Полная волновая функция зависит как от координат, так и от спинов электронов, а поскольку спины и координаты между собой непосредственно не взаимодействуют, полная волновая функция равна произведению координатной и спиновой функций. Если поэтому полная волновая функция антисимметрична, как того требует принцип Паули, то либо координатная функция симметрична — тогда спиновая должна быть антисимметричной, либо наоборот, координатная функция антисимметрична — тогда спиновая должна быть симметричной. Ниже мы разберем оба эти случая, а сейчас заметим, забегая несколько вперед, что кривая зависимости энергии от расстояния имеет определенно выраженный минимум, что соответствует существованию устойчивой молекулы, при антисимметричной спиновой функции, т. е. спиновой функции, равной

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi^+(1) \chi^-(2) - \chi^-(1) \chi^+(2)]. \quad (110.9)$$

С этого случая мы и начнем наше рассмотрение.

Итак, мы предположим, что спины электронов антипараллельны (см. § 89). Координатная часть волновой функции должна быть, согласно сказанному, в этом случае симметричной относительно перестановки электронов. Этому требованию удовлетворяет функция

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]. \quad (110.10)$$

Нормирующий множитель C удовлетворяет условию

$$\begin{aligned} 1 &= C^2 \int \{\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)\}^2 d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= C^2 \left\{ \int \psi_a(\mathbf{r}_1)^2 d\tau_1 \int \psi_b(\mathbf{r}_2)^2 d\tau_2 + \int \psi_b(\mathbf{r}_1)^2 d\tau_1 \int \psi_a(\mathbf{r}_2)^2 d\tau_2 + \right. \\ &\quad \left. + 2 \int \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \int \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_2) d\tau_2 \right\} = \\ &= C^2 \left\{ 2 + 2 \int \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \int \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_2) d\tau_2 \right\} = C^2 \{2 + 2S^2\}, \end{aligned} \quad (110.11)$$

где

$$S = \int \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1) d\tau_1 = \int \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_2) d\tau_2.$$

Интегралы S не равны нулю вследствие неортогональности собственных функций и равны друг другу, так как при замене переменных интегрирования величина интеграла не меняется. Итак,

$$1 = 2C^2(1 + S^2),$$

так что

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}}, \quad (110.12)$$

т. е. только в предельном случае бесконечно большого расстояния между атомами $C = 1/\sqrt{2}$. При конечном расстоянии C выражается формулой (110.12); функция (110.10) является правильной функцией в нулевом приближении, когда не учитывается взаимодействие между двумя атомами водорода.

Гамильтониан*) нашей системы двух водородных атомов равен

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 + V, \quad (110.13)$$

где V — потенциальная энергия, которая выглядит так:

$$V = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}. \quad (110.14)$$

*) Во избежание смешения с химической формулой водородного атома H, мы будем обозначать в этом параграфе гамильтониан рукописным \mathcal{H} .

Положительные члены соответствуют отталкиванию одинаково заряженных электронов (e^2/r_{12}) и протонов (e^2/R). При этом уровень отсчета потенциальной энергии выбран так, что она обращается в нуль, когда все четыре частицы (два электрона и два протона) находятся на бесконечном расстоянии друг от друга. Далее $r_{a1} \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a|$ соответствует расстоянию между электроном 1 и протоном a , $r_{b2} \equiv |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b|$ — расстоянию между вторым электроном и протоном b , $R \equiv R_a - R_b$ — расстоянию между протонами.

В теории Гайтлера — Лондона энергия водородной молекулы в первом приближении вычисляется как среднее значение гамильтониана (110.13) в состоянии с функциями нулевого приближения (110.10)

$$E = \iint \psi \mathcal{H} \psi d\tau_1 d\tau_2 \quad (110.15)$$

Будем вычислять этот интеграл следующим образом. Подставляя во вторую функцию ψ ее явное выражение (110.10) с нормирующим множителем (110.12), получаем

$$E = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \iint \psi \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 + \\ + \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \iint \psi \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (110.16)$$

Легко видеть, что второй интеграл равен первому, так как они различаются только переменными интегрирования. Заменяя теперь в (110.16) первую функцию ψ ее явным выражением (110.10) с тем же нормирующим множителем (110.12), получаем

$$E = \frac{1}{1+S^2} \iint \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 + \\ + \frac{1}{1+S^2} \iint \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (110.17)$$

Оператор $\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, принимая во внимание выражения (110.13) и (110.14), можно представить в явном виде следующим образом:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a1}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) + U, \quad (110.18)$$

$$U = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{R}. \quad (110.19)$$

Если теперь учесть, что первая и вторая скобки в формуле (110.18) представляют собой левые части уравнения Шредингера для свободного электрона — первая, когда он отнесен к

протону a , а вторая — когда он отнесен к протону b , то можно написать

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a1}}\right)\psi_a(\mathbf{r}_1) = E_0\psi_a(\mathbf{r}_1), \quad (110.20)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b2}}\right)\psi_b(\mathbf{r}_2) = E_0\psi_b(\mathbf{r}_2). \quad (110.21)$$

Здесь E_0 , очевидно, энергия электрона в нормальном состоянии атома водорода, т. е. 13,6 эВ. Формулы (110.20) и (110.21) показывают, что когда атомы водорода находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга, энергия системы просто равна $2E_0$.

Рассмотрим теперь случай, когда атомы расположены на конечном расстоянии друг от друга. В этом случае потенциальная энергия U отлична от нуля.

Чтобы выполнить вычисление энергии (110.15) в этом случае, введем два интеграла

$$J = \iint \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)U\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)d\tau_1d\tau_2 = \\ = \iint \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)U\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)d\tau_1d\tau_2, \quad (110.22)$$

$$K = \iint \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)U\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)d\tau_1d\tau_2. \quad (110.23)$$

Рассмотрим эти интегралы. Заметим прежде всего, что вследствие структуры оператора U [формула (110.19)] в нем учитывается взаимодействие электронов между собой (расстояние (r_{12})), взаимодействие протонов между собой (расстояние R) и, наконец, взаимодействие электронов с протонами (расстояния r_{b1} и r_{a2}).

Интеграл J есть не что иное, как среднее значение энергии электростатического кулоновского взаимодействия между электронами, между протонами, а также электронов, в нулевом приближении находящихся в состояниях ψ_a и ψ_b , с протонами b и a соответственно (взаимодействие электрона с «чужим» протоном). Причем учтены оба случая: электрон 1 в невозмущенном состоянии принадлежит протону a , а электрон 2 — протону b и наоборот: при удаленных друг от друга атомах с протоном a связан электрон 2, а с протоном b — электрон 1. Этот интеграл аналогичен соответственно усредненной энергии электростатического взаимодействия в задаче об атоме гелия (§ 88). Интеграл J можно назвать кулоновским.

Интерпретация интеграла K сложнее. Его можно рассматривать как среднюю энергию кулоновского взаимодействия, когда электрон 1 одновременно отчасти связан с ядром a , отчасти с

ядром b ; вследствие тождественности электронов то же относится к электрону 2, соответственно связанному отчасти с ядром b , отчасти с ядром a . Электроны как бы меняются местами (см. § 88), ввиду чего интеграл K называется обменным. Очевидно, интегралы J и K являются функциями расстояний между протонами.

С учетом соотношений (110.20), (110.21), (110.22) и (110.23) выражение (110.17) для электронной энергии молекулы водорода можно переписать в виде

$$E(R) = 2E_0 + \frac{J+K}{1+S^2}. \quad (110.24)$$

Кривая зависимости электронной энергии молекулы H_2 от расстояния между протонами, вычисленная по формуле (110.24), имеет минимум (рис. 86) при определенном расстоянии между ядрами R_0 . По мере сближения атомов полная электронная энергия сначала уменьшается по сравнению с суммарной электронной энергией невзаимодействующих атомов, а затем начинает резко возрастать. Это означает, что в рассматриваемом случае образуется устойчивая система из двух связанных атомов водорода — молекула H_2 .

На экспериментальной проверке результата мы остановимся позднее, а пока обратимся ко второму из двух упомянутых случаев, а именно к случаю симметричной спиновой функции и соответственно антисимметричной координатной. Предположим, следовательно, что спины электронов параллельны, т. е. суммарный спин молекулы равен единице. Этому случаю соответствует три спиновых функции (см. § 89)

$$\begin{aligned} &\chi^+(1)\chi^+(2), \\ &\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi^+(1)\chi^-(2) + \chi^-(1)\chi^+(2)], \\ &\chi^-(1)\chi^-(2). \end{aligned}$$

Таким образом, описываемое состояние молекулы должно быть триплетным. Собственная функция, соответствующая формуле (110.10) с нормирующим множителем, соответствующим (110.12), такова:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{1-S^2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)]. \quad (110.25)$$

Энергия, вычисленная при помощи этой формулы, равна

$$E(R) = 2E_0 + \frac{J-K}{1-S^2}. \quad (110.26)$$

Значения величин, входящих в эту формулу, те же, что и в формуле (110.24).

Кривая для зависимости энергии от расстояния, соответствующая формуле (110.26), не имеет минимума. Это значит, что молекула водорода в триплетном состоянии неустойчива, т. е. молекула, переходящая в него, распадается, причем атомы водорода разлетаются с соответствующей кинетической энергией.

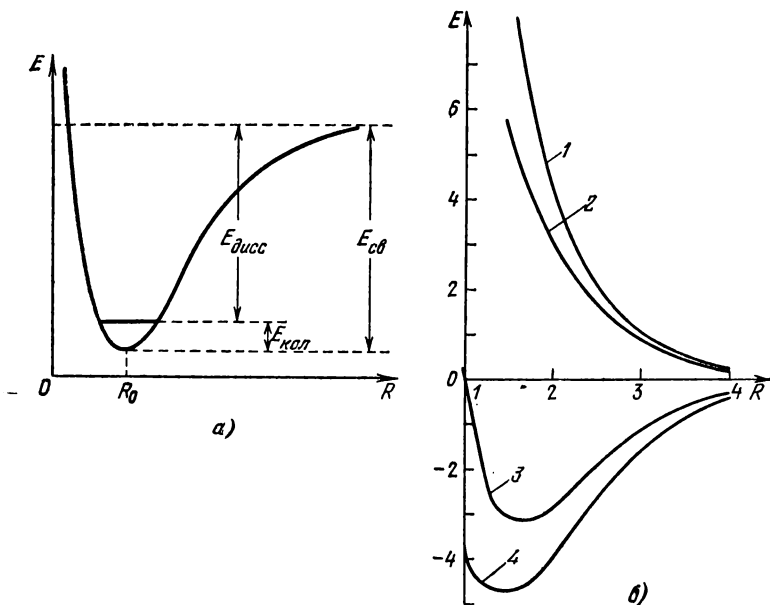


Рис. 86. а) Кривая, построенная по формуле Морзе. б) 1 и 3 — кривые соответственно для триплетного и синглетного состояний, построенные по формулам Гейтлера — Лондона; 2 и 4 — те же кривые, построенные по формуле Морзе.

Обратимся теперь к экспериментальной проверке теории Гейтлера и Лондона. С этой целью удобно воспользоваться так называемой формулой Морзе. Морзе показал, что если электронную потенциальную энергию выразить формулой

$$U(R - R_e) = D_e [1 - e^{-\beta(R - R_e)}]^2, \quad (110.27)$$

где D_e — теплота диссоциации, отсчитанная от минимума энергии, и β — некоторая константа (зависящая, между прочим, от ω — частоты колебания ядер), то уравнение Шредингера для колебательных уровней будет иметь строгое решение*). На рис. 86, а изображена потенциальная кривая, построенная по

*) Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул/Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949. Формула Морзе была найдена эмпирическим путем, но она с успехом применяется для построения потенциальных кривых.

формуле Морзе. Энергия, отложенная по оси ординат, выражена в см^{-1} , причем в атомных единицах $1 \text{ см}^{-1} = 1,2397 \text{ эВ}$. На рис. 86, б показаны для сравнения теоретические кривые, построенные по формуле Морзе для триплетного и синглетного состояний, и кривые, построенные по формулам теории Гайтлера — Лондона. Видно, что имеется полуколичественное совпадение, свидетельствующее о правильности основ теории Гайтлера — Лондона ($\Gamma - \text{Л}$), но нуждающееся в уточнении. В частности, для энергии связи по эмпирическим данным получается 4,74 эВ, по теории $\Gamma - \text{Л}$ 3,17 эВ; для R_0 по эмпирическим данным 0,7417 Å, по $\Gamma - \text{Л}$ 0,88 Å; постоянная β формулы Морзе по расчету равна 1,843 Å, частота ω по формуле Морзе 4395 см^{-1} , по теории $\Gamma - \text{Л}$ $\omega = 4400 \text{ см}^{-1}$. Уточнению расчетов молекулы H_2 более совершенными методами, нежели простая теория возмущений, посвящена огромная литература. Для ознакомления с этим развитием теории химической связи следует рекомендовать интересующимся специальные монографии по квантовой химии. Заметим в заключение, что теория Гайтлера — Лондона не ограничивается объяснением природы химической связи — энергии и радиуса молекулы в нормальном состоянии, но дает ответ и на вопрос о происхождении других свойств молекул, например поразительного свойства насыщения, т. е. ответ на вопрос: почему два атома водорода, соединяясь, дают устойчивую молекулу, но третий атом уже не может присоединиться к ней. В случае молекул более сложных, нежели двухатомные, современная квантовая теория дает разумные качественные, а иногда и полуколичественные ответы. Примерами могут служить: объяснение того факта, что в молекуле метана CH_4 атомы водорода расположены по вершинам тетраэдра, а, например, не по вершинам квадрата; расчет важнейших в теоретическом и практическом отношениях характеристик молекул ароматических углеводородов (бензол и ряд полициклических и гетероциклических углеводородов) и многие другие. Многочисленные увлекательные и важные проблемы квантовой химии изложены в богатой, имеющейся на русском языке монографической и учебной литературе, к которой мы и отсылаем интересующихся читателей.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. НЕКОТОРЫЕ ПОЛЕЗНЫЕ ИНТЕГРАЛЫ

1. Интегралы типа

$$I_{2k} = \int_0^{\infty} x^{2k} e^{-\alpha x^2} dx$$

для любого целого k легко вычисляются дифференцированием по параметру. Действительно, интеграл I_0 известен:

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Последовательно дифференцируя по параметру α , получаем

$$-\frac{dI_0}{d\alpha} = \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = I_2,$$

$$-\frac{dI_2}{d\alpha} = \int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}} = I_4,$$

.....

$$I_{2k} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2k-1)}{2^{k+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2k+1}}}. \quad (\text{I. 1})$$

2. Интеграл

$$I_k = \int_0^{\infty} x^k e^{-\alpha x} dx$$

также легко вычисляется дифференцированием по параметру. Непосредственное вычисление дает прежде всего

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha}.$$

Далее, дифференцированием по параметру α получаем

$$\begin{aligned} -\frac{dI_0}{d\alpha} &= \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha^2} = I_1, \\ -\frac{dI_1}{d\alpha} &= \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x} dx = \frac{1 \cdot 2}{\alpha^3} = I_2, \\ -\frac{dI_2}{d\alpha} &= \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x} dx = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{\alpha^4} = I_3, \\ &\dots \dots \dots \\ I_k &= \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots k}{\alpha^{k+1}} \equiv \frac{k!}{\alpha^{k+1}}. \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

II. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ ЗАРЯДОВ

При решении задачи о нормальном состоянии атома гелия (§ 86) нам встретился шестикратный интеграл, который в сокращенном виде можно записать так:

$$I = \iint \frac{e^{-\rho_1} e^{-\rho_2}}{\rho_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (\text{II. 1})$$

где

$$d\tau_1 = \rho_1^2 d\rho_1 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1, \quad d\tau_2 = \rho_2^2 d\rho_2 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2.$$

Для вычисления (II. 1) заметим, что к такому же интегралу сводится вычисление энергии взаимодействия двух сферически симметричных зарядов с плотностями $e^{-\rho_1}$ и $e^{-\rho_2}$. Чтобы иметь при вычислении интеграла наглядную картину, мы будем решать именно эту последнюю задачу.

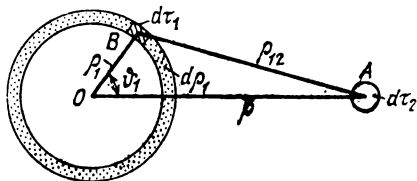


Рис. 87.

Путь решения будет такой: сначала найдем выражение потенциала, создаваемого первым зарядом, для чего выполним интегрирование по $d\tau_1$, а затем найдем энергию второго заряда в поле первого, что и даст нам интеграл (II. 1).

Итак, начнем с вычисления потенциала первого заряда и прежде всего проинтегрируем по углам ϑ_1 и φ_1 , т. е. найдем интеграл

$$e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{\pi} \frac{\sin \vartheta_1 d\vartheta_1}{\rho_{12}}. \quad (\text{II. 2})$$

Мы получим при этом выражение потенциала, создаваемого сферическим слоем первого заряда с радиусами ρ_1 и $\rho_1 + d\rho_1$ в точке A , где помещается элемент второго заряда $e^{-\rho_2} d\tau_2$, стоящий на расстоянии ρ от центра симметрии O первого заряда (рис. 87).

Расстояние ρ_{12} зависит от θ_1 и, как видно из рисунка, равно

$$\rho_{12} = \sqrt{\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1 \cos \theta_1}.$$

Итак,

$$e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^\pi \frac{\sin \theta_1 d\theta_1}{\rho_{12}} = 2\pi e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 \int_0^\pi \frac{\sin \theta_1 d\theta_1}{\sqrt{\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1 \cos \theta_1}}.$$

Для вычисления оставшегося интеграла по θ делаем подстановку:

$$\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1 \cos \theta_1 = z^2,$$

$$\sin \theta_1 d\theta_1 = \frac{1}{\rho\rho_1} z dz.$$

Теперь интеграл вычисляется легко:

$$\int_0^\pi \frac{\sin \theta_1 d\theta_1}{\sqrt{\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1 \cos \theta_1}} = \frac{1}{\rho\rho_1} (\sqrt{\rho^2 + \rho_1^2 + 2\rho\rho_1} - \sqrt{\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1}).$$

Второй корень следует брать так, чтобы он был положительным. Следовательно, получаем

$$a) \text{ при } \rho > \rho_1 \sqrt{\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1} = \rho - \rho_1,$$

$$b) \text{ при } \rho < \rho_1 \sqrt{\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1} = \rho_1 - \rho.$$

Поэтому

$$\int_0^\pi \frac{\sin \theta_1 d\theta_1}{\rho_{12}} = \begin{cases} 2/\rho & \text{в случае а),} \\ 2/\rho_1 & \text{в случае б)} \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

и соответственно

$$2\pi e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 \int_0^\pi \frac{\sin \theta_1 d\theta_1}{\rho_{12}} = 4\pi \frac{e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1}{\rho} \quad [\text{в случае а)}],$$

$$2\pi e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 \int_0^\pi \frac{\sin \theta_1 d\theta_1}{\rho_{12}} = 4\pi e^{-\rho_1} \rho_1 d\rho_1 \quad [\text{в случае б)}].$$

При интегрировании по ρ , очевидно, следует принимать во внимание оба эти случая. Выполним это последнее интегрирование:

$$V(\rho) = \int_0^{\infty} \frac{e^{-\rho_1} d\tau_1}{\rho_{12}} = 4\pi \int_0^{\infty} \frac{e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1}{\rho} + 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\rho_1} \rho_1 d\rho_1.$$

Оба интеграла легко вычисляются интегрированием по частям. В результате находим

$$V(\rho) = \frac{4\pi}{\rho} [2 - e^{-\rho}(\rho + 2)]. \quad (\text{II. 4})$$

Искомый интеграл (II.1) теперь будет равен

$$\begin{aligned} I &= \int V(\rho_2) e^{-\rho_2} d\tau_2 = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} V(\rho_2) e^{-\rho_2} \rho_2^2 d\rho_2 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2 = \\ &= 4\pi \int_0^{\infty} \frac{4\pi}{\rho_2} e^{-\rho_2} [2 - e^{-\rho_2}(\rho_2 + 2)] \rho_2^2 d\rho_2 = 20\pi^2. \end{aligned} \quad (\text{II. 5})$$

III. ДИПОЛЬНОЕ И КВАДРУПОЛЬНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Для вычисления электромагнитного поля излучения необходимо знать потенциалы — скалярный φ и векторный \mathbf{A} . Напря-

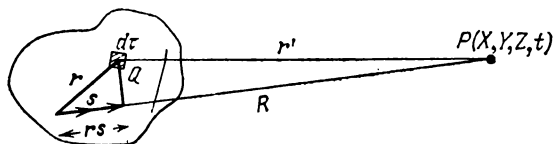


Рис. 88.

женности поля тогда вычисляются по формулам (см. т. I, § 62)

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}. \quad (\text{III. 1})$$

Потенциалы φ и \mathbf{A} , как известно*), равны

$$\varphi = \int \frac{\rho}{r'} d\tau, \quad \mathbf{A} = \frac{1}{c} \int \frac{\rho \mathbf{v}}{r'} d\tau, \quad (\text{III. 2})$$

где r' — расстояние от точки P (рис. 88) с координатами X, Y, Z в момент t до элемента объема Q с координатами x, y, z в запаздывающий момент

$$t' = t - \frac{r'}{c}.$$

*) См., например, Тамм И. Е. Основы теории электричества. 9-е изд. — М.: Наука, 1976.

Вместо плотности зарядов ρ и плотности токов $\rho\mathbf{v} = \mathbf{j}$ подставим их выражения в зависимости от времени, предполагая, что колебания происходят по гармоническому закону:

$$\rho = \rho_0 e^{-i\omega t'}, \quad \mathbf{j} = \mathbf{j}_0 e^{-i\omega t'}. \quad (\text{III. 3})$$

Пусть O — начало координат, выбранное внутри облака заряда. Расстояние от O до точки наблюдения P есть R ; расстояние от O до элемента объема Q пусть будет r , единичный вектор в направлении P пусть будет \mathbf{s} . Тогда, полагая, что $R \rightarrow \infty$, имеем

$$\mathbf{r}' = R - r\mathbf{s}, \quad (\text{III. 4})$$

и следовательно,

$$t' = t - \frac{r'}{c} = t - \frac{R}{c} + \frac{r\mathbf{s}}{c}. \quad (\text{III. 5})$$

Подставим (III. 3), (III. 4) и (III. 5) в (III. 2). При этом знаменатель $1/r'$ мы можем с достаточной точностью заменить через $1/R$, так как при разложении $1/r'$ по отрицательным степеням R

$$\frac{1}{r'} = \frac{1}{R} + \frac{\alpha}{R^2} + \frac{\beta}{R^3} + \dots$$

В случае $R \rightarrow \infty$ можно пренебречь всеми членами, кроме первого. Принимая во внимание далее, что вследствие (III. 5)

$$e^{-i\omega t'} = e^{i\omega \left(t - \frac{R}{c}\right)} e^{-i \frac{\omega}{c} r\mathbf{s}},$$

получаем

$$\Phi = \frac{e^{-i\omega \left(t - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \rho e^{-i \frac{\omega}{c} r\mathbf{s}} d\tau, \quad (\text{III. 6})$$

$$\mathbf{A} = \frac{e^{-i\omega \left(t - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \frac{1}{c} e^{-i \frac{\omega}{c} r\mathbf{s}} d\tau. \quad (\text{III. 7})$$

Отметим теперь, что запаздывание обусловлено в (III. 5) членом $\frac{r\mathbf{s}}{c}$ и соответственно в (III. 6) и (III. 7) — экспоненциальным

множителем $e^{-i \frac{\omega}{c} r\mathbf{s}} = e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} r\mathbf{s}}$. Очевидно, что если

$$\frac{2\pi r}{\lambda} \ll 1, \quad (\text{III. 8})$$

то экспоненциальный множитель в (III. 6) и (III. 7) можно положить равным единице, и мы получаем

$$\Phi = \frac{e^{-i\omega \left(t - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \rho d\tau, \quad (\text{III. 6}')$$

$$\mathbf{A} = \frac{e^{-i\omega \left(t - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \frac{1}{c} d\tau. \quad (\text{III. 7}')$$

Это — потенциалы задачи об излучении электрического диполя (диполь Герца). Условие (III.8) осуществляется в случае излучения атомом в оптической части спектра. Действительно, размеры атома порядка 10^{-8} см, а длина волны, соответствующая оптической части спектра, порядка 10^{-5} см. Следовательно,

$$\frac{2\pi r}{\lambda} \sim 10^{-3},$$

т. е. условие (III.8) выполняется. Итак, в задаче об испускании света в оптической части спектра излучающий объект (атом) можно, вообще говоря, рассматривать как электрический диполь.

В общем случае, однако, r может оказаться сравнимым с λ , и потому экспоненциальный множитель запаздывания нельзя считать равным единице. Чтобы получить напряженности поля \mathcal{E} и \mathcal{H} из потенциалов (III.6) и (III.7), нужно дифференцировать потенциалы по координатам и по времени точки наблюдения $P(X, Y, Z, t)$. При дифференцировании по координатам экспоненциальный множитель

$$e^{-i \frac{\omega}{c} rs}$$

можно считать постоянным. В самом деле, составляющие единичного вектора \mathbf{s} суть $\frac{X}{R}$, $\frac{Y}{R}$, $\frac{Z}{R}$, так что

$$e^{-i \frac{\omega}{c} rs} = \exp\left(-i \frac{\omega}{c} \frac{xX + yY + zZ}{R}\right),$$

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}.$$

При дифференцировании показателя по X , Y , Z войдут степени R^{-1} , которыми можно пренебречь, так как $R \rightarrow \infty$. По той же причине при дифференцировании множителя перед интегралом знаменатель R можно считать постоянным. Итак, при вычислении \mathcal{E} и \mathcal{H} по формулам (III.1) следует дифференцировать только экспоненциальный множитель перед интегралом

$$e^{-i\omega\left(t - \frac{R}{c}\right)}.$$

В результате получается

$$\mathcal{E} = -i \frac{\omega}{c} \cdot \frac{e^{-i\omega\left(t - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \left(\rho \mathbf{s} - \frac{\mathbf{j}}{c}\right) e^{-i \frac{\omega}{c} rs} d\tau, \quad (\text{III. 9})$$

$$\mathcal{H} = -i \frac{\omega}{c} \cdot \frac{e^{-i\omega\left(t - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \frac{\mathbf{j}}{c} e^{-i \frac{\omega}{c} rs} d\tau. \quad (\text{III. 10})$$

Пользуясь этими формулами, можно показать, что \mathcal{E} и \mathcal{H} по абсолютной величине друг другу равны, между собой перпен-

дикулярны и перпендикулярны к единичному вектору направления волны \mathbf{s} . Вследствие равенства $|\mathbf{\mathcal{E}}| = |\mathbf{\mathcal{H}}|$ вектор Умова — Пойнтинга

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} [\mathbf{\mathcal{E}}\mathbf{\mathcal{H}}]$$

по величине пропорционален \mathcal{E}^2 , а потому при дальнейших рассуждениях нам достаточно будет рассматривать только \mathcal{E} .

Заметим теперь, что $\frac{\omega}{c} \mathbf{s} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s}$ есть не что иное, как волновой вектор \mathbf{k} , так что экспоненциальный множитель запаздывания под интегралом можно написать в виде

$$e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Зная напряженности поля (III. 9) и (III. 10), можно вычислить вектор Умова — Пойнтинга (см. т. I, § 64), а затем, интегрируя по углам, — полную интенсивность излучения. Однако таким путем нельзя себе составить представления о свойствах поля излучения. Чтобы это сделать, нужно разложить множитель запаздывания в $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ в степенной ряд

$$e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 - i\mathbf{k}\mathbf{r} + \frac{1}{2}(i\mathbf{k}\mathbf{r})^2 + \dots$$

В таком случае вектор-потенциал и напряженность представляются в виде рядов

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &= \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_3 + \dots, \\ \mathbf{\mathcal{E}} &= \mathbf{\mathcal{E}}_1 + \mathbf{\mathcal{E}}_2 + \mathbf{\mathcal{E}}_3 + \dots\end{aligned}$$

Полагая $\mathbf{A} = \mathbf{A}_1$, $\mathbf{\mathcal{E}} = \mathbf{\mathcal{E}}_1$ и отбрасывая последующие члены, мы получим дипольное излучение, так как первый член разложения вектора-потенциала соответствует рассмотренному с самого начала случаю $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sim 1$. Свойства второго члена \mathbf{A}_2 и соответственно $\mathbf{\mathcal{E}}_2$ значительно сложнее. Вычисления показывают, что этот член представляет собой тензор 2-го ранга, который можно разложить на симметричную и антисимметричную части. Симметричная часть представляет излучение электрического квадруполь, антисимметричная — излучение магнитного диполя*). Третий член \mathbf{A}_3 (соответственно $\mathbf{\mathcal{E}}_3$) представляет комплекс излучения, состоящий из электрического октуполь и магнитного квадруполь. Итак, последовательные члены соответствуют излучению электрических систем 2^1 (диполь), 2^2 (квадруполь), 2^3 (октуполь) и вообще 2^n -поль, или магнитных систем с показателем, на 1 меньшим. Так как последовательные члены ряда различаются множителем $i\mathbf{k}\mathbf{r}$, то интенсивности излучения

*) См. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. 4-е изд. — М.: Наука, 1973. (Прим. ред.)

последовательных мультиполей отличаются фактором $(kr)^2 = (2\pi r/\lambda)^2$. В случае излучения в оптической части $2\pi r/\lambda \sim 10^{-3}$; следовательно, интенсивность квадрупольного излучения должна быть примерно в 10^6 раз меньше интенсивности дипольного излучения.

Полярные диаграммы распределения интенсивности по направлениям для различных мультиполей существенно отличаются друг от друга. Так, например, интенсивность излучения электрического диполя имеет максимум при углах $\pi/2$ и $3\pi/2$ по отношению к направлению колебаний; интенсивность излучения квадрупольного излучения имеет максимум в направлениях $\pi/4$, $3\pi/4$, но в направлении $\pi/2$ его интенсивность равна нулю, и т. д.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авогадро постоянная 11
 Аксиомы квантовой механики 147
 и д., 157
 Алгебра векторов 111 и д.
 — линейных операторов в евклидо-
 вом пространстве 129 и д.
 — матриц 121 и д.
 Аналогия уравнения Гамильтона —
 Якоби и Шредингера 81

Базис n -мерного пространства 116
 — ортонормированный в евклидовом
 пространстве 119
 — —, условие полноты 131
 Бальмера формула 12
 Барнета опыт 279
 Барьер прямоугольный одномерный
 174—176
 Бора магнетон 264
 Бра-вектор 128
 Брэгга — Вульфа формула 22

Вектор аксиальный 105
 — обобщенный собственный оператор
 145
 — полярный 105
 — собственный оператора 134
 — спина 281
 Векторы, линейная независимость
 111, 115
 Вероятности плотность нахождения
 электрона в атоме 214
 Вероятность обнаружения частицы 45
 — — в центральном поле 208
 — перехода в единицу времени под
 действием излучения 246, 248, 251
 — спонтанного испускания 251
 — термического возбуждения 389
 Винт левый и правый, определение
 104
 Восприимчивость парамагнитная ато-
 ма 368
 Вуда опыты по ступенчатому возбу-
 ждению 387
 — — — определению времени жизни
 возбужденного состояния 398

Вырождение уровней энергии водоро-
 доподобного атома 223, 350—
 351
 — — — по полному моменту 300
 — — — проекции момента 223,
 268
 Вычисление вероятностей значений
 физических величин 62, 149

Гайтлера — Лондона теория молеку-
 лы водорода 418 и д.
 Гамильтониан атома гелия 327, 333
 — двух электронов в центральном
 поле 327
 — релятивистский 291
 — свободной частицы 182
 — системы двух частиц 315
 — спин-орбитального взаимодействия
 296
 — частицы в магнитном поле 265—
 266
 Гейзенберга уравнения 159
 Гейзенберговская картина 159

Де Бройля соотношение 20
 Дельта-функция, определение 140
 — —, свойства 141—142
 Динамическая переменная и ее опе-
 ратор 53, 148
 Дирака картина 159
 — уравнение 290

Закон сохранения момента импульса
 197
 — — проекции момента импульса
 197
 — — четности 107 и д.
 Законы сохранения в квантовой ме-
 ханике 101, 157
 — — — — и симметрия 98 и д.
 — — — классической механике 100
 Заряд электрона 11
 Значение собственное оператора 29,
 134, 144
 — — —, физический смысл 148
 Значения собственные момента им-
 пульса 199, 201
 — — эрмитова оператора 32, 135

- Импульса сохранение в кантовой механике** 103—104
Инверсии оператор 107
 — преобразование 107
Интеграл движения, определение 157
 — кулоновский 341
 — — для молекулы водорода 422
 — обменный 342
 — — для молекулы водорода 423
 — перекрывания 419
Интенсивность линии 405 и д.
- Картина взаимодействия** 159
 — гейзенберговская 159
 — шредингеровская 158
Квант действия 9
Квантование момента импульса 199, 201
 — ориентации вектора момента 205
 — пространственное, полярные диаграммы 207 и д.
Кет-вектор 128
Коммутационные соотношения для момента импульса 195
Корпускулярно-волновой дуализм 48
Кратность вырождения собственного значения 134
 — — энергетических уровней 223, 268, 300, 350—351
Кroneкера символ 119
Кюри постоянная 368
- Ланде множитель** 307
Лапласа уравнение 198
Лейпунского и Латышева опыт 390
Линия резонансная магния 360
 — — ртути 383—384
Лэмба и Ризерфорда опыт 301
- Магнетомеханическое отношение** 264
Математическое ожидание динамической переменной 58—59
 — — импульса 59
 — — координаты 58
Матрица вещественная 126
 — единичная 125
 — комплексно-сопряженная 126
 — нулевая 125
 — обратная 126
 — оператора 136
 — — в координатном представлении 165
 — — собственном представлении 161
 — — энергетическом представлении 171
 — — — *F*-представления 161
- Матрица, определение** 121
 — самосопряженная 126
 — симметричная 126
 — транспонированная 125
 — эрмитова 126
 —, эрмитово сопряженная 126
Метод ВКБ 185 и д.
Мозли закон 371, 374
Момент импульса орбитальный 192 и т. д.
 — магнитный объемного тока 263
 — — собственный электрона 272
 — — полный электрона в атоме 286 и д.
 — средний дипольный перехода 247
Морзе формула 424
- Независимость линейная векторов** 111, 115
 — — функций 38
Норма вектора 119
Нормирование векторов состояний 147
 — — — непрерывного спектра 146
 — волновых функций 35, 45
- Оже эффект** 403
Оператор в евклидовом пространстве, определение 129
 — Гамильтона (см. гамильтониан)
 — единичный 130
 — квадрата момента импульса 193
 — — — в сферических координатах 194
 — Лапласа 198
 — — в сферических координатах 198
 — Лежандра, 194
 — —, собственные значения и собственные функции 199
 — линейный 24, 130
 — момента импульса 192
 — — — в сферических координатах 193—195
 —, определение 23, 129
 —, перестановки 314
 — самосопряженный 32, 133
 — сопряженный 32, 132
Операторы антикоммутирующие 26
 — координаты и импульса 53, 153, 166, 168
 — основные квантовой механики 55
 —, суммирование 25, 131
 —, умножение 25, 132
 —, умножение на числа 25, 132
Ортогональность векторов 113, 119
 — волновых функций 35

- Ортогональность собственных век-
 торов эрмитова оператора 135
 Ортонормированный базис 119
 Ортосостояние гелия 348
- Парамагнетизм 367
 — редких земель 369
 Парасостояние гелия 348
 Паули гипотеза дублетности свойств
 электрона 271
 — матрицы 284
 — принцип 319 и д.
 Пашена и Бака эффект 310
 Переменные динамические 43, 52
 Переход от F -представления к G -
 представлению 163
 Планка постоянная 11
 — формула распределения энергии 10
 Плотность вероятности обнаружения
 частицы 44
 — радиальная водородоподобного
 атома 214
 — тока вероятности 85, 261—262
 — энергии электромагнитного поля
 250
 Поле магнитное орбитального движе-
 ния электрона 295
 Полнота системы функций 43
 —, условие 131, 136
 —, — в импульсном представлении
 168
 —, — координатном представле-
 нии 164
 —, — энергетическом представле-
 нии 171
 —, — F -представлении 160
 Поправка к энергии в теории возму-
 щений 332
 — релятивистская к термам атома
 290
 Постоянная тонкой структуры 294—
 295
 Правила отбора для излучения элек-
 трона в центральном поле 254
 — — — осциллятора 253
 — — — полного момента электрона
 289, 408
 — — по четности 260
 Правило запрета интеркомбинаций
 408
 — интервалов в триплетных спектрах
 364
 — Лапорта 261
 — отбора при переходах с участием
 двух электронов 409
- Правило смещения в сложных спек-
 трах 365
 — сумм 407
 — чередования мультиплетностей 365
 Приближение квазиклассическое 185
 и д.
 Принцип детального равновесия 390
 — суперпозиции 46 и д.
 Прозрачность барьера 191
 Произведение скалярное в линейном
 пространстве 118
 — — функций 35
 Пространство гильбертово 143
 — евклидово 117
 — линейное 114
 — сопряженное 127
 Пуассона скобки и законы сохране-
 ния 100
 — — квантовые 90
- Распределение вероятностей импуль-
 сов осциллятора 169—170
 Расщепление уровней в магнитном
 поле 268
 — — — — — сильным 310
 — — — — — слабым 305
 Ридберга постоянная 12
 Ритца комбинационный принцип 13
 Ряд изoeлектронный 370
- Связь гомеополярная 416
 — ионная 415
 — jj 362
 — ls 362
 Серия спектров щелочных металлов
 главная 234
 — — — — — побочная вторая (рез-
 кая) 238
 — — — — — побочная первая диф-
 фузная) 238
 — — — — — фундаментальная (Берг-
 мана) 238
 Символика Дирака 127
 — обозначений состояний атомов и
 ионов 370
 — — — водородоподобного атома
 223
 — — — с различными моментами
 импульса 202
 — — — — — разными n и l 351
 — — термов атома 288
 — — энергетических состояний элек-
 трона в атоме 292
 Симметрия геометрическая 99
 — динамическая 99
 — и законы сохранения 98 и д.

- Соотношения неопределенностей Гейзенберга 68, 152
 — — энергия — время 400
 Сопряжения правила 133
 Состояние системы 43
 Состояния атома метастабильные 407 и д.
 — стационарные 75, 86, 172
 Сохранение вероятности 76
 Спектр оператора 144
 — — дискретный 144
 — — непрерывный 145
 — уровней энергии в потенциальном ящике 180 и д.
 — энергетический водородоподобного атома 223
 — — осциллятора 156
 — — ротатора 204
 — — свободной частицы 183
 Спектрограф магнитный 380
 Спин электрона 270 и д.
 Среднее значение динамической переменной 58 и д., 149—150
 — — импульса осциллятора 63
 — — кинетической энергии осциллятора 64
 — — потенциальной энергии осциллятора 64
 — — — электрона в атоме водорода 216
 — — расстояния электрона от ядра водородоподобного атома 216, 228
 Средние времена жизни возбужденных состояний 397 и д.
 Структура периодов системы элементов идеальная 350
 — — — реальная 353
- Теория периодической системы элементов Д. И. Менделеева 349 и д.
 Терм атома водородоподобного 290
 — — щелочного металла 229
 Термы изоэлектронных ионов 370
 — сложных атомов 364
 — — в первом приближении 229
 — спектральные 13
 Точка спектра дискретного 144
 — — непрерывного 145
 Триплет гелиевый 326
 — простой Лоренца 269
 Тушение резонансной флуоресценции 393 и д.
- Удары второго рода 390
 — — —, резонанс 393
- Удары первого рода 390
 Умова — Пойнтинга вектор 432
 Уравнение Гамильтона — Якоби 77
 — непрерывности 84
 — релятивистское волновое 290
 — Шредингера временное 74, 158
 — — стационарное
- Уравнения Гейзенберга 159
 — канонические Гамильтона 91
 Уровни энергии атома водорода 225
 — — — гелия 325
 — — — лития 236
 — — — магния 359
 — — — натрия 237
 — — — ртути 385
 — — — цезия 239
 — — — щелочного металла 233
 — — рентгеновские 378
 Условия шивания функций 189
- Формула тонкой структуры 290, 299, 303
 Формулы главных серий спектров щелочных металлов 235
 — перехода от декартовых к сферическим координатам 192
 Фотон 13
 Фотозффекта уравнение Эйнштейна 16, 379
 Франка и Герца опыт 14
 — — Карно опыт 392
 Функции волновые водородоподобного атома 216, 226
 — — — в теории возмущений 332
 — собственные 29
 — — момента импульса 198, 201
 Функция волновая 43 и д.
 — —, нормировка 45
 — — осциллятора 169
 — — системы частиц антисимметричная 315, 321
 — — — — в одномерном ящике 318
 — — — — симметричная 315, 320
 — — состояния в импульсном представлении 168
 — — — — координатном представлении 164
 — — — — энергетическом представлении 171
 — — — — F -представлении 161
 — —, стандартные условия 29
 — — электрона со спином 322
 — Гамильтона 78
 — действия 78
 — радиальная водородоподобного атома 216, 220

- Функция собственная оператора 29, 56
 — угловая водородоподобного атома 219
 — укороченного действия 80
- Числа квантовые состояний водородоподобного атома 223, 350
 Число квантовое главное 223
 — — — эффективное 233
 — — — момента 199
 — — проекции момента 202
 Член обменный в энергии 342
- Ширина уровня энергии 401, 403
 Шредингера уравнение атома водородоподобного 212, 218
 — — — в магнитном поле 267
 — — — гелия 333
 — — — щелочного металла 231
 — — в обозначениях Дирака 158
 — — временное 74, 158
 — — в теории возмущений 242, 330
 — — двух электронов в центральном поле 327
 — — молекулы 417
- Шредингера уравнение осциллятора в импульсном представлении 169
 — — радиальное водородоподобного атома 220
 — — стационарное 72
- Эйнштейна и де Гааза опыт 278
 — уравнение фотоэффекта 16, 379
 Элемент матричный дипольного момента 247
 Энергия атома водорода 223
 — — — в основном состоянии 213
 — — гелия и гелиеподобных ионов 335
 — в теории возмущений 332
 — излучения 252
 — нормального состояния гелия 335
 — обменная 343
 — системы двух частиц в одномерном ящике 317
 — спин-орбитального взаимодействия 296
 — электрона релятивистская 291
 — электронная молекулы водорода 423
 Эренфеста теорема 96

Эдуард Владимирович Шпольский

АТОМНАЯ ФИЗИКА

Том второй

Основы квантовой механики
и строение электронной оболочки атома

Редактор Г. М. Карасева
Техн. редактор Л. В. Лихачева
Корректор Н. Д. Дорохова

ИБ № 12477

Сдано в набор 26.01.84. Подписано к печати 26.09.84. Т-18353,
Формат 60×90^{1/16}. Бумага книжно-журнальная. Литературная
гарнитура. Высокая печать. Условн. печ. л. 27,5. Условн. кр.-
отт. 27,5. Уч.-изд. л. 26,17. Тираж 21 500 экз. Заказ №1702.
Цена 1 р. 20 к.

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

Набрано и сматрицировано в Ленинградской типографии № 2,
головного предприятия ордена Трудового Красного Знамени
ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения
Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торгов-
ли, 198052, Ленинград, Л-62, Измайловский проспект, 29.
Отпечатано в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудо-
вого Красного Знамени Ленинградского объединения «Техни-
ческая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при
Государственном комитете СССР по делам издательств, поли-
графии и книжной торговли, 191126, Ленинград, Социалисти-
ческая ул., 14.

